



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus de São José do Rio Preto

Kelly Tafari Catelam

Estudo da cinética de secagem de pimenta malagueta (*Capsicum frutescens*) e influência da temperatura no teor de capsaicina

São José do Rio Preto
2016

Kelly Tafari Catelam

Estudo da cinética de secagem de pimenta malagueta (*Capsicum frutescens*) e influência da temperatura no teor de capsaicina

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Engenharia e Ciência de Alimentos, junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Orientador: Prof. Dr. Javier Telis Romero

São José do Rio Preto
2016

Catelam, Kelly Tafari.

Estudo da cinética de secagem de pimenta malagueta (*Capsicum frutescens*) e influência da temperatura no teor de capsaicina / Kelly Tafari Catelam. -- São José do Rio Preto, 2016

134 f. : il., tabs.

Orientador: Javier Telis Romero

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Tecnologia de alimentos. 2. Pimenta malagueta - Secagem. 3. Capsaicina. 4. Temperatura atmosférica. 5. Difusividade térmica. 6. Gibbs, Energia livre de. I. Telis-Romero, Javier. II. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. III. Título.

CDU – 633.843

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE
UNESP - Câmpus de São José do Rio Preto

Kelly Tafari Catelam

Estudo da cinética de secagem de pimenta malagueta (*Capsicum frutescens*) e influência da temperatura no teor de capsaicina

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Engenharia e Ciência de Alimentos, junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Javier Telis Romero
UNESP – São José do Rio Preto
Orientador

Prof^a. Dr^a. Ana Cristina de Souza
UFTM - Uberaba

Prof. Dr. Marcos Alexandre Polizelli
Centro Universitário da Fundação Educacional de Barretos – Barretos

Prof^a. Dr^a. Maria Aparecida Mauro
UNESP – São José do Rio Preto

Prof. Dr. José Francisco Lopes Filho
UNESP – São José do Rio Preto

São José do Rio Preto
01 de julho de 2016

RESUMO

De maneira geral, a diversidade e a pungência dos frutos de pimenta, seus atributos sensoriais, a composição química, as ações fisiológicas correlatas e o crescimento da aceitação e da preferência por várias populações, aumentaram o interesse na pesquisa científica relacionada com os diferentes aspectos desta cultura. Apesar de ser abundantemente encontrada em todo o país, há pouca informação científica sobre a pimenta malagueta. Neste estudo, determinou-se a cinética de secagem da pimenta malagueta (*Capsicum frutescens*) a 40, 50, 60 e 70°C por meio da secagem em secador de leito fixo por 5 horas, aplicando-se os modelos empíricos de Page, Henderson-Pabis e Lewis. Observou-se maior rapidez na queda de umidade (aumento da taxa de secagem) com o aumento da temperatura de secagem. Todas as taxas de secagem obtidas foram decrescentes, não sendo observado período de taxa constante de secagem, indicando, assim, que o principal mecanismo de migração da água do interior do produto para sua superfície é a difusão. O modelo que melhor se ajustou aos dados foi o de Page. Calculou-se o coeficiente de difusão da pimenta utilizando a solução analítica da segunda lei de Fick para geometria de cilindro finito, observando-se um aumento da difusividade com a temperatura. Avaliou-se o teor de capsaicina na pimenta *in natura* e após a secagem nas 4 temperaturas estudadas por cromatografia líquida de alta eficiência, observando-se que não houve diferença significativa entre os tratamentos quanto ao teor de capsaicina. Construíram-se as isotermas de adsorção a 40, 50, 60 e 70°C das pimentas desidratadas a 40, 50, 60 e 70°C em secador de leito fixo e verificou-se qual o melhor modelo matemático que se ajustava aos dados experimentais. A partir do melhor modelo (modelo de GAB), determinaram-se as propriedades termodinâmicas de sorção da água (calor isostérico de sorção, entropia diferencial e energia livre de Gibbs) da pimenta malagueta seca, através dos dados fornecidos das isotermas de adsorção deste material. Pelos resultados, tem-se que os

melhores modelos ajustados às isotermas foram os de GAB e Kaleemullah, sendo que o primeiro foi usado para o cálculo das propriedades termodinâmicas. O calor isostérico diminuiu com o aumento da umidade de equilíbrio, enquanto a variação de energia livre de Gibbs mostrou um incremento com o aumento da umidade de equilíbrio para todos os níveis de temperatura, estando todos os valores abaixo de zero. Observou-se uma queda da variação de entropia diferencial com o conteúdo de umidade de equilíbrio. Pela relação entalpia-entropia, notou-se um aumento da entalpia em função do incremento na entropia. A temperatura isocinética foi maior que a temperatura harmônica, mostrando que o processo é controlado pela entalpia.

Palavras-chave: Difusividade, HPLC, Isotermas, GAB, Calor líquido isostérico de sorção, entropia diferencial, energia livre de Gibbs.

ABSTRACT

*In general, the diversity and the pungency of chili peppers fruits, their sensory attributes, chemical composition, related physiological actions and the growing acceptance and preference for various populations, increased interest in scientific research related to the different aspects of this culture. Despite being abundantly found across the country, there is little scientific information about the malagueta chili pepper. In this study, the drying kinetics of malagueta chili peppers (*Capsicum frutescens*) were determined at 40, 50, 60 and 70°C in a fixed bed dryer, drying for 5 hours, by applying the empirical models of Page, Henderson-Pabis and Lewis. It was shown that the moisture content fell quicker (increase in the drying rate) the higher the drying temperature. All the drying rates obtained were decreasing, no constant drying rate being observed, indicating that the main mechanism for migration of the water from the interior to the surface of the product was diffusion. The Page model fitted the data best. The coefficient of diffusion of the peppers was calculated using the analytical solution of Fick's second law for a finite cylindrical geometry, observing an increase in diffusivity with temperature. The capsaicin content of the peppers was determined by high performance liquid chromatography in the in natura peppers and after drying by four temperatures evaluated, and no significant differences between the treatments were found. Isotherms were constructed for the adsorption of water at 40, 50, 60, and 70°C by chili peppers dehydrated at 40, 50, 60 and 70°C in a fixed-bed dryer, and to identify the best mathematical model for fitting the experimental data. The selected model was then used to determine the thermodynamic properties of water sorption for dry chili pepper (isosteric heat of sorption, differential entropy, and Gibbs free energy) using data obtained from the adsorption isotherms. The results showed that the best fits to the isotherms were obtained using the GAB and Kaleemullah models, and the former was used to calculate the thermodynamic properties. The isosteric heat of sorption decreased with increasing equilibrium moisture content, while*

Gibbs free energy increased at higher equilibrium moisture content, for all temperatures, with all values being below zero. The differential entropy decreased with the equilibrium moisture content. The enthalpy-entropy ratio showed that the enthalpy increased as a function of the increase in entropy. The isokinetic temperature was higher than the harmonic temperature, demonstrating that the process was controlled by the enthalpy.

Keywords: Diffusivity. HPLC. Isotherms. GAB. Net isosteric heat of sorption. Differential entropy. Gibbs free energy.

*Você encontrará o seu propósito
onde encontrar a sua felicidade (Taare Zameen Par)*

AGRADECIMENTOS

A DEUS, em primeiro lugar, pelo DOM da vida!

A Santa Rita e Nossa Senhora por todas as Graças alcançadas e por terem me dado força e mantido minha Fé nos momentos mais difíceis.

À minha família tão amada, em especial, pai, mãe, irmão, minha avó Maria Lúcia e minha tia Maria Helena, por toda ajuda e paciência, mesmo sem entenderem muito bem o porquê de tanto estudo. Desculpem por todos os momentos de stress, sei que sou difícil, mas amo todos vocês!

Ao meu namorado, Marcos, por todo amor e ajuda nestes meses finais do doutorado.

Ao prof. Javier pela paciência, ajuda e suporte durante estes anos.

À banca da defesa: Profa. Ana, Prof. Marcos, Prof. José Francisco e Profa. Maria Aparecida.

Ao departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos da UNESP.

À minha querida e super competente estagiária de Iniciação Científica/amiga, Marcinha Nakamura, por toda dedicação e auxílio nos experimentos após minha mudança para Matão.

Às minhas amigas Lilian Belussi, Maria Angélica e Claudinha, anjos de longa data que sempre estiveram ao meu lado, em todos os momentos, todos mesmo!

Ao IFSP Câmpus Matão por me proporcionar a construção de uma carreira tão sonhada e amada, por todos os servidores que me auxiliaram de alguma maneira para conclusão deste doutorado, em especial, às amigas

Caroline, Cássia, Márcia e Valéria por toda força, amizade e por terem assumido algumas aulas para minha conclusão do doutorado.

Aos meus queridos amigos Diana e Harvey, por toda ajuda, auxílio e amizade quando precisei.

À prof^a Carmen Fávaro Trindade pela amizade, suporte e paciência, e ao Marcelo Thomazini da USP de Pirassununga por toda ajuda nas análises de cromatografia e elaboração do artigo.

À prof^a. Cida Mauro pela amizade e carinho com que sempre me tratou.

Ao técnico de laboratório Newton pelo precioso conselho que me deu há seis anos. Sempre lembrarei de suas palavras e de como mudaram o rumo da minha vida, e, infelizmente, não as agradei enquanto estava conosco fisicamente.....Obrigada!

Aos meus alunos e alunas ao longo de todos estes anos, pois, graças a vocês, encontrei o meu propósito profissional!

E a todos aqueles que, de alguma forma, me ajudaram a tornar esta caminhada mais leve.....Obrigada!

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Corte longitudinal de um fruto de pimenta do gênero <i>Capsicum</i> , destacando a região da placenta onde se encontram os capsaicinóides.....	12
Figura 2: Estrutura química da capsaicina e da diidrocapsaicina, respectivamente.....	12
Figura 3: Esquema de um secador de convecção forçada.....	19
Figura 4: Curvas modelo: Conteúdo de umidade pelo tempo (a), Taxa de secagem pelo tempo (b) e Taxa de secagem pelo conteúdo de umidade (c).....	24
Figura 5: Região de isotermas de sorção para produtos alimentícios.....	34
Figura 6: Cinco tipos de isotermas de sorção de Van Der Waals (BRUNAUER, 1940).	34
Figura 7: Tendências das linhas do gráfico $\log a_w$ versus $1/T$. (BARBOSA-CÁNOVAS et al., 2007).....	41
Figura 8: (a)Secador de leito fixo utilizado para secagem das pimentas malaguetas; (b) controle das variáveis; (c) disposição das pimentas nas bandejas.....	48
Figura 9: Teor de umidade em base seca da pimenta malagueta em função do tempo de secagem à temperatura do ar de 40, 50, 60 e 70°C e velocidade do ar de 1,6 m/s em secador de leito fixo.....	62
Figura 10: Pimentas malaguetas dispostas nas bandejas do secador de leito fixo antes da secagem.....	63
Figura 11: Taxa de secagem das pimentas malaguetas em função da umidade em base seca após 5 horas de secagem a 40, 50, 60 e 70°C em secador de leito fixo com velocidade do ar de 1,6 m/s.....	64
Figura 12: Curvas de secagem com ajustes do modelo de Page.....	69
Figura 13: Curvas de secagem com ajustes do modelo de Lewis.....	70
Figura 14: Curvas de secagem com ajustes do modelo de Henderson-Pabis.....	70
Figura 15: Curvas de secagem com ajustes do modelo de Fick para cilindro finito a 40°C (a), 50°C (b), 60°C (c) e 70°C (d).....	72
Figura 16: Umidade de equilíbrio (X_{eq} em g de água/g de sólido seco, b.s.) versus atividade de água (a_w) obtidas através da construção das isotermas a 40, 50, 60 e 70°C das amostras desidratadas em secador de leito fixo a 40 (a), 50 (b), 60 (c) e 70°C (d) por 5 horas.....	76
Figura 17: Comparação entre as isotermas obtidas a 40 (a), 50 (b), 60 (c) e 70°C (d) em relação à cada temperatura de secagem analisada (40, 50, 60 e 70°C).....	78
Figura 18: Umidades de equilíbrios (X_{eq}) versus atividades de água (a_w) ajustadas de acordo com o modelo de GAB para as amostras de pimenta secas a 40, 50, 60 e 70°C nas 4 temperaturas de isotermas.....	82
Figura 19: Umidades de equilíbrio (X_{eq}) versus atividades de água (a_w) ajustadas de acordo com o modelo de BET para as amostras de pimenta secas a 40, 50, 60 e 70°C nas 4 temperaturas de isotermas.....	88

Figura 20: Umidades de equilíbrios (X_{eq}) versus atividades de água (a_w) ajustadas de acordo com o modelo de Kaleemullah para as amostras de pimentas secas a 40, 50, 60 e 70°C nas 4 temperaturas de isotermas.....	90
Figura 21: Curva de $\ln a_w$ versus $1/T$ (K^{-1}) para o cálculo do calor líquido isostérico de sorção com linha de tendência, coeficientes angular e linear, e coeficiente de determinação (R^2) para amostras de pimentas secas a 60°C.....	97
Figura 22: Calor líquido isostérico de sorção em função da umidade de equilíbrio para as amostras secas a 40, 50, 60 e 70°C.....	100
Figura 23: Variação da energia livre de Gibbs em função da umidade de equilíbrio para as amostras secas a 40, 50, 60 e 70°C em função da temperatura das isotermas (40, 50, 60 e 70°C).....	103
Figura 24: Variação da entropia diferencial em função da umidade de equilíbrio para as amostras secas a 40, 50, 60 e 70°C.....	104
Figura 25: Relação entalpia-entropia para adsorção de água nas amostras de pimentas secas a 40, 50, 60 e 70°C.....	107
Figura 26: Espectro eletrônico da capsaicina.....	108
Figura 27: Curva padrão da capsaicina pura obtida por ensaios a diferentes diluições no HPLC.....	109
Figura 28: Cromatogramas da pimenta seca a 70°C por 5 horas (705), capsaicina pura e pimenta <i>in natura</i> (IN), respectivamente, em $t \sim 5$ minutos.....	109
Figura A1: Umidades de equilíbrios versus atividades de água ajustadas de acordo com o modelo de Iglesias-Chirife para as amostras de pimenta secas a 40, 50, 60 e 70°C nas 4 temperaturas de isotermas.....	129
Figura A2: Umidades de equilíbrios versus atividades de água ajustadas de acordo com o modelo de Oswin para as amostras de pimenta secas a 40, 50, 60 e 70°C nas 4 temperaturas de isotermas.....	130
Figura A3: Umidades de equilíbrios versus atividades de água ajustadas de acordo com o modelo de Peleg para as amostras de pimenta secas a 40, 50, 60 e 70°C nas 4 temperaturas de isotermas.....	131
Figura A4: Umidades de equilíbrios versus atividades de água ajustadas de acordo com o modelo de Halsey modificado para as amostras de pimenta secas a 40, 50, 60 e 70°C nas 4 temperaturas de isotermas.....	132
Figura A5: Curva de $\ln a_w$ versus $1/T$ (K^{-1}) para o cálculo do calor líquido isostérico de sorção com linha de tendência, coeficientes angular e linear, e coeficiente de determinação (R^2) para amostras de pimentas secas a 40, 50 e 70°C.....	133

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades físicas e químicas da capsaicina (MERCK, 2012).....	14
Tabela 2: Escala Scoville para alguns produtos e tipos de pimentas.....	16
Tabela 3: Atividades de água (a_w) das soluções saturadas utilizadas para construção das isotermas de sorção das amostras (RAHMAN, 1995).....	52
Tabela 4: Amostras de pimentas (tratamentos) avaliados na cromatografia líquida de alta eficiência.....	54
Tabela 5: Composição centesimal da pimenta malagueta.....	58
Tabela 6: Comprimento, diâmetro superior (DS), maior diâmetro (DM), diâmetro inferior (DI), diâmetro equivalente (Φ), esfericidade (ϵ), relação comprimento/menor diâmetro (C/DM) das amostras de pimenta malagueta <i>in natura</i>	60
Tabela 7: Temperaturas e umidades relativas de cada um dos ensaios de secagem.....	61
Tabela 8: Umidade das pimentas malaguetas (g de água/g de sólido seco, b.s.) antes e após 5 horas de secagem em secador de leito fixo.....	62
Tabela 9: Dados experimentais empregados na modelagem das curvas de secagem para pimentas malaguetas às temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C, velocidade do ar de 1,6 m/s e tempo de secagem de 5 horas.....	67
Tabela 10: Constantes dos modelos de Page, Lewis e Henderson-Pabis para a cinética de secagem das pimentas secas a 40, 50, 60 e 70°C em secador de leito fixo por 5 horas.....	68
Tabela 11: Teores de umidades (base úmida e base seca) das amostras secas a 40, 50, 60 e 70°C para construção das isotermas.....	73
Tabela 12: Umidade de equilíbrio (X_{eq} em g de água/g de sólido seco) em função da atividade de água (a_w) das amostras de pimenta malaguetas secas por 5 horas em secador de leito fixo a 40, 50, 60 e 70°C.....	74
Tabela 13: Análise estatística das umidades de equilíbrio para cada isoterma, considerando as quatro temperaturas de secagem estudadas (40, 50, 60 e 70°C).....	79
Tabela 14: Parâmetros do modelo de GAB para isotermas a diferentes temperaturas obtidos para amostras de pimentas malaguetas secas por 5 horas em secador de leito fixo a 40, 50, 60 e 70°C.....	81
Tabela 15: Parâmetros do modelo de BET para isotermas a diferentes temperaturas obtidos para amostras de pimentas malaguetas secas por 5 horas em secador de leito fixo a 40, 50, 60 e 70°C.....	86
Tabela 16: Parâmetros do modelo de Kaleemullah a diferentes temperaturas de isotermas obtidos para amostras de pimentas malaguetas secas por 5 horas em secador de leito fixo a 40, 50, 60 e 70°C.....	89
Tabela 17: Parâmetros do modelo de Peleg para isotermas a diferentes temperaturas obtidos para amostras de pimentas malaguetas secas por 5 horas em secador de leito fixo nas temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C.....	92

Tabela 18: Parâmetros do modelo de Iglesias-Chirife para isotermas a diferentes temperaturas obtidos para amostras de pimentas malaguetas secas por 5 horas em secador de leito fixo nas temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C.....	93
Tabela 19: Parâmetros do modelo de halsey modificado para isotermas a diferentes temperaturas obtidos para amostras de pimentas malaguetas secas por 5 horas em secador de leito fixo nas temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C.....	94
Tabela 20: Parâmetros do modelo de Oswin para isotermas a diferentes temperaturas obtidos para amostras de pimentas malaguetas secas por 5 horas em secador de leito fixo nas temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C.....	95
Tabela 21: X_{eq} , atividade de água calculada (a_w calc.), q_{st} , ΔG e ΔS_{dif} obtidos a partir dos dados do ajuste da equação de GAB às isotermas das pimentas secas a 40, 50, 60 e 70°C.....	98
Tabela 22: Temperaturas isocinéticas (T_B), temperaturas harmônicas (T_H) e energia livre de Gibbs (ΔG_B) para as amostras de pimentas secas a 40, 50, 60 e 70°C.....	106
Tabela 23: Teores de capsaicina [caps M] ($\mu\text{g/g}$, b.s.) encontrados nos diferentes tratamentos submetidos à cromatografia líquida de alta eficiência.....	110
Tabela A1: Teores de umidade da pimenta malagueta ao longo das 5 horas de secagem nas 4 temperaturas estudadas (40, 50, 60 e 70°C) a 1,6 m/s de velocidade do ar em secador de leito fixo.....	128

LISTA DE SÍMBOLOS

caps	Capsaicina
°Brix	Sólidos solúveis
°C	Graus Celsius
A	Constante do modelo de Oswin ou Iglesias-Chirife
a	Constante do modelo de Kaleemullah
a_w	Atividade de água
B	Constante do modelo de Oswin ou Iglesias-Chirife
b	Constante do modelo de Kaleemullah
b.s.	Base seca
b.u.	Base úmida (g de água/g de produto)
C	Constante do modelo de GAB
c	Constante do modelo de BET ou do modelo de Kaleemullah
C_p	Comprimento
C_1	Constante da equação de transferência de massa
C_2	Constante da equação de transferência de massa
cm	Centímetro
C_o	Constante do modelo de GAB
d	Constante do modelo de Kaleemullah
D_{ap}	Difusividade aparente
DI	Diâmetro inferior
DM	Maior diâmetro
DS	Diâmetro superior
g	Gramas
G	Fluxo mássico do ar
h	Coefficiente de transferência de massa
H_0	Entalpia molar de sorção da monocamada
H_1	Entalpia molar de sorção de capacidade líquida
H_n	Entalpia molar de sorção da multicamada no topo da camada
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
IN	<i>In natura</i>
J_0	Função de Bessel de primeira espécie e ordem 0
J_1	Função de Bessel de primeira espécie e ordem 1
K	Constante do modelo de GAB
k	Constante de velocidade de secagem dos modelos de Page (k_1), Lewis (k_2) e Henderson-Pabis (k_3).
K_1	Constante do modelo de peleg
K_2	Constante do modelo de peleg
kg	Kilograma
K_o	Constante do modelo de GAB
kPa	Kilo Pascal
L	Espessura média da pimenta
L	Litro
m	Metro
M	Razão de umidade
min	Minutos
mL	Mililitro
mm	Milímetro

mmHg	Milímetros de mercúrio
M_o	Umidade de monocamada (Modelo de BET)
MRE	Erro médio relativo
N	Constante do modelo de Page
n	Número de termos na série na solução analítica
n_1	Constante do modelo de peleg
n_2	Constante do modelo de peleg
nm	Nanômetro
P	Pressões de vapor de água no sistema
P_o	Pressão de água líquida pura na mesma temperatura;
ppm	Partes por milhão
q_{st}	Calor líquido isostérico de sorção
Q_{st}	Calor isostérico de sorção
R_{eq}	Raio equivalente do cilindro (pimenta)
R	Constante universal dos gases
R_x	Taxa de secagem
r	Posição
R^2	Coefficiente de correlação
s	Segundo
SHU	Unidades Scoville
T	Temperatura
t	Tempo
T_{amb}	Temperatura ambiente
T_B	Temperatura isocinética
T_{bu}	Temperatura de bulbo úmido
T_{hm}	Temperatura harmônica
UR	Umidade relativa (%)
URE	Umidade relativa do ar de equilíbrio
UV	Ultravioleta
X	Umidade
X_{eq}	Umidade de equilíbrio
X_i	Umidade inicial
X_m	Umidade de monocamada (modelo de GAB)
α	Constante do modelo de Henderson-Pabis
ΔG	Varição da energia livre de Gibbs
ΔH_c	Constante do modelo de GAB
ΔH_{dif}	Varição de entalpia diferencial
ΔH_k	Constante do modelo de GAB
ΔS_{dif}	Varição de entropia diferencial
ε	Esfericidade
θ	Temperatura do produto em qualquer tempo t
θ_e	Temperatura do meio que envolve o produto
λ	Energia de vaporização da água pura
λ_n	Raízes da função de Bessel na equação
μg	Micrograma
μm	Micrometro
ξ	Constante de resfriamento ou aquecimento
ϕ	Diâmetro equivalente

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	3
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1	Importância Econômica da Pimenta Hortícola.....	6
2.2.	Características biológicas do <i>Capsicum</i>	9
2.3	Valor Nutricional da Pimenta Hortícola.....	10
2.4	Pungência em <i>Capsicum</i> : capsaicina	12
2.5	Análises do teor de capsaicina	17
2.6	Secagem	18
2.7	Modelagem da cinética de secagem	25
2.7.1	Período a taxa constante.....	26
2.7.2	Período a taxa decrescente	27
2.7.2.1	Modelos empíricos empregados para a análise no período de taxa decrescente	28
2.7.2.2	Modelos teóricos empregados para a análise no período de taxa decrescente	30
2.8	Isotermas de Sorção	31
2.8.1	Modelagem Matemática	36
2.8.2	Efeito da Temperatura nas Isotermas de Sorção	38
2.8.3	Propriedades Termodinâmicas da Água.....	39
3.	OBJETIVOS	45
3.1.	Objetivo geral.....	45
3.2.	Objetivos Específicos.....	45
4.	MATERIAL E MÉTODOS	46
4.1.	Matéria-prima.....	46
4.2.	Análises físico-químicas da pimenta malagueta	46
4.3.	Dimensões da pimenta	46
4.4.	Ensaio de Secagem no secador de leito fixo.....	47
4.5.	Taxa de Secagem.....	49
4.6.	Cinética de Secagem e Coeficiente de Difusão.....	50
4.7.	Isotermas de sorção	51
4.8.	Propriedades Termodinâmicas	53
4.9.	Quantificação de capsaicina por cromatografia líquida de alta eficiência	53
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
5.1.	Composição centesimal.....	58

5.2.	Dimensões das Pimentas	59
5.3.	Ensaio de secagem no secador de leito fixo	60
5.4.	Cálculo da taxa de secagem (R_x).....	63
5.5.	Modelagem da Cinética de Secagem.....	66
5.6.	Construção das Isotermas de Sorção.....	72
5.6.1.	Ajustes dos modelos matemáticos aos dados experimentais.....	80
5.7.	Propriedades Termodinâmicas	96
5.7.1.	Calor isostérico de sorção (q_{st}).....	99
5.7.2.	Energia livre de Gibbs (ΔG).....	101
5.7.3.	Entropia diferencial (ΔS_{dif}).....	104
5.7.4.	Teoria da compensação isocinética	106
5.8.	Quantificação de capsaicina por cromatografia líquida de alta eficiência	108
6.	CONCLUSÃO	112
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113
	APÊNDICE	128

1. INTRODUÇÃO

As pimentas (*Capsicum* spp.) compõem uma importante parte do mercado de hortaliças frescas do Brasil e também do segmento de condimentos, temperos e conservas, a nível mundial (DUTRA et al., 2010).

Entre as hortaliças nativas da região tropical das Américas, a pimenteira do gênero *Capsicum* foi uma das plantas domesticadas antes da chegada dos europeus. A partir das espécies selvagens, os povos primitivos domesticaram pelo menos cinco espécies de *Capsicum*: *C. pubescens*, *C. baccatum*, *C. annuum*, *C. chinense* e *C. frutescens* (NUEZ et al., 1996). Foi relatado por Martin et al. (1979), que o centro de origem de *C. annuum* é o México; de *C. frutescens* as Américas tropical e sub-tropical; de *C. baccatum*, a América do Sul; *C. pubescens* foi dispersada a partir dos Andes e *C. chinense*, em toda a América tropical, sendo a espécie mais comum encontrada na Amazônia.

As pimentas foram, provavelmente, os primeiros temperos utilizados pelos índios para conferir cor, aroma e sabor aos alimentos. Além de tornar as carnes e os cereais mais atraentes ao paladar, as pimentas auxiliavam na conservação dos alimentos por apresentarem função fungicida e bactericida (REIFSCHNEIDER, 2000).

Em sua maioria, as pimentas possuem sabor pungente característico devido à presença do alcalóide capsaicina na placenta e, em menor quantidade, nas sementes e no pericarpo do fruto (REIFSCHNEIDER, 2000). Como na maioria das plantas, os frutos das pimentas, além desse alcalóide, contêm ainda, água, óleos fixos e voláteis, carotenóides, resinas, proteínas, fibras e elementos minerais. Esse conjunto de compostos químicos confere aos frutos um alto valor nutricional (BOSLAND e VOTAVA, 1999). Trazem ainda benefícios para a saúde por sua atividade antioxidante e anticancerígena (BIANCHINI e PENTEADO, 1998).

A pungência é uma característica de qualidade para pimentas frescas e também para produtos processados, sendo o conteúdo de capsaicina um dos requisitos majoritários para

determinar a qualidade comercial dos frutos de pimenta. A importância da capsaicina se deve a diversos fatores, mas principalmente, ao fato de ser o princípio ativo que representa as propriedades farmacêuticas das pimentas e por ser a principal responsável pela sensação de ardor (NWOKEM et al., 2010).

No mercado brasileiro são popularmente conhecidos e apreciados os tipos malagueta, dedo de moça, de cheiro (ou de bode), americana doce, cumari e, mais recentemente, a pimenta de bico que não tem pungência. Destacam-se pela grande variabilidade no formato dos frutos, na pungência e na coloração que vai de amarelo a vermelho, com diversas intensidades, podendo ser de coloração preta (RUFINO e PENTEADO, 2006; MOREIRA et al., 2006).

A pimenta malagueta (*Capsicum frutescens*) é um fruto alongado, ereto, com cerca de 2 cm de comprimento, 0,5 cm de largura e coloração vermelha forte (maduros) ou verdes (imaturos). Sua pungência varia de média a alta e seu aroma é baixo (EMBRAPA, 2013).

De maneira geral, a diversidade e a pungência dos frutos de pimenta, seus atributos sensoriais, a composição química, as ações fisiológicas correlatas e o crescimento da aceitação e da preferência por várias populações, aumentaram o interesse na pesquisa científica relacionada com os diferentes aspectos desta cultura (SURH et al., 2002). Apesar de ser abundantemente encontrada em todo o país, há pouca informação científica sobre a variabilidade existente entre acessos da mesma espécie.

O processo de secagem de produtos alimentícios tem sido objeto de especial interesse na indústria de alimentos, por apresentar vantagens como: abaixamento da atividade de água, inibição do desenvolvimento de microrganismos, garantindo a conservação do produto, proteção contra degradação enzimática e oxidativa, redução da massa e disponibilidade do produto durante qualquer época do ano (SOUZA, 2008). Permite também o transporte e o armazenamento sem a cadeia do frio (CANO-CHAUCA et al., 2005). Além disto, a perda de massa que ocorre quando um alimento é seco, diminui consideravelmente os custos de

transporte e manuseio. Apesar de todas estas vantagens, a secagem de pimentas ainda é pouco explorada.

As propriedades termodinâmicas da água e isothermas de sorção de umidade são ferramentas úteis na determinação das interações água/material e a água contida na superfície e no interior da estrutura dos alimentos, como também para fornecer informações úteis na avaliação das operações de processamento de alimentos, tais como secagem, mistura e armazenamento (PÉREZ-ALONSO et al., 2006). O conhecimento das isothermas de sorção a diferentes temperaturas permite uma avaliação do calor de sorção que determina a interação entre o adsorvente e o adsorvido. Poucos estudos foram realizados para estas propriedades considerando pimentões e pimentas.

Por ter sido pouco estudada e devido à sua grande apreciação pelos consumidores brasileiros e por sua utilização nas indústrias para fabricação de molhos e conservas, optou-se por fazer este projeto com a pimenta malagueta. Deve-se considerar também que esta é uma das espécies com maior teor de capsaicina dentre as pimentas brasileiras e, devido à importância desta substância, conforme mostrado no item 2.4, a malagueta novamente destacou-se como uma boa opção para estudo. As temperaturas de secagem (40, 50, 60 e 70°C) foram escolhidas de acordo com a revisão bibliográfica realizada para secagens com outras pimentas, objetivando temperaturas que podem vir a serem utilizadas principalmente em escala industrial.

Este estudo teve como objetivos determinar a cinética de secagem da pimenta malagueta inteira a 40, 50, 60 e 70°C através da secagem em secador de leito fixo com velocidade do ar constante e avaliar suas propriedades de sorção após secagem. Para isto foram construídas isothermas de sorção a 40, 50, 60 e 70°C. Por fim, avaliou-se a influência da temperatura de secagem sobre o teor de capsaicina presente na pimenta malagueta (*in natura* e seca nas 4 temperaturas) através de análises de cromatografia líquida de alta eficiência.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Importância Econômica da Pimenta Hortícola

O Brasil é o segundo maior produtor de pimenta do mundo e centro da diversidade do gênero *Capsicum*. Essa hortaliça está difundida em todas as regiões brasileiras, sendo cultivado principalmente nas regiões sudeste, centro oeste e nordeste, contemplando quatro espécies domesticadas, são elas: *Capsicum annuum* var. *annuum* (pimentão, pimenta americana – doce, jalapeño); *Capsicum baccatum* var. *pendulum* (dedo-de-moça e cambuci); *Capsicum chinense* (pimenta de cheiro, bode, cumari-do-pará, murupi); *Capsicum frutescens* (malagueta) (EMBRAPA HORTALIÇAS, 2013).

A cadeia produtiva de pimenta destaca-se na comercialização *in natura*, em pequenas quantidades no atacado e varejo, valendo ressaltar que esse mercado é fortemente influenciado pelos hábitos alimentares regionais. No entanto, outro segmento importante e com grande potencial para exportação é o das pimentas processadas ou industrializadas para a fabricação de produtos alimentícios, farmacêuticos, cosméticos e ornamentais (CASALI e COUTO, 1984; RIBEIRO et al., 2008). Segundo Reifschneider (2000), o agronegócio de pimenta é bastante amplo, pois envolve desde pequenas fábricas artesanais caseiras de conservação até empresas multinacionais que competem na exportação de especiarias e temperos. A perspectiva do mercado de pimentas é praticamente ilimitada pela versatilidade de suas aplicações culinárias, industriais, farmacêuticas e ornamentais.

A crescente demanda pelo produto tem impulsionado o aumento da área cultivada e o estabelecimento de agroindústrias, tornando o agronegócio de pimentas, tanto doces quanto picantes, um grande segmento de hortaliças no país. Além do mercado interno, parte da

produção brasileira é exportada de diferentes formas, como paprica, pasta, desidratada e ornamentais (EMBRAPA HORTALIÇAS, 2013).

O mercado de pimenta horticola, cujo valor é estimado em 80 milhões de reais ao ano, é um segmento com grande potencial de crescimento em todos os continentes (EMBRAPA HORTALIÇAS, 2013). De acordo com Associação Brasileira do Comercio de Mudas e Sementes, o Brasil cultivou uma área de 1979,89 hectares de pimentas (doce e ardida) e comercializou o equivalente a 590,12 kg de sementes (ABCSEM, 2008). De acordo com o *Trade Information Brief* (TIB, 2005), a razão do aumento do consumo de pimentas, nos países desenvolvidos, está associada a uma crescente conscientização dos benefícios de uma dieta salutar,  crescente migração das populações que partilham seus hábitos alimentares e ao aumento da renda. Nos países em desenvolvimento, o aumento do consumo está relacionado ao aumento da produção, como reflexo da crescente industrialização e urbanização.

O mercado para a industrialização da pimenta consiste, basicamente, na secagem, na conserva do fruto inteiro e na produção de molho. No processo de conserva do fruto inteiro, a pimenta  acondicionada em embalagens de vidro em solução com álcool, cachaça, vinagre, leo de cozinha ou azeite. A variedade deve apresentar frutos com boa aparência, uniformidade no tamanho e na forma, frutos túrgidos e boa conservação. Geralmente se comercializa em caixas de 12 kg. As pimentas menores são embaladas em garrafas, em conserva com vinagre, sal e óleos comestíveis. É muito comum a comercialização em feiras livres ou indústrias de conservas (FRAIFE FILHO et al.,2012).

A produção de pimenta (*Capsicum* spp.) para uso como condimento de mesa e de produtos alimentícios industrializados vem crescendo e, atualmente, é uma atividade olerícola bastante rentável, inclusive para pequenas indústrias de conservas (GAIOTTO, et al., 1999).

As grandes empresas são especializadas no processamento de produtos, como paprica e pasta de pimenta, as de porte médio, em geral, em conservas, molhos, geleias, conservas

ornamentais ou *blend* comercializados em supermercados, mercearias especializadas, lojas de conveniência e de produtos importados, e também em lojas de decoração (GAIOTTO, et al.,1999).

O agronegócio da pimenta (*Capsicum* spp.) desidratada, no Brasil, está relacionado aos produtos oriundos de agricultores familiares da região de Turuçu-RS. A quase totalidade da pimenta produzida neste município é colhida de acordo com a maturação na planta, sendo seca através de sistema natural, e submetida a trituração, prensagem e esparramada em camada fina sobre lajes de cimento, sendo revolvida três a quatro vezes ao dia. A duração do processo de secagem varia com a intensidade solar e dos ventos. Entretanto, por falta de desenvolvimento tecnológico apropriado e disponibilidade de recursos para investimentos em equipamentos que sejam adequados à desidratação artificial da matéria-prima, elevadas perdas (ao redor de 40%) são registradas anualmente, e o produto apresenta baixa qualidade. Devido ao alto tempo de secagem (cerca de 3 a 7 dias) muitos frutos apodrecem ou fermentam. Por este motivo, a Embrapa elaborou em 2005 o Manual para Processamento de Pimentas (*Capsicum* spp.) Desidratadas com os procedimentos básicos para secagem de pimentas trituradas em secadores de cabine a 60°C até não se visualizar mais umidade na amostra. Este manual inclui os procedimentos de higiene e limpeza para preparo da pimenta, sendo uma alternativa para elaboração comercial de pimentas desidratadas em flocos (EMBRAPA, 2013).

A desidratação de pimentas para fabricação de conservas vem sendo informalmente utilizada por produtores para tentar aumentar a durabilidade das mesmas, pois os mesmos informam que o produto *in natura* em conserva apresenta desenvolvimento de fungos rapidamente. Os resultados têm sido positivos, e além disto, os comerciantes alegam que há um aumento na ardência do produto (FORUM).

As pimentas contêm altos teores de umidade (300 a 400% g de água/g de sólido seco) após a colheita, sendo altamente perecíveis e por isto o processamento e armazenamento têm

grande importância tanto para fins farmacêuticos como para processos e consumo. A vida de prateleira das pimentas frescas varia de 2 a 3 dias. É essencial reduzir o teor de umidade e mantê-las em local arejado a fim de evitar desenvolvimento de microrganismos e perda da qualidade do produto (SINGH e ALAM, 1982). As maiores características de qualidade de uma pimenta estão na cor e pungência da mesma. As pimentas precisam ser secas rapidamente a fim de evitar degradação da cor e perda da pungência. Normalmente, as pimentas são secas logo após a colheita em secadores solares sem nenhum tratamento prévio. A secagem solar é a mais largamente utilizada na Ásia, África e nas Américas Central e do Sul, podendo durar de 14 a 21 dias, dependendo do tempo. Se há presença de fortes chuvas, os danos à produção chegam a ser de 70-80% (LAUL et al., 1970). Devido ao pouco controle deste tipo de secagem, é comum haver ruptura e perda das sementes. Alguns estudos têm visado a redução do tempo de secagem ou aumento da qualidade das pimentas usando secadores melhores (CHANDY et al., 1992), porém, os modelos matemáticos relacionados à secagem de pimentas ainda são bastante escassos.

2.2. Características biológicas do *Capsicum*

As pimentas hortícolas pertencem à família das Solanaceas e ao gênero *Capsicum*, assim denominadas para diferenciá-las da pimenta do reino (*P. nigrum* L.), da pimenta rosa (*Schinus molle* L.) e da pimenta da jamaica (*Pimenta officinalis* Lindl.). Todas elas, embora chamadas de pimentas e utilizadas como condimento, não possuem parentesco entre si e cada qual apresenta propriedades químicas distintas (CARVALHO et al., 2006). A pimenta malagueta (*Capsicum frutescens*) é um arbusto pequeno pertencente à família das *Solanaceas*, nativa de regiões tropicais e muito cultivada no Brasil. Possui flores alvas e frutos vermelhos, bastante picantes, utilizados como condimento e produção de molhos, sendo utilizados na América Latina desde a época pré-hispânica (NUNES e RIBEIRO, 2007). A principal característica do

fruto é a pungência, conferida por substâncias alcalóides denominados capsaicinóides dos quais, aproximadamente 90% encontram-se na placenta dos frutos (ISHIKAWA et al., 1998).

Devido à grande variação na forma, tamanho e cor dos frutos de *Capsicum*, assim como nos demais componentes morfológicos desse gênero, uma maneira prática de organizar essa enorme diversidade é pelo agrupamento em espécie, variedade e cultivar. Além desses agrupamentos usuais, as pimentas também podem ser englobadas em complexos de espécies, que reúnem os indivíduos passíveis de cruzamento entre si. Esse arranjo é importante, pois se trata da primeira aproximação entre as espécies selvagens. Atualmente, estão estabelecidos três complexos: 1) *C. annuum*, que inclui as espécies *C. annuum*, *C. frutescens* e *C. chinense*; 2) *C. baccatum*, formado apenas pela espécie *C. baccatum* var. *pendulum*; e 3) *C. pubescens*, também constituído de somente uma espécie, *C. pubescens* (BOSLAND e VOTAVA, 1999).

2.3 Valor Nutricional da Pimenta Hortícola

Os frutos de *Capsicum* são fontes importantes de três antioxidantes naturais, as vitaminas C e E e os carotenóides. É importante ressaltar que a secagem e o cozimento dos frutos levam à perda de vitamina C, sendo praticamente 100% no primeiro caso e 60% quando cozidos (RIBEIRO et al., 2008). Os frutos maduros de diferentes variedades de pimenta concentram altas quantidades dos carotenóides capsantina e capsorubina que são sintetizados nos cloroplastos e têm a função de proteger o aparato fotossintético das reações oxidativas deletérias (CAMARA et al., 1982) e conferir coloração vermelha e amarela aos frutos (NUEZ et al., 1996). As pimentas são, também, fontes de vitaminas do complexo B (tiamina, riboflavina, niacina, B-6 e ácido fólico) e A, e ainda de fibras, elementos essenciais no processo da digestão e prevenção de doenças intestinais (REIFSCHNEIDER, 2000). Bogusz Junior et al. (2012) encontraram 83 compostos voláteis por cromatografia gasosa nas amostras de pimenta

malagueta a partir das seguintes classes de produtos químicos: ésteres (40%), álcoois (22%), aldeídos (16%), alcanos (10%), sesquiterpenos (8%), monoterpenos (2%) e cetonas (2%). As amostras continham 33 ésteres, incluindo compostos tais como hexanoato de 2-metil-pentilo, hexilo 2,2-dimetil, propanoato de hexilo e 3-butanoato de metilo. A descrição sensorial da maioria destes compostos possuía notas frutadas potentes.

Tão importantes quanto os outros elementos, as antocianinas, que são compostos flavonóides encontrados nas pimentas, são responsáveis pela coloração vermelha ou roxa em órgãos como frutos, flores, talos e folhas. No caso de *Capsicum*, geralmente imprimem coloração nos tecidos, o que torna as plantas mais atrativas do ponto de vista ornamental (OCHOA-ALEJO e RAMÍREZ-MALAGÓN, 2001).

As pimentas doces são amplamente usadas como corantes naturais na forma de pó (páprica) e de extrato concentrado na forma de oleoresina, sendo esta última também utilizada em cremes para tratamento de dor (OCHOA-ALEJO e RAMÍREZ-MALAGÓN, 2001). Além disso, os frutos de pimenta são ricos em minerais e produzem compostos responsáveis pelos diversos sabores e aromas que os distinguem entre si e que se acumulam durante o processo de maturação. Segundo Rathore e Shekhavat (2008), o indiano consome 9,5 g de condimentos por dia, contribuindo com aproximadamente 7% da necessidade diária de nutrientes.

Nos países em que a população já tem consciência da importância de uma alimentação saudável, os consumidores vêm substituindo açúcar, sal e aromatizantes artificiais por produtos alternativos. Nesse processo de mudança, a indústria também está substituindo os condimentos artificiais por produtos naturais. Consequentemente, essa tendência deverá demandar aumento do uso de pimentas e pimentões (TIB, 2005). Com efeito, tem-se verificado aumento do consumo *per capita* de *Capsicum*. Segundo Valenzuela (2012), o consumo norte americano de pimentas e pimentões passou de 6 kg em 2000, para 7,3 kg/pessoa em 2008.

2.4 Pungência em *Capsicum*: capsaicina

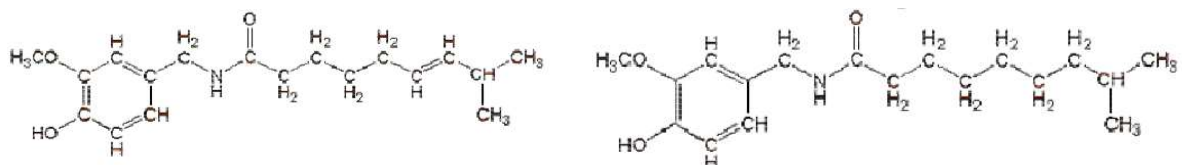
O termo pungência é definido como aquele de sabor cáustico, de paladar forte, picante. São considerados alimentos pungentes as pimentas e os temperos em geral, como alho, cebola, gengibre, pimenta do reino, entre outros alimentos.

No gênero *Capsicum*, a pungência é considerada uma das mais importantes características dos frutos (REIFSCHNEIDER, 2000). As substâncias responsáveis por essa ardência são denominadas de capsaicinóides e são exclusivas das espécies do gênero *Capsicum*. Os capsaicinóides são substâncias da classe dos alcalóides e 90% são produzidos pelas células da placenta dos frutos (Figura 1) e liberados quando ocorre dano físico na região placentária (ISHIKAWA et al., 1998). Devido à localização das sementes, junto à placenta, é comum o equívoco de que a pungência está somente nas sementes. Na verdade, basta um leve toque para que as células se rompam inundando as sementes de capsaicinóides.

Figura 1: Corte longitudinal de um fruto de pimenta do gênero *Capsicum*, destacando a região da placenta onde se encontram os capsaicinóides.



Figura 2: Estrutura química da capsaicina e da diidrocapsaicina, respectivamente.



Dos 14 capsaicinóides já identificados, os de maior ocorrência nos frutos são a capsaicina ($C_{18}H_{27}O_3N$) e a dihidrocapsaicina ($C_{18}H_{29}O_3N$) (Figura 2), além da nordihidrocapsaicina (BOSLAND, 1993; BOSLAND e VOTAVA, 1999). Segundo nwohem et al. (2010), a capsaicina e a dihidrocapsaicina constituem 90% dos capsaicinóides e a capsaicina responde por 71% do total de capsaicinóides na maioria dos tipos pungentes.

O composto químico capsaicina (8-metil-N-vanilil 1-6-nonamida) é o componente ativo das pimentas conhecidas internacionalmente como pimentas *chili*, plantas pertencentes ao gênero *Capsicum*. É irritante para os mamíferos, incluindo os humanos, e produz uma sensação de queimação em qualquer tecido que entre em contato. A capsaicina pura é um composto hidrofóbico, incolor, inodoro, de cristalino a graxo.

A rota biossintética de capsaicina e seus análogos é bem caracterizada. Sabe-se que essas substâncias são produzidas a partir dos aminoácidos fenilalanina e valina, pela via dos fenilpropanóides, com ação de enzimas distintas (DIAZ, 2004).

A capsaicina que é acumulada pelas plantas no tecido da superfície da placenta, é liberada pelo dano físico às células quando se extraem sementes ou corta-se o fruto para qualquer fim (SANTOS et al., 2008). A Tabela 1 mostra algumas propriedades físico químicas da capsaicina fornecidas pelo catálogo da empresa Merck (2012).

A sensação de ardência provocada pelos capsaicinóides no organismo humano é percebida por receptores químicos, situados nas membranas mucosas, que desencadeiam diversos processos fisiológicos. Um deles é a liberação de endorfinas que provocam uma sensação de bem estar, provável razão pela qual existem tantos “adeptos” do consumo de pimenta hortícola. Os capsaicinóides apresentam efeito diferenciado quanto à sensação de ardor e suas diferentes combinações são responsáveis pelas diferenças de sabor, aroma e pungência dos frutos de *Capsicum*.

Tabela 1: Propriedades físicas e químicas da capsaicina (MERCK, 2012).

Fórmula Química	$C_{18}H_{27}O_3N$
Estado físico	sólido
Ponto de Fusão	65 a 66°C
Ponto de Ebulição	210 a 220°C
Ponto de <i>Flash</i> (fulgor)	113°C
Solubilidade	Insolúvel em água fria; levemente solúvel em etanol, éter dietílico e clorofórmio.
Cor	<i>Off white</i>
Peso molecular	305,4 g/Mol
Temperatura de estocagem	2 a 8°C

Dentre os três principais capsaicinóides, a nordihidrocapsaicina é o menos irritante, e a sensação de ardência é localizada na superfície da boca e no palato. A sensação de ardor é percebida imediatamente após a ingestão da pimenta e rapidamente dissipada. Já, a capsaicina e a diidrocapsaicina causam maior irritação e são descritas como tendo uma típica sensação de ardor no meio da boca, bem como na garganta e na parte posterior da língua (BOSLAND, 1993). nuev et al. (1996) apontaram que o limite mínimo para detecção da pungência pelas papilas gustativas é de 10 ppm de capsaicina no tegumento do fruto.

A concentração dessas substâncias nos frutos de pimenta é bastante variável, dependendo de fatores genéticos e de ambiente, do manejo da cultura e da idade dos frutos quando colhidos. Em relação a fatores genéticos, há variabilidade entre acessos da mesma espécie e de espécies distintas (BOSLAND e VOTAVA, 1999). O estágio de desenvolvimento do fruto também interfere no conteúdo de capsaicinóides, observando-se acúmulo até o início do amadurecimento e decréscimo a partir desse estágio. Vários estudos têm evidenciado a

influência da temperatura e da luminosidade no acúmulo de capsaicinóides (ESTRADA et al., 1999a; TEWKSBURY et al., 2006), do estresse hídrico (ESTRADA et al., 1999b), da disponibilidade de nutrientes (ESTRADA et al., 1998) e das práticas de pós colheita como época e métodos de secagem (YALDIZ et al., 2010). Com isso, os melhoristas podem selecionar e desenvolver variedades com diferentes níveis de pungência e os fitotecnistas podem controlar a pungência manejando adequadamente a cultura (BOSLAND, 1993). O conteúdo de capsaicina da matéria seca do fruto também é conhecido, sendo de 2,5% da placenta, 0,07% nas sementes e 0,03% no pericarpo (NUEZ et al., 1996).

Os primeiros métodos utilizados para avaliação da pungência baseavam-se em análise sensorial, empregando-se testes gustativos de frutos inteiros, distinguindo apenas os pungentes dos não pungentes. Posteriormente, Scoville, citado por ANDREWS (1984) propôs um novo teste organoléptico, utilizando frutos macerados diluídos em água com açúcar. As diluições eram ministradas a degustadores que indicavam a menor concentração em que a pungência era percebida, dando a essa diluição um valor denominado de Unidade Scoville. Quanto maior a diluição a qual a pungência podia ser detectada, maior a pungência dos frutos analisados (ANDREWS, 1984). A Tabela 2 mostra a escala Scoville para diversos tipos de pimentas, sendo que a pimenta malagueta possui pungência de 50.000 a 100.000 unidades na escala.

Devido à subjetividade do método Scoville e com o objetivo de avaliar com maior precisão a pungência dos frutos, foram desenvolvidos métodos químicos (RIBEIRO e COSTA, 1990). Atualmente, a técnica de cromatografia líquida de alta precisão – HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*) é a mais utilizada, mas uma nova geração, a de cromatografia líquida de ultra pressão – UPLC (*Ultra-high Pressure Liquid Chromatography*) vem sendo aplicada devido à sua eficiência, rapidez e precisão no resultado. Existem vários métodos cromatográficos para análise da pungência conforme descritos por Hoffman (1983), Asta (1985), Cooper et al. (1991) e Parrish (1996).

Tabela 2: Escala Scoville para alguns produtos e tipos de pimentas.

16 000 000 000	Resiniferatoxina
15 000 000 - 16 000 000	capsaicina pura
9 100 000	Nordihydrocapsaicin
2 000 000 – 5 300 000	Spray de pimenta padrão
1 400 000	Pimenta Trinidad Scorpion Butch T
1 300 000	Pimenta Naga Viper
1 000 000	Pimenta Infinity Chilli
855 000 - 1 000 000	Pimenta Naga Bhut Jolokia
876 000 - 970 000	Dorset Naga
350 000 - 577 000	Habanero Chili Red Savina Habanero
100 000 - 350 000	Habanero Chili
100 000 - 350 000	Pimenta de Chili Scotch Bonnet
100 000 - 200 000	Jamaican Hot Pepper
50 000 - 100 000	Pimenta Thai, Pimenta Malagueta , Chiltepin Pepper
30 000 - 50 000	Pimenta Caiena, Pimenta Ají
10 000 - 23 000	Pimenta Serrano
5,000 - 15 000	Pimenta Dedo de Moça
5 000 - 10 000	Wax Pepper
7 000 - 8 000	Molho Tabasco Habanero
2 500 - 8 000	Pimenta Jalapeño
2 500 - 5 000	Molho Tabasco
1 500 - 2 500	Pimenta Rocotillo
1 000 - 1 500	Pimenta Poblano
600 - 800	Molho Tabasco Jalapeño
500 - 1000	Pimenta Anaheim
100 - 500	Capsicum, Pepperoncini
0	Não-picante, Pimentão (br.)/(Pimento, pt.)

As propriedades medicinais cientificamente comprovadas são auxiliares na digestão. Sua ingestão aumenta a salivação e estimula a secreção gástrica e a motilidade gastrointestinal, dando uma sensação de bem estar. A capsaicina atua na diminuição do nível de gordura no

sangue, como expectorante ajudando a descongestionar vias respiratórias, como redutora de inflamações e, pelo teor de vitamina C, como antioxidante sendo capaz de contribuir para a eliminação de radicais livres e, assim, retardar o processo de envelhecimento das células (MANARA et al.,2009). De acordo com Luo et al. 2011, os capsaicinóides exercem vários efeitos farmacológicos e fisiológicos, como as atividades de analgesia, anticancerígeno, antioxidante, anti-inflamatório e anti-obesidade, sendo a capsaicina o principal componente bioativo das pimentas.

2.5 Análises do teor de capsaicina

Com o advento de novas tecnologias, técnicas de espectrofotometria e cromatografia foram desenvolvidas e permitiram maior conhecimento sobre as substâncias bioquímicas envolvidas na pungência. Uma das técnicas disponíveis e que apresenta maior precisão na quantificação da pungência é a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), onde a concentração de uma parte por milhão (ppm) de capsaicinóides corresponde a 15 SHU (BOSLAND, 1993; WAGNER, 2003).

O método espectrofotométrico de determinação de capsaicinóides em frutos de pimenta vermelha e o método de HPLC foram comparados por Perucka e Oleszek (2000). O fator de correlação observado para estes métodos ($R^2=0,93$) provou que qualquer um dos dois métodos pode ser usado para determinar o total de capsaicinóides em frutos de pimenta vermelha.

Mais de 20 capsaicinóides já foram identificados e estes variam entre si pela presença ou ausência de insaturações (ZEWDIE e BOSLAND, 2001; DUARTE et al., 2004), pelo local das insaturações, pelo tamanho da cadeia (PERUCKA e OLESZEK, 2000; ZEWDIE e BOSLAND, 2001) e pelos pontos de ramificação (ZEWDIE e BOSLAND, 2001).

Peter (2007) encontrou um teor de 1002,50 µg/g de capsaicina em análises com pimenta dedo de moça inteira *in natura*. Já para flocos desta pimenta seca ao natural, este estudo encontrou um teor de 1545,50 µg/g e 1518,90 a 1149,60 µg/g para aqueles secos em secador de leito móvel por 3 horas com temperatura variando de 30 a 80°C, com teores decrescentes com o aumento da temperatura. Essa observação está em desacordo com Pordesimo (2001) que testou temperaturas de secagem ambiente (aproximadamente 27°C) e artificial até 85°C, não afetando a concentração de capsaicinóides totais em pimentas jalapeño.

Kaleemullah e Kailappan (2005) realizaram análise do teor de capsaicina em pimentas secas de 50 à 65°C através de método colorimétrico e observaram diminuição nos teores de capsaicina nas pimentas secas à maiores temperaturas.

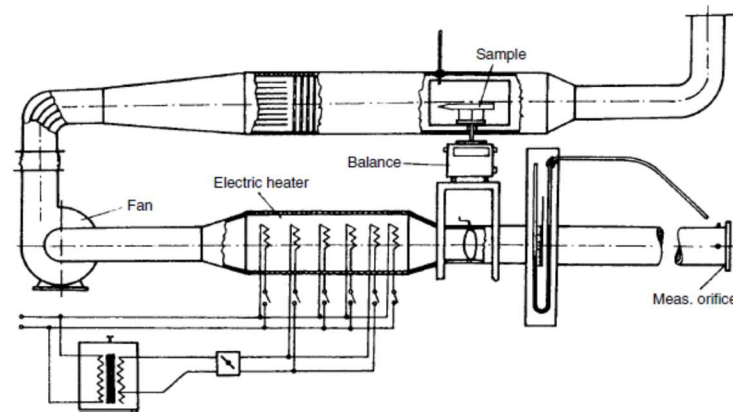
2.6 Secagem

O processo de secagem de produtos alimentícios tem sido objeto de especial interesse na indústria de alimentos, por apresentar vantagens como: abaixamento da atividade de água, inibição do desenvolvimento de microrganismos, garantindo a conservação do produto, proteção contra degradação enzimática e oxidativa, redução da massa e disponibilidade do produto durante qualquer época do ano (SOUZA, 2008). Permite também o transporte e o armazenamento sem a cadeia do frio (CANO-CHAUCA et al., 2005). Além disto, a perda de massa que ocorre quando um alimento é seco, diminui consideravelmente os custos de transporte e manuseio.

O processo de desidratação possui grande aplicação na área de alimentos e é realizado por secadores, através de ar aquecido. A secagem convencional por ar aquecido é realizada em secadores cujo sistema baseia-se na circulação de ar quente, combinando, dessa forma, transferência de calor (aquecimento do produto) e de massa (remoção da umidade)

(AZEREDO, 2004). Ao entrar em contato com o alimento, o ar retira água presente na superfície deste provocando a sua desidratação (Figura 3). Com este tipo de processo pode-se controlar variáveis, como: temperatura (T), porcentagem de umidade relativa do ar (UR), velocidade e direção de fluxo de ar.

Figura 3: Esquema de um secador de convecção forçada.



Fonte: Mujumdar, 1995.

Apesar de todas estas vantagens, a secagem de pimentas ainda é pouco explorada. Considerando a pimenta malagueta, foram realizados estudos de Santos et al. (2012), onde avaliou-se a cinética de secagem de pimentas malaguetas cultivadas no estado de Sergipe através da variação de temperatura de 50 a 110°C, com intervalo de 10 °C entre os ensaios.

Em estudo recente, Cao et al. (2016) fez um estudo com *Capsicum frutescens* L. onde avaliou três métodos de secagem (secador com circulação de ar quente, direto ao sol e por infravermelho) objetivando verificar as alterações na qualidade da pimenta como cor e textura. As amostras tinham comprimento médio de 6,9 cm e um diâmetro médio máximo de 9,6 mm, distanciando-se das dimensões da pimenta malagueta brasileira. As pimentas foram cortadas para a secagem, estando o teor de umidade inicial de $3,05 \pm 0,13$ g de água/g de sólido seco. As amostras foram secas sob luz solar direta por 10 horas (8:00-18:00) a temperaturas entre 28 e 32°C com umidade relativa do ar de 64,7%. A secagem com ar quente foi realizada usando

fluxo de ar paralelo a 2,5 m/s com temperaturas médias de 60, 70 e 80°C. O secador infravermelho em escala laboratorial foi usado para a secagem, sendo este equipado com três lâmpadas de infravermelhos de 450 W, câmara para fornecer a energia durante o processo de secagem com fluxo de ar paralelo de 2,1 m/s, comprimento de onda da radiação infravermelha 3,1 μm ; com temperaturas médias de 60, 70 e 80°C; e distância de 80, 120 e 160 mm. A secagem infravermelho foi a mais eficiente para a difusão de umidade, enquanto que a secagem ao sol foi a mais demorada. Comparado com a secagem com ar quente, a secagem por infravermelho reduziu acentuadamente o tempo de secagem em 30-39%, dependendo da temperatura aplicada. A temperatura desempenhou um papel positivo na transferência de umidade durante os processos de secagem de ar quente e secagem infravermelho, mas a distância de irradiação não mostrou efeito significativo. Portanto, embora a secagem ao sol tenha produzido as pimentas com melhores colorações quando comparada com a secagem de ar quente e infravermelho, foi o mais demorado e incontrolável processo, enquanto a secagem por infravermelho produziu pimentas mais crocantes.

Jinorose e Assawarachan (2013), estudaram o comportamento de secagem em camada fina de *Capsicum frutescens* Linn. submetidas a três métodos de secagem solar diferentes, sendo eles, secagem solar direta, secagem solar indireta e secagem solar térmica híbrida. O secador solar de convecção é uma convecção forçada que consiste de um coletor solar do ar e uma cabine de secagem, enquanto o secador solar híbrido é composto por um sistema de coletor solar, refletor, aquecedor elétrico e circulação de ar. Após a secagem, verificou-se que, para atingir um teor de umidade final de 0,1428 g de água/g de produto seco a 60, 70 e 80°C, o tempo de secagem no secador solar híbrido foi de 5,83, 4,17 e 2,81 horas, respectivamente. Por outro lado, foram necessários 16,5 horas com convecção secagem solar e 23,5 horas com secagem solar direta. Os dados experimentais foram ajustados a quatro modelos de secagem:

Newton, Page, Henderson e Pabis e Logarítmico. Verificou-se que, entre os modelos testados, o de Page foi o mais adequado para a previsão.

No Brasil, alguns autores estudaram a cinética de secagem de outras espécies de pimentas, como Carneiro (2011) que trabalhou com pimenta dedo-de-moça nas temperaturas de 40, 50 e 60°C e Pontes et al. (2009) que realizaram seus ensaios com pimenta de cheiro em secador de bandejas com tempo total de secagem de 600 min, 162 min e 138 min, para as temperaturas de 50, 60 e 70°C, respectivamente. O teor de água final em base seca para as amostras foi de 11,9%, 19,9% e 16,6%, para as temperaturas de 50, 60 e 70°C. O teor de água inicial das amostras era de 900% (base seca). Verificou-se que a temperatura de secagem exerce influência sobre a velocidade de secagem do produto estudado, sendo o tempo de secagem menor com o aumento da temperatura. Pontes et al. (2009) também observaram que dentre os modelos estudados para cinética de secagem os que apresentaram os melhores coeficientes de determinação foram os de Page e o Logarítmico.

Hossain e Bala (2007) secaram pimentas picantes vermelhas e verdes em secador solar de túnel (capacidade de 80 kg de pimentas frescas) em Bangladesh com temperatura entre 50 e 60°C, conseguindo-se desidratar as pimentas vermelhas de 2,85 a 0,05 g de água/g de sólido seco após 20 horas e as pimentas verdes de 7,6 a 0,06 g de água/g de sólido seco após 22 horas de secagem.

Artnaseaw et al. (2010) secaram pimenta Yodsun, uma variedade do norte da Tailândia, em secador a vácuo (capacidade de 20 kg de pimenta) com temperaturas entre 50 e 65°C e pressão de 15 kPa, observando queda no tempo de secagem e maiores mudanças na coloração com o aumento da temperatura de secagem.

Tunde-Akintunde (2010) secou pimentas (*Capsicum frutescens*) em estufa, secador solar e exposição direta ao sol com temperaturas de 60, 45 e 37°C, respectivamente, com prévia desidratação osmótica a partir de soluções de sacarose (60 a 70°Brix) onde os resultados

mostraram que as pimentas pré-tratadas secaram mais rapidamente do que as não tratadas. As pimentas embebidas em solução osmótica de 70 °Brix tiveram o menor tempo de secagem, que diminuiu em uma faixa de 33,3 a 41,7%, em comparação com as pimentas não tratadas que tiveram o maior tempo de secagem. As pimentas secas em secador solar (45°C) apresentaram maior conteúdo nutricional do que pimentas secas em estufa (60°C), enquanto estas tiveram os menores teores de vitaminas A e C.

Em outro estudo, Tunde-Akintunde (2011) usou secador solar (35 a 50 horas de secagem) e secagem direta ao sol (45 a 70 horas de secagem) para desidratar pimentas da espécie *Capsicum frutescens*, encontradas na Nigéria, da mesma espécie da malagueta, porém com dimensões superiores a esta (comprimento de 8 a 9 cm, largura de 4 a 5 cm e espessura de 2,5 a 3 cm) com cerca de 82,5% de umidade em base úmida. A secagem foi precedida de branqueamento das pimentas com água e vapor e posterior tratamento osmótico a 60 e 70°Brix. Novamente as pimentas pré tratadas secaram mais rapidamente. O modelo de Page foi o que melhor se ajustou às curvas de secagem.

Kaewkiew et al. (2012) também secaram pimentas em secador solar na Tailândia. Verificou-se que 500 kg de pimentas com o teor de umidade inicial de 74% (g de água/g de sólido seco) foram secas durante 3 dias, enquanto com exposição direta ao sol, foram necessários 5 dias.

Um estudo sobre secagem de pimenta dedo de moça foi realizado por secagem natural e forçada por Peter (2007). A secagem forçada com temperaturas do ar de 40 e 80°C, com velocidade média do ar de 3,0 m/s, necessitaram de aproximadamente, 8 e 2,5 horas para secagem até 10% de umidade final, enquanto a natural, com ar não aquecido necessitou de mais de 15 horas para atingir umidade de 12%, nas condições psicrométricas do trabalho de campo.

O pimentão (*Capsicum annum* L.) é uma das espécies mais estudadas em termos de secagem. Dentre alguns autores, Banout et al. (2011) secaram pimentões em secador solar de dupla passagem.

Kaleemullah e Kailappan (2005) secaram pimentas vermelhas em secador rotativo em um intervalo de 50 a 65°C com tempos variando de 20 a 32 horas de secagem, a fim de obter uma pimenta com conteúdo de umidade final de 5-10% em base seca (g de água/g de sólido seco), partindo de uma umidade inicial de 330% g de água/g de sólido seco

Na secagem térmica de um sólido úmido ocorrem simultaneamente os processos de evaporação e difusão. O primeiro processo é o de transferência de energia do ambiente para evaporar a umidade da superfície e o segundo processo é o de transferência da água do interior para a superfície do sólido e sua subsequente vaporização devido ao primeiro processo (MUJUMDAR, 1995).

A taxa de secagem é determinada pela taxa na qual esses dois processos ocorrem. No processo de evaporação, a remoção de água como vapor da superfície do material depende das condições externas de temperatura, umidade do ar, velocidade do ar de secagem, área da superfície exposta e pressão. No processo de difusão, o movimento da água dentro do sólido depende da natureza física do mesmo, da temperatura e de seu conteúdo de umidade (MUJUMDAR, 1995).

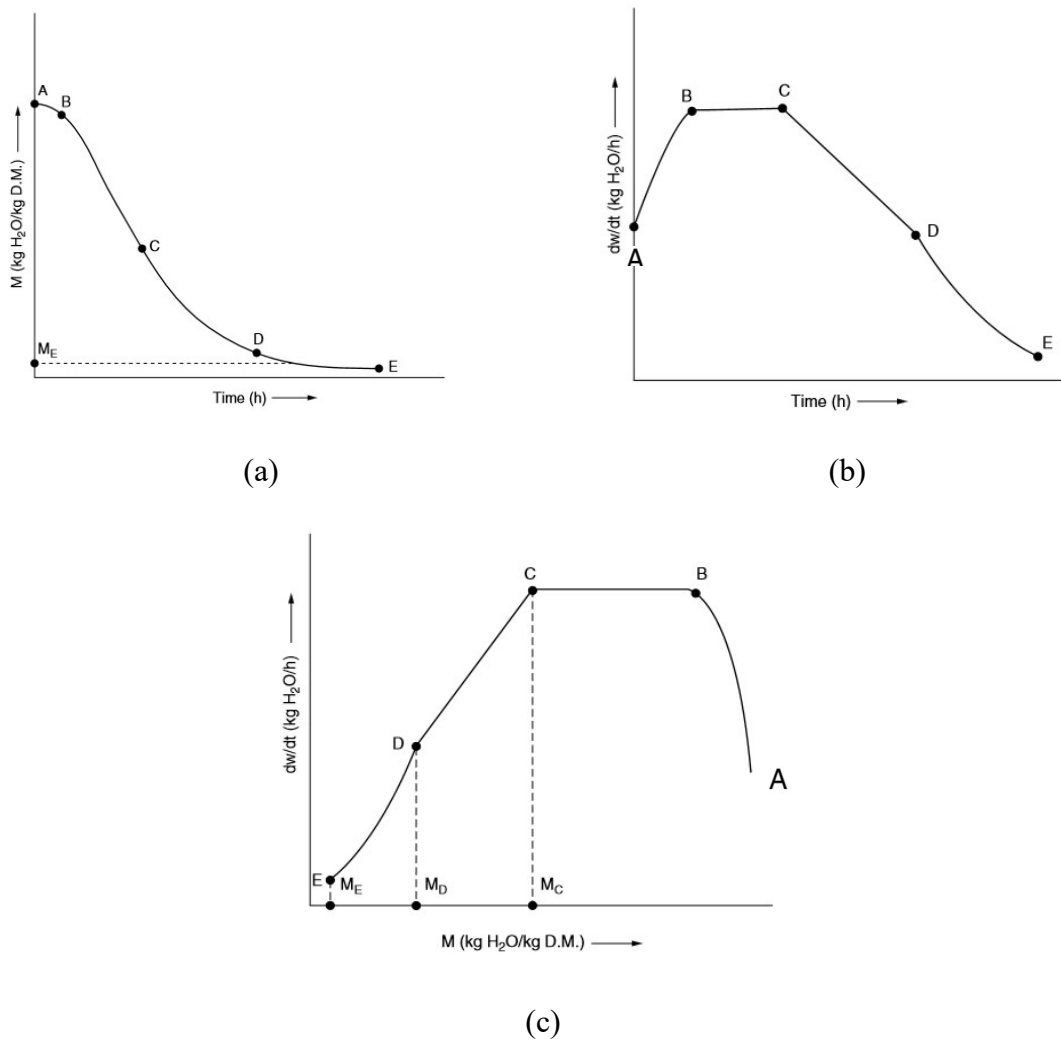
Na Figura 4 estão representados modelos gerais de curvas de secagem para um processo convectivo.

Nos processos de secagem com ar quente, são observados dois períodos de secagem: um inicial com velocidade constante, onde ocorre a maioria da evaporação da água pura, e um com baixa velocidade, onde o movimento da água para a superfície é controlado por forças ou resistências internas. A Figura 4.a mostra a variação do conteúdo de umidade em função do

tempo, onde o segmento AB representa o estado inicial flutuante de adaptação e BC o período de velocidade constante (RIZVI, 2005).

Derivando a curva da Figura 4.a, obtém-se a velocidade de secagem em função do tempo (Figura 4.b.). Analisando graficamente a velocidade de secagem em função do conteúdo de umidade (Figura 4.c), pode-se observar um período à taxa constante, onde a superfície de secagem é saturada com água e a secagem ocorre na temperatura de bulbo úmido do ambiente (HALL, 2006).

Figura 4. Curvas modelo: Conteúdo de umidade pelo tempo (a), Taxa de secagem pelo tempo (b) e Taxa de secagem pelo conteúdo de umidade (c)



Fonte: Rizvi, 2005.

Os mecanismos de movimentação interna do líquido na estrutura de um alimento durante a secagem determinam o período de velocidade constante (B a C). Este período emprega a energia ou calor de evaporação como a força principal para que aconteça a desidratação, onde a movimentação do líquido é provavelmente controlada por forças capilares e gravitacionais. Na Figura 4.c, o ponto C, chamado de conteúdo de umidade crítica (M_c), está relacionado com a espessura do material e com a velocidade de secagem e indica a transição do conteúdo de umidade no final do período de velocidade constante. Neste ponto, o conteúdo de umidade do alimento não é suficiente para saturar totalmente sua superfície. O período entre C e D é chamado período de baixa velocidade; neste ponto, a movimentação do líquido para a superfície é mais baixa que a velocidade de evaporação sobre a mesma superfície, fornecendo com o passar do tempo um esgotamento de líquido sobre a superfície. No ponto D, inicia-se o fenômeno de difusão com maior força, onde a evaporação da água ocorre do interior do alimento para a superfície que está exposta ao ar quente de secagem. Este período é chamado de segundo período de velocidade baixa. O Ponto E, conhecido como conteúdo de umidade de equilíbrio (M_e), é o limite do processo de secagem, já que a água que se encontra neste ponto é a água ligada ao alimento que não pode ser evaporada e que depende da condição do ar de secagem (HALL, 2006).

2.7 Modelagem da cinética de secagem

O processo de secagem de um produto, sob condições constantes de temperatura, umidade relativa e velocidade do ar, pode ser dividido em um período de velocidade constante e outro de velocidade decrescente (HALL, 1980; FOUST et al., 2008).

O conteúdo de umidade em base seca (g de água/g de sólido seco ou b.s.) é definido pela razão entre a quantidade de água do alimento e a quantidade de sólido seco, representado pela equação 1.

$$X = \frac{m_{sw} - m_{ss}}{m_{ss}} \quad (1)$$

onde: X = conteúdo de umidade (g de água/g de sólido seco ou b.s.);

m_{sw} = massa de sólido úmido;

m_{ss} = massa de sólido seco.

2.7.1 Período a taxa constante

Matematicamente, o período com taxa constante pode ser determinado pela equação 2:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{h \cdot Area \cdot (T_{amb} - T_{bu})}{\lambda} \quad (2)$$

onde dX/dt é a taxa de secagem, Área é a área da superfície exposta (m^2), h é o coeficiente de transferência de massa ($W/m^2 \cdot ^\circ C$), λ é o calor de vaporização (J/kg), T_{amb} é a temperatura ambiente ($^\circ C$) e T_{bu} é a temperatura de bulbo úmido ($^\circ C$) (HALL, 2006).

Devido à superfície do material estar úmida e a temperatura ser igual à temperatura de bulbo úmido do ar de secagem, despreza-se a transferência de calor por condução e radiação. Normalmente a equação de transferência de calor fornece uma estimativa mais segura da taxa de secagem do que a equação de transferência de massa, porém, correlações são propostas na literatura para permitir que as constantes nestas relações sejam fixadas com segurança

(TREYBAL, 1980). Estas constantes são função da espessura do filme de ar que envolve o produto na secagem e, desta maneira, são afetadas pela velocidade do ar e o seu ângulo de colisão sobre a superfície seca. Expresso em termos de fluxo de massa de ar (G , em $\text{kg/m}^2.\text{s}$), o coeficiente de transferência para fluxo de ar paralelo a superfície do produto é dado pela equação 3.

$$h = C_1 \cdot (G)^{0,8} \quad (3)$$

Para o fluxo de ar no ângulo direto da superfície de secagem o coeficiente de transferência de calor é dado pela equação 4.

$$h = C_2 \cdot (G)^{0,4} \quad (4)$$

onde C_1 e C_2 são constantes.

As equações (3) e (4) indicam que o aumento do fluxo de massa de ar acelera a taxa de secagem. Adicionalmente, uma velocidade mais alta minimiza as diferenças de umidade entre o interior e o exterior de um sistema de secagem e desta forma o teor de umidade do produto pode-se manter constante (FORSON et al., 2007).

2.7.2 Período a taxa decrescente

De acordo com Queiroz et al. (1985) são dois os métodos comumente usados para analisar a secagem de produtos biológicos no período a taxa decrescente: o empírico e o teórico. O método empírico consiste em formar grupos físicos adimensionais que podem ser facilmente investigados por experimentos de laboratório e baseia-se nas condições externas, como

temperatura, umidade e velocidade do ar de secagem. Entretanto, não fornece indicação sobre o transporte de energia e de água no interior dos produtos. Os métodos teóricos usados para descrever o processo de secagem são baseados em leis físicas que tentam explicar o mecanismo de transferência de água (KAR et al., 2008).

2.7.2.1 Modelos empíricos empregados para a análise no período de taxa decrescente

Estes modelos empíricos de secagem em camada delgada seriam aqueles que concorreriam para que houvesse harmonia entre a teoria e a facilidade de uso. A secagem em camada delgada refere-se ao processo no qual o material a ser seco está inteiramente exposto ao ar que se move através dele. Utiliza-se a Lei de Newton para representar a taxa de variação da temperatura de um corpo circundado por um fluido à temperatura constante (HALL, 2006).

$$\frac{d\theta}{dt} = -\xi \cdot (\theta - \theta_e) \quad (5)$$

onde: ξ é a constante de resfriamento ou aquecimento (K/s); θ (K) é a temperatura do produto em qualquer tempo t e θ_e (K) é a temperatura do meio que envolve o produto.

Esta equação é uma equação diferencial linear de primeira ordem, cuja solução pode ser obtida por separação de variáveis e posterior integração, resultando na equação exponencial (equação 6).

$$\int_{\theta_e}^{\theta} \frac{d\theta}{(\theta - \theta_e)} = \int_{t_0}^t -\xi dt$$

$$\frac{\theta - \theta_e}{\theta_0 - \theta_e} = e^{-\xi t} \quad (6)$$

Atualmente, são empregados muitos modelos empíricos para as análises de curvas de secagem, os quais derivam do resultado anterior, como os mostrados nas equações 7 a 9 que representam, respectivamente, os modelos de Page, Lewis e Henderson-Pabis.

O modelo de Page

$$M = \frac{X - X_e}{X_i - X_e} = \exp(-kt^N) \quad (7)$$

O modelo de Lewis:

$$M = \frac{X - X_e}{X_i - X_e} = \exp(-kt) \quad (8)$$

O modelo de Henderson-Pabis:

$$M = \frac{X - X_e}{X_i - X_e} = a \cdot \exp(-kt) \quad (9)$$

onde: M é a razão de umidade (adimensional), X (g de água/g de sólido seco) é a umidade do produto no tempo t, X_i é o conteúdo de umidade inicial (g de água/g de sólido seco), X_e é o conteúdo de umidade de equilíbrio (g de água/g de sólido seco), k é a constante de velocidade de secagem (s^{-1}), “N” e “a” são constantes (ROBERTS et al., 2008; CARLESSO et al., 2005).

2.7.2.2 Modelos teóricos empregados para a análise no período de taxa decrescente

A principal teoria utilizada para interpretar a secagem de alimentos e de produtos agrícolas é a teoria da difusão da umidade como líquido ou vapor, representada pela segunda lei de Fick, mostrada na Equação 10 (CRANK, 1975).

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{ap} \nabla X) \quad (10)$$

onde, X é a umidade (g de água/g de sólido seco, b.s), t é o tempo (s) e, D_{ap} é a difusividade aparente (m²/s).

Os modelos que empregam a teoria da difusão podem descrever de forma aceitável o perfil da distribuição de água no interior de determinado produto agrícola desde que seja possível correlacionar sua forma à geometria de um sólido perfeito, além da exigência do estabelecimento de uma relação funcional entre o coeficiente de difusão, o teor de umidade e a temperatura (RATTI, 2009; CLEMENTE et al., 2007).

Crank (1975) apresenta uma serie de soluções analíticas a partir da segunda lei de Fick, para determinar a difusividade aparente para uma série de sólidos com formas geométricas regulares. Assumindo a forma geométrica de placa plana infinita, cilindro infinito ou esfera, onde a transferência interna de umidade durante a secagem é apenas em uma direção e, quando o coeficiente de difusão D_{ap} é considerado constante, o conteúdo de umidade inicial X_i (g de água/g de sólido seco, b.s) é distribuído uniformemente no interior do produto desprezando as resistências externas à transferência de massa. O teor de umidade na superfície da amostra permanece constante durante o processo e seu valor corresponde ao termo de umidade de equilíbrio X_{eq} (g de água/g de sólido seco, b.s) do produto.

As soluções analíticas da Lei de Fick para uma placa infinita (Equações 11.a e 11.b) e cilindro infinito (Equação 12) são mostradas a seguir. Multiplicando-se os resultados obtidos nas Equações 11 e 12, obtém-se o resultado para cilindro finito (equação 13).

$$M_{(x,t)L} = \frac{X-X_e}{X_i-X_e} = 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{\lambda_n L} e^{(-D_{ap}\lambda_n^2 t)} \cos(\lambda_n x) \quad (11.a)$$

onde: $\lambda_n L = (2n + 1) \frac{\pi}{2}$ (11.b)

$$M_{(r,t)C} = \frac{X-X_e}{X_i-X_e} = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\lambda_n R_{eq} J_1(\lambda_n R_{eq})} e^{(-D_{ap}\lambda_n^2 t)} J_0(\lambda_n r) \quad (12)$$

$$M_{(x,r,t)CF} = M_{(x,t)L} \cdot M_{(r,t)C} \quad (13)$$

onde D_{ap} = difusividade aparente (m^2/s), L = espessura média do produto (m), R_{eq} = raio equivalente do cilindro (m), t = tempo de secagem (s), J_0 e J_1 = funções de Bessel de primeira espécie e ordem 0 e 1, respectivamente, n = número de termos na séries na solução analítica ($n=20$), r = posição (m); λ_n = raízes da função de Bessel na equação (5) tal que $J_0(\lambda_n R) = 0$.

2.8 Isotermas de Sorção

A água, além de ser um componente essencial para o organismo humano, tem também uma grande importância nos produtos alimentícios, pois determina a perecibilidade destes, já que fornece condições para as degradações física, química e microbiológica dos alimentos. A estabilidade e a segurança de um alimento podem ser preditas com mais êxito pela atividade de água do que pelo teor de umidade. A atividade de água correlaciona-se com as velocidades de crescimento microbiano e outras reações de deterioração, sendo, portanto, um indicador útil quanto à estabilidade de um alimento e sua deterioração. Por meio da secagem, congelamento

ou da adição de açúcar ou sal a água livre pode tornar-se indisponível e inibir o crescimento microbiano.

A qualidade do produto final pode ser controlada pela escolha do método e condições mais apropriadas. Análises do processo afetando a estabilidade física, química e microbiológica dos alimentos os quais determinam sua qualidade, são largamente baseadas nas isotermas de sorção de umidade dos materiais envolvidos. Estas isotermas também revelam informações sobre o mecanismo de sorção e as interações dos biopolímeros dos alimentos com a água. Finalmente, elas são importantes no projeto e otimização das operações unitárias como preservação, secagem, estocagem, embalagem e mistura. A sorção de água é um dos parâmetros mais importantes que contribuem para prever a performance tecnológica e a qualidade dos produtos durante a estocagem.

O conceito de atividade de água é muito usado por pesquisadores e processadores da indústria de alimentos. É definida, conforme mostrado na equação 14, como a razão entre a pressão de vapor exercida pela água no alimento e a pressão de vapor da água pura na mesma temperatura (HELDMAN e LUND, 1992). Quando a pressão de vapor de água do alimento se iguala à pressão de vapor da água no ambiente, a umidade do alimento está em equilíbrio com a umidade do ambiente.

$$a_w = \frac{P}{P_0} = \frac{URE}{100} \quad (14)$$

onde: P = Pressões de vapor de água no sistema; P₀ = Pressão de água líquida pura na mesma temperatura; URE = Umidade relativa do ar.

A relação entre a atividade de água e a umidade relativa do ar permite prever quais os alimentos irão ganhar ou perder umidade quando forem expostos a um ar com determinada umidade relativa.

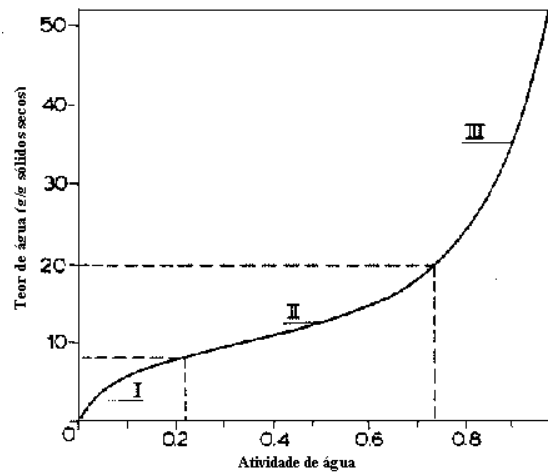
As isotermas são curvas que exibem a variação do teor de umidade de equilíbrio de uma amostra em função de sua atividade de água em uma determinada temperatura. As isotermas podem ser de adsorção (ganho de umidade) ou de dessorção (perda de umidade).

A isoterma de adsorção geralmente não se sobrepõe à de dessorção. Esse fenômeno é denominado histerese. Para um determinado valor de a_w , o conteúdo de umidade da amostra durante o processo de dessorção é maior do que para o de adsorção (BOBBIO e BOBBIO, 1992). A intensidade da histerese, a forma das curvas, pontos iniciais e finais podem variar em função de fatores como a natureza do alimento, mudanças físicas que o alimento sofre no processo de secagem e hidratação, mas o mais importante é a temperatura (a histerese se torna mais evidente em baixas temperaturas).

Na Figura 5 é representada uma isoterma dividida em três regiões. Na região I, a água está fortemente ligada ao produto (água não congelável). Essa água é adsorvida pelos sítios polares (grupos fortemente polares) do alimento e também se liga a outras moléculas de água através de pontes de hidrogênio. É denominada água da monocamada. Na região II, a água ocupa os sítios remanescentes, formando várias camadas em torno dos grupos hidrofílicos. Ela está disponível como solvente e é denominada água de multicamadas. Na região III se encontra a água mais fracamente ligada, a qual é congelável e está disponível como solvente.

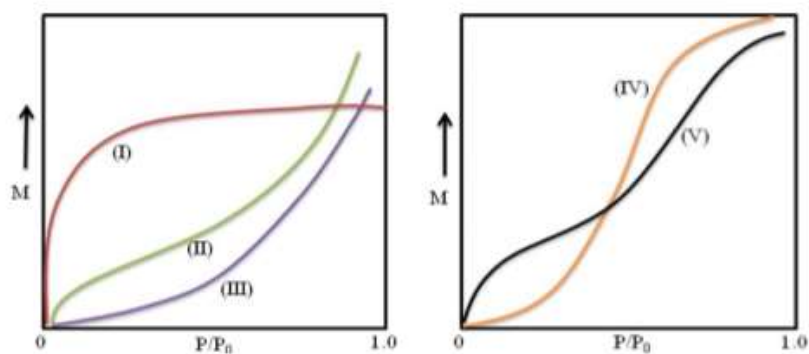
Para a maioria dos alimentos, a forma das isotermas de sorção é sigmoideal. Como o comportamento de sorção de água do material é determinado por sua composição química e pelo estado físico-químico de seus constituintes, as isotermas dos produtos alimentícios diferem consideravelmente entre si. Produtos com amido, incluindo os cereais, absorvem mais água a baixas atividades de água em comparação com produtos ricos em proteína, como a carne. Açúcares, em geral, representam um grupo de materiais que exibem dois comportamentos na sorção. No estado amorfo são mais higroscópicos que no estado cristalino (WOLF et al., 1985).

Figura 5: Região de isotermas de sorção para produtos alimentícios (HELDMAN e LUND, 1992).



Brunauer et al. (1940) classificaram as isotermas em cinco tipos, conforme Figura 6. A isoterma do tipo I é denominada Langmuir e a do tipo II sigmóide ou em forma de S. Os outros três tipos não possuem nomes especiais. As isotermas de sorção de umidade da maioria dos alimentos apresentam-se não-lineares, sendo classificadas como do tipo II, podendo apresentar pequenas variações conforme a estrutura física, a composição química e a temperatura. A Figura 6 mostra estes cinco tipos de isotermas. De acordo com Okos et al. (1992), as isotermas podem ser influenciadas pela área de superfície e porosidade dos materiais.

Figura 6: Cinco tipos de isotermas de sorção de Van Der Waals (BRUNAUER, 1940).



Na Figura 6, pode-se observar que a curva tipo I é onde a água está fortemente ligada ao produto. Na curva tipo II, a água está pouco ligada ao produto e geralmente presente em pequenos capilares. Na curva tipo III, o conteúdo de água presente no produto encontra-se em grandes capilares onde pode ser considerada como água livre. As curvas tipo IV e V, a adsorção máxima ocorre a uma pressão inferior à pressão de vapor do gás (BARBOSA-CÁNOVAS et al., 2007).

Nos sólidos, o tamanho dos poros da estrutura interna resulta ser um limitante para adsorver água, porém as isotermas de sorção da maioria dos alimentos são não-linear, geralmente sigmoidal.

As isotermas constituem uma importante ferramenta para caracterizar os principais componentes dos alimentos responsáveis pela capacidade de sorção de água. De acordo com Alves (2007), geralmente os alimentos ricos em proteínas apresentam o comportamento sigmoidal e os alimentos ricos em açúcares apresentam as curvas na forma exponencial. Apesar desta classificação em função da composição do alimento, outros autores verificaram que para alimentos com distintas composições o comportamento verificado foi o mesmo. Goula et al. (2008) relataram que as isotermas de adsorção de polpa de tomate desidratada em spray dryer apresentaram o mesmo comportamento, tipo sigmoidal. McMinn et al. (2005) concluíram que as isotermas de materiais em pó ricos em amido também apresentam isotermas do tipo sigmoidal. Esse mesmo comportamento foi encontrado também para cebola desidratada em forma de retângulo (MAZZA e LEMAGUER, 1978).

Lewicki (1997) relata que a classificação das isotermas pode ser baseada nos parâmetros C e K, obtidos através do ajuste do modelo de GAB aos dados experimentais. As isotermas apresentam comportamento sigmoidal quando os valores encontrados pelo ajuste estão nos seguintes intervalos: $0,24 < K \leq 1$ e $5,67 \leq C \leq \infty$.

As características mais importantes de qualidade de pimentas são a cor e pungência. As pimentas produzidas para condimentos e suplementos culinários são submetidas a armazenamento a longo prazo. Durante esse tempo, importantes alterações físico-químicas e biológicas podem ter lugar com um forte impacto sobre a cor e pungência. Portanto, é necessário investigar o teor de umidade de equilíbrio destes produtos para diversas umidades relativas e temperaturas para permitir que as condições de armazenamento das pimentas sejam corretamente especificadas. O controle automático destas condições requer uma descrição matemática de confiança da umidade de equilíbrio em função da umidade relativa de equilíbrio, utilizando modelos adequados (KALEEMULLAH e KAILAPPAN, 2004).

2.8.1 Modelagem Matemática

Para a tecnologia de processos, em especial na indústria de alimentos, farmacêutica, bebidas e álcool, é essencial um bom entendimento da umidade de equilíbrio nas isotermas de sorção para estabelecer o conteúdo crítico de umidade de materiais de origem biológica e para potencializar a predição das mudanças na estabilidade dos alimentos. Para a predição do conteúdo de umidade de sorção, encontram-se ao redor de 270 modelos matemáticos em uso, com dois ou mais parâmetros como constantes. Os modelos são propostos para avaliar o conteúdo de umidade nas isotermas de sorção e classificam-se em: teóricos, semi-empíricos e empíricos (BARBOSA-CÁNOVAS et al., 2007).

Vários autores têm estudado modelos matemáticos que descrevem o comportamento de sorção de umidade. Alguns desses modelos estão baseados na teoria do mecanismo de sorção, outros são empíricos ou semi-empíricos (RIZVI, 2005). Esses modelos descrevem o comportamento do processo de sorção de umidade e possibilitam a quantificação de parâmetros para cada tipo de alimento estudado.

Alguns modelos podem ser considerados mais adequados que outros, pois descrevem com maior precisão o fenômeno de sorção numa ampla faixa de atividade de água e fornecem parâmetros que permitem relacionar o efeito da temperatura sobre as isotermas.

Dentre os modelos disponíveis na literatura, os apresentados nas Equações 15 a 21 são alguns dos utilizados para descrever o comportamento das isotermas de alimentos.

Iglesias-Chirife (Iglesias e Chirife., 1982)

$$X_{eq} = (A) * \left(\frac{a_w}{(1 - a_w)} \right) + B \quad (15)$$

Oswin (OSWIN, 1946)

$$X_{eq} = A \cdot \left(\frac{a_w}{(1 - a_w)} \right)^B \quad (16)$$

Halsey modificado (Iglesias e Chirife, 1976)

$$X_{eq} = \left(\frac{-c}{\ln a_w} \right)^{1/n} \quad (17)$$

Peleg (PELEG, 1993)

$$X_{eq} = K_1 \cdot a_w^{n_1} + K_2 \cdot a_w^{n_2} \quad (18)$$

GAB (Guggenheim – Anderson – de Boer),

$$X_{eq} = \frac{X_m \cdot C \cdot K \cdot a_w}{(1 - K \cdot a_w) * (1 + (C - 1) \cdot K \cdot a_w)} \quad (19)$$

(VAN DEN BERG, 1985)

$$K = K_0 \exp\left(\frac{\Delta H_k}{RT}\right) = K_0 \exp\left(\frac{H_n - H_l}{RT}\right) \quad (19.a)$$

$$C = C_0 \exp\left(\frac{\Delta H_c}{RT}\right) = C_0 \exp\left(\frac{H_0 - H_n}{RT}\right) \quad (19.b)$$

BET (Brunauer, Emmett and Teller, 1938)

$$X_{eq} = \frac{M_o c \cdot a_w}{(1 - a_w) * (1 + (c - 1) \cdot a_w)} \quad (20)$$

Kaleemullah

(KALEEMULLAH, 2002)

$$X_{eq} = \left(\frac{\ln[(a - a_w)/b]}{(-c.T)^{(1/d)}} \right) \quad (21)$$

onde X_{eq} é a umidade de equilíbrio (g de água/g de sólido seco); C, K, X_m (umidade de monocamada) são constantes do modelo de GAB; C_o e K_o , ΔH_c e ΔH_K também são constantes obtidas através do modelo de GAB e são relacionadas aos parâmetros C e K respectivamente; R é a constante universal dos gases (8,314 J/mol K); T é a temperatura absoluta (K); A e B são constantes dos modelos de Oswin e Iglesias-Chirife; K_1 , K_2 , n_1 e n_2 são constantes do modelo de Peleg; M_o (umidade de monocamada) e “c” constantes do modelo de BET; “a”, “b”, “c” e “d” são as constantes do modelo de Kaleemullah; C_o e K_o fatores entrópicos; H_o , H_n , e H_l são as entalpias molar de sorção da monocamada, multicamada no topo da monocamada, e capacidade líquida, respectivamente.

O modelo de Kaleemullah apresentado na equação 21 foi desenvolvido para pimentas por Kaleemullah (2002).

2.8.2 Efeito da Temperatura nas Isotermas de Sorção

O efeito da temperatura na isoterma de sorção é de grande importância dado que os alimentos são expostos a variações de temperatura durante o armazenamento e processamento, mudando constantemente a atividade de água. Para se obter uma umidade de equilíbrio em uma isoterma de sorção, a temperatura deve ser especificada e mantida constante, por afetar a mobilidade das moléculas da água e a dinâmica de equilíbrio entre o vapor e as fases adsorvidas. Portanto, quando se determinam as umidades de equilíbrio em uma isoterma de sorção, a temperatura deve estar constante (BARBOSA-CÁNOVAS et al., 2007).

Irvin Langmuir (1916) foi o primeiro pesquisador em descrever a dependência das camadas superficiais com a pressão de vapor a uma temperatura fixa. O efeito da temperatura

na umidade das isotermas de sorção serve como base na hora de definir as diferentes propriedades termodinâmicas da água nos alimentos (STRUMILLO et al., 2006).

2.8.3 Propriedades Termodinâmicas da Água

As propriedades termodinâmicas da água e as isotermas de sorção de umidade são ferramentas úteis na determinação das interações água/material e a água contida na superfície e no interior da estrutura dos alimentos, como também para fornecer informações úteis na avaliação das operações de processamento de alimentos, tais como secagem, mistura e armazenamento (PÉREZ-ALONSO et al., 2006). O conhecimento das isotermas de sorção a diferentes temperaturas permite uma avaliação do calor de sorção que determina a interação entre o adsorvente e o adsorvido. Normalmente, a determinação desta propriedade significa analisar os dados experimentais das isotermas de sorção através da equação de Clausius-Clapeyron (Equação 22), a um teor de umidade constante.

$$\frac{\partial(\ln a_w)}{\partial(1/T)} = -\frac{(Q_{st} - \lambda)}{R} = \frac{-q_{st}}{R} \quad (22)$$

onde q_{st} é o calor líquido isostérico de sorção (J/mol), a_w a atividade de água, T a temperatura (K) e R a constante universal dos gases (8,314 J/mol.K) (BASU et al., 2006).

O conhecimento da dependência do calor de sorção da água em função do teor de umidade poderá ser utilizado para estimar as necessidades energéticas no processo de secagem e fornecer dados importantes do comportamento da água nos produtos alimentícios (TSAMI et al., 1991).

O calor isostérico de sorção Q_{st} (J/mol) (Equação 23) é a soma do calor líquido isostérico de sorção (q_{st}), também chamado entalpia diferencial, com a energia de vaporização da água pura (λ) (BASU et al., 2006).

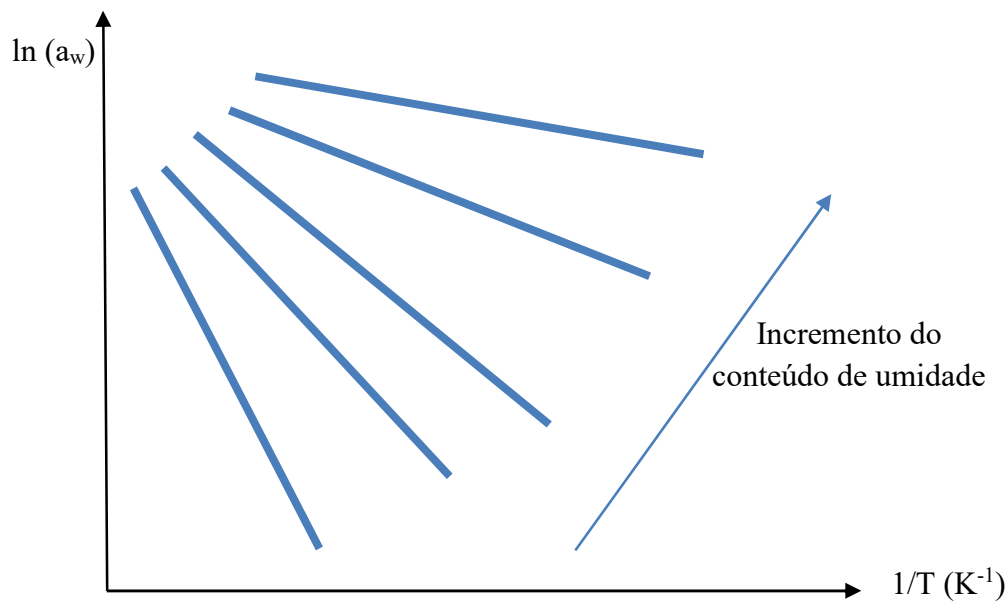
$$Q_{st} = q_{st} + \lambda \quad (23)$$

O calor de sorção calcula o excesso de energia para a remoção da água e não existem na literatura dados sobre esta propriedade para diferentes alimentos. O calor isostérico líquido de sorção corresponde ao calor liberado ou absorvido pelo produto, a pressão constante, e é utilizado como indicador da força de ligação entre a água e o sólido (MOREIRA et al., 2008). Para produtos secos, ele é essencial para a modelagem de diversos processos agroindustriais e seu armazenamento. Já a energia de vaporização da água pura é definida como a quantidade de energia necessária para mudar uma unidade de massa da fase líquida para vapor a uma dada temperatura. Logo, o calor isostérico é a energia total necessária para transferir as moléculas de água no estado de vapor para uma superfície sólida, ou vice-versa (FASINA, 2006), sendo útil em modelos de secagem, no cálculo do consumo de energia durante a secagem, na concepção de secadores e na descrição de qualquer transferência de calor e massa envolvidos neste processo (YANG e CENKOWSKI, 1993). Em geral, o calor isostérico de sorção é maior que o calor latente de vaporização da água pura a uma dada temperatura e pode ser considerado como um indicativo de forças de atração intermoleculares entre os sítios sortivos e a água (STRUMILLO et al., 2006).

Portanto, para prever a a_w de um alimento a qualquer temperatura, a umidade de equilíbrio das isotermas de sorção devem ser determinadas pelo menos em duas temperaturas. Assim, quando analisa-se graficamente $\log a_w$ vs. $1/T$, pode-se observar uma linha reta a um teor de umidade constante (Figura 7), e a a_w , para qualquer temperatura, a um conteúdo de umidade, pode ser encontrada (GARCÍA-PÉREZ et al., 2008; MULET et al., 1999). A inclinação da linha (q_{st}/R) tende a zero com o incremento da umidade, sendo um indicativo da

redução das interações da água (menos energia de ligação) com a superfície de adsorção, comportando-se mais como água pura (SIMAL et al., 2007; SÁNCHEZ et al., 1997).

Figura 7: Tendências das linhas do gráfico $\ln a_w$ versus $1/T$.



A variação da entropia também pode ser associada com as forças de ligação ou de repulsão no sistema. A entropia diferencial de um material é proporcional ao número de sítios de sorção disponível correspondente a um nível específico de energia (MOREIRA et al., 2008), e indica o estado de mobilidade das moléculas de água no produto. Segundo Mazza e LeMaguer (1978), esta entropia descreve o grau de desordem e aleatoriedade do movimento das moléculas de água e tem sido utilizada para explicar os modos de sorção de água, por material biológico.

A energia livre de Gibbs (ΔG) é influenciada pelas propriedades termodinâmicas, entalpia e entropia, e indica a espontaneidade energética da interação água-sorvente, fornecendo a medida da disponibilidade de energia do processo, sendo, portanto, um indicativo da afinidade dos adsorventes com a água, ou seja se a sorção de água ocorre em um processo espontâneo ($\Delta G < 0$) ou em um processo não-espontâneo ($\Delta G > 0$). Por meio da equação de Gibbs-

Helmholtz (Equação 24), a variação na entropia diferencial molar (ΔS_{dif}) pode ser calculada (SIMAL et al., 2007).

$$\Delta S_{dif} = \frac{q_{st} - \Delta G}{T} \quad (24)$$

onde: ΔS_{dif} é a entropia diferencial (J/mol·K) e ΔG é a energia livre de Gibbs (J/mol).

A entropia diferencial também pode ser calculada como o coeficiente linear da equação de $\ln a_w$ versus $1/T$ multiplicada pelo valor da constante universal dos gases ideais (R) (TELIS-ROMERO et al., 2005).

Em termodinâmica, a energia livre de Gibbs (ΔG) é conhecida como um potencial termodinâmico que mede o trabalho "útil" ou o trabalho inicial obtido através de um processo isotérmico, em um sistema isobárico. Assim como em mecânica, onde a energia potencial é definida como a capacidade para realizar um trabalho, a similaridade entre diferentes potenciais tem significados diferentes. A equação (25) foi usada no cálculo de ΔG (BASU et al., 2006).

$$\Delta G = R.T. \ln a_w \quad (25)$$

Mudanças na energia livre são resultado da absorção de água, as quais são geralmente acompanhadas de alterações na entalpia e entropia (GARCÍA et al., 2008). Substituindo a Equação 25 na Equação 24 e rearranjando, obtém-se a equação 26.

$$\ln a_w = \frac{\Delta H_{dif}}{RT} - \frac{\Delta S_{dif}}{R} \quad (26)$$

O conhecimento do efeito da temperatura sobre os fenômenos de sorção fornece informações úteis relacionadas a mudanças de energia no sistema. A dependência da atividade de água com a temperatura pode ser estimada utilizando princípios termodinâmicos e equações de sorção em função da temperatura (BASU et al., 2006).

Os valores de ΔH_{dif} e ΔS_{dif} podem ser correlacionados através da teoria da compensação isocinética, sendo esta uma ferramenta para o reconhecimento dos diferentes mecanismos de sorção da água em diferentes condições (RIZVI, 1995). Ela indica que a compensação surge pelas alterações na natureza das interações solvente-soluto.

O método consiste em construir um gráfico de ΔH_{dif} versus ΔS_{dif} a fim de obter a temperatura isocinética (T_B) e a energia livre (ΔG_B) a T_B (BERISTAIN et al., 1996), conforme equação 27. Todos os coeficientes de regressão são aceitos, entretanto, para confirmar a existência da compensação, o teste de Krug et al. (1976a, 1976b) deve ser usado. Este teste compara T_B com a temperatura harmônica (T_{hm}), definida pela equação 28. A T_B representa a temperatura onde todas as reações em série no produto ocorrem a uma mesma taxa, ou seja, quando o produto se encontra em equilíbrio (Heyrovsky, 1970). Um intervalo de confiança (1- α) 100% para T_B pode ser calculado a partir da equação 29.c. (BERISTAIN et al., 1996).

$$\Delta H_{dif} = T_B \cdot \Delta S_{dif} + \Delta G_B \quad (27)$$

$$T_{hm} = \frac{n}{\sum_1^n 1/T} \quad (28)$$

$$T_B = T_B \pm t_{m-2, \alpha/2} \sqrt{V(T_B)} \quad (29.a)$$

onde:

$$T_B = \frac{\sum((\Delta H_{dif})_T - \overline{(\Delta H_{dif})_T})(\Delta S_{dif})_T - \overline{(\Delta S_{dif})_T})}{\sum((\Delta S_{dif})_T - \overline{(\Delta S_{dif})_T})^2} \quad (29.b)$$

$$V(T_B) = \frac{\sum((\Delta H_{dif})_T - \Delta G_B - T_B(\Delta S_{dif})_T)^2}{(m-2) \sum((\Delta S_{dif})_T - \overline{(\Delta S_{dif})_T})^2} \quad (29.c)$$

onde: n = número de isotermas construídas;

m = número de pares ΔH e ΔS utilizados;

$\overline{\Delta H_{\text{dif}}}$ = variação de entalpia diferencial média

$\overline{\Delta S_{\text{dif}}}$ = variação de entropia diferencial média

De acordo com Krug et al. (1976a, 1976b) existe um padrão de compensação química linear se $T_B \neq T_{hm}$. Se T_{hm} cai dentro do intervalo de T_B , a distribuição de dados observados na curva ΔH_{dif} vs ΔS_{dif} é apenas uma propagação do erro experimental, não sendo devido a fatores químicos ou entrópicos.

De acordo com Leffler (1955) se $T_B > T_{hm}$, o mecanismo de controle de sorção das moléculas de água sobre a estrutura da matriz sólida do alimento é controlado pela entalpia, mas se $T_B < T_{hm}$, o processo é controlado pela entropia.

Azuara e Beristain (2006) propuseram que se o processo de sorção é controlado pela entropia, a sorção da água ocorre nos microporos e estes funcionam como barreiras. Por outro lado, se os mecanismos entálpicos controlam a sorção, as ligações da água e da matriz sólida são devidas às interações hidrofóbicas e hidrofílicas (BERISTAIN et al., 1996).

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

Determinar a cinética de secagem da pimenta malagueta a 40, 50, 60 e 70°C através da secagem em secador de leito fixo com velocidade do ar constante e avaliar suas propriedades de sorção após secagem. Tem-se também como objetivo avaliar a influência da temperatura de secagem sobre o teor de capsaicina presente na pimenta malagueta inteira.

3.2. Objetivos Específicos

- Determinar a cinética de secagem e as correspondentes taxas de secagem em um secador de leito fixo nas temperaturas 40, 50, 60 e 70°C.
- Calcular o coeficiente de difusão da pimenta malagueta utilizando a solução analítica da segunda lei de Fick para geometria de cilindro finito.
- Determinar as isotermas de adsorção de água pelo método gravimétrico da pimenta malagueta seca nas temperaturas de 40, 50, 60 e 70 °C.
- Determinar as propriedades termodinâmicas de sorção de água da pimenta malagueta desidratada: calor líquido isostérico de sorção, entropia diferencial e energia livre de Gibbs através do melhor modelo ajustado aos dados experimentais das isotermas de sorção.
- Avaliar a teoria da compensação isocinética a fim de determinar se o processo é controlado pela entalpia ou pela entropia.
- Determinar o teor de capsaicina presente na pimenta malagueta *in natura* e após o processo de secagem através de análises de cromatografia líquida de alta eficiência, HPLC.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Matéria-prima

Utilizaram-se pimentas malaguetas (*Capsicum frutescens*), compradas no mercado local de São José do Rio Preto – SP. Após o recebimento das pimentas, estas eram imediatamente utilizadas para secagem, ou então armazenadas em potes de plástico fechados sob refrigeração para uso durante a semana.

4.2. Análises físico-químicas da pimenta malagueta

A composição centesimal quanto à umidade, lipídios, proteínas, cinzas e carboidratos foi determinada pelo método AOAC (1995).

Determinaram-se os teores de umidade da pimenta *in natura* utilizando o método de secagem em estufa a vácuo a 60°C e 600 mmHg por 48 horas; teor de proteínas por micro-*Kjeldahl*; lipídeos por *Bligh Dyer*; cinzas em mufla a 550°C e carboidratos por diferença. Todos os ensaios foram feitos em triplicata.

4.3. Dimensões da pimenta

Mediram-se comprimento (Cp), diâmetro inferior (DI), diâmetro superior (DS) e maior diâmetro (DM) de dez amostras de pimentas malaguetas *in natura* com paquímetro, em centímetros.

Calcularam-se o diâmetro equivalente (Φ), a esfericidade (ϵ) e a relação entre o comprimento e o maior diâmetro (C_p/DM), conforme mostram as equações 30 e 31 (FOUST et al., 2008).

$$\phi = (DI.DM.DS)^{(1/3)} \quad (30)$$

$$\epsilon = \frac{\phi}{DM} \quad (31)$$

4.4. Ensaios de Secagem no secador de leito fixo

Os ensaios de secagem e isotermas de sorção foram efetuados na Planta de Secagem e no Laboratório de Propriedades Térmicas de Alimentos do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos (DETA) da UNESP campus São José do Rio Preto. O secador utilizado nos ensaios é mostrado na Figura 8a.

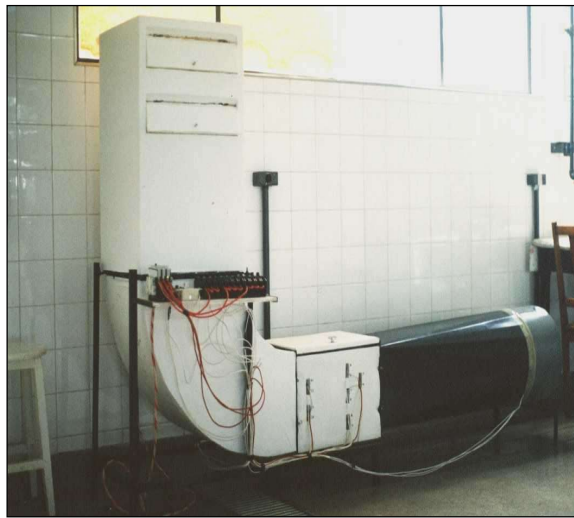
O secador é formado por três seções principais: seção de entrada do ar, constituída de um ventilador centrífugo que confere a velocidade ao ar de entrada; seção de aquecimento, composta por nove resistências elétricas independentes, sendo uma com controle de temperatura e câmara de secagem.

As variáveis do processo foram monitoradas manualmente durante cada experimentação. O secador foi previamente colocado nas condições pré-determinadas de secagem por 30 minutos.

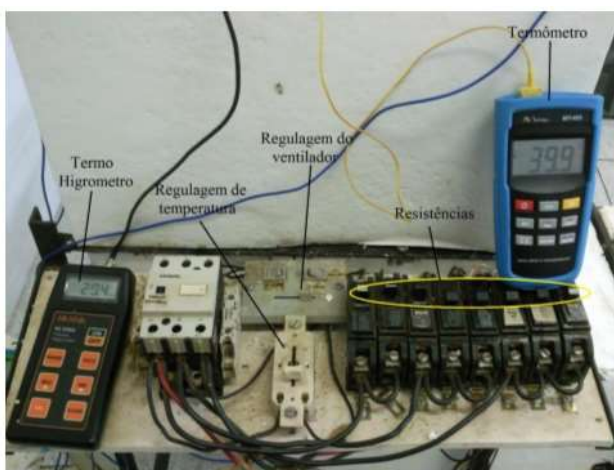
A velocidade média do ar foi ajustada pelo botão de regulagem do ventilador mostrado na Figura 8b, e medida por um anemômetro de ventoinha (modelo NA-3050, ICEL Manaus, Brasil) localizado na entrada de ar do ventilador, e a umidade relativa, por um termo-higrômetro (modelo HI 9564, HANNA, USA) colocado na parte central do interior do secador em contato com a parte superior das bandejas.

A temperatura de entrada do ar foi ajustada pela combinação das resistências elétricas e medida através de um termômetro colocado na lateral da câmara do secador. O ar passava perpendicularmente às bandejas. A disposição das pimentas nas bandejas são mostradas na Figura 8c, constituída por uma única camada.

Figura 8. (a) Secador de leito fixo utilizado para secagem das pimentas malaguetas; (b) controle das variáveis; (c) disposição das pimentas nas bandejas.



(a)



(b)



(c)

As secagens convectivas das pimentas foram realizadas com velocidade do ar de aproximadamente 1,6 m/s, nas temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C por 5 horas. As amostras eram pesadas na bandeja a cada 10 minutos, em balança semi-analítica, e os teores de umidade (base seca) inicial e final foram determinados pelo método da estufa a 105°C por 24 horas. Mediram-se também a umidade relativa do ar de secagem e do ar ambiente, assim como a temperatura deste último. Realizaram-se também ensaios de secagens com as 4 temperaturas até o equilíbrio para os estudos das isotermas de adsorção (item 4.7) e análise do teor de capsaicina por cromatografia líquida de alta eficiência (item 4.9).

4.5. Taxa de Secagem

A taxa de secagem (R_x) das pimentas malaguetas nas 4 temperaturas de secagem foi calculada, aproximadamente, conforme equação 32.

$$R_x = -\frac{dX}{dt} \quad (32)$$

onde: X = umidade em base seca (g de água/g de sólido seco); t = tempo de secagem (s).

Plotou-se o gráfico de taxa de secagem versus umidade (g de água/g de sólido seco) obtida ao longo das 5 horas de secagem, a cada 10 minutos, para avaliação do período de secagem constante e decrescente, a fim de escolher as melhores equações para a determinação da cinética de secagem das pimentas nas 4 temperaturas de secagem. Verificou-se também a qual temperatura de secagem ocorreu a maior taxa de secagem.

4.6. Cinética de Secagem e Coeficiente de Difusão

Através de pesagens periódicas das bandejas contendo o produto, determinaram-se curvas de umidade versus tempo (curvas de secagem).

Na modelagem das curvas de secagem para as pimentas, foram empregados os modelos empíricos de Henderson-Pabis (equação 9), Lewis (equação 8), Page (equação 7) e o modelo teórico difusivo (derivado da solução analítica da segunda lei de Fick) considerando geometria de cilindro finito (equação 13). As constantes empíricas destes modelos e a difusividade através do modelo difusivo foram determinadas experimentalmente através das curvas de secagem às temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C e velocidade do ar de 1,6 m/s. Os ajustes para o modelo teórico difusivo foram obtidos com auxílio do software *Prescribed Adsorption Desorption* (Silva e Silva, 2008), utilizado para cálculo da difusividade baseado em dados experimentais.

Com a finalidade de obter avaliações corretas das curvas de secagem com os modelos descritos, foram empregados dados experimentais determinados nas condições iniciais da secagem (umidade inicial e diâmetro equivalente das pimentas), e no final da secagem (umidade relativa do ar na saída da cabine de secagem), sendo fatores importantes na determinação dos parâmetros para cada modelo. A umidade de equilíbrio (X_{eq}) foi calculada segundo o melhor modelo de ajuste às isotermas da secagem a 60°C. O diâmetro equivalente (Φ) empregado no modelo difusivo é a média dos dez valores tomados aleatoriamente e obtidos no início da secagem. A umidade inicial (X_i) foi calculada como a umidade inicial da pimenta antes da secagem.

4.7. Isotermas de sorção

A construção das isotermas de adsorção de umidade para a pimenta foram baseadas no método estático gravimétrico, de pesagens sucessivas até a obtenção de peso constante. Estas foram realizadas a 40, 50, 60 e 70°C utilizando-se as amostras obtidas após secagem em secador de leito fixo nas temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C até o equilíbrio. As análises foram realizadas em triplicatas de 1 g de amostra, aproximadamente. Oito soluções saturadas selecionadas (LiCl, CH₃COOK, MgCl₂, NaBr, KI, NaNO₃, NaCl, KCl) foram utilizadas para se obter diferentes atividades de água em uma faixa de 0,1023 a 0,8025 (RAHMAN, 1995), conforme mostra a Tabela 3.

Cada solução foi transferida para um pote hermético de 200 mL que possui no seu interior um tripé o qual serve como suporte para os recipientes de plásticos com as amostras. Antes do uso dos potes e suportes, estes foram desinfetados com água sanitária comercial. As amostras, de massa inicial conhecida, foram colocadas sobre um recipiente de plástico suportado pelo tripé e os potes fechados e mantidos em estufa com circulação de ar e temperatura controlada. Foram realizadas quantificações semanais da massa em balança analítica, até massa constante. O tempo requerido de equilíbrio variou de 6 a 8 semanas.

Após atingido o equilíbrio, calculou-se a umidade de equilíbrio e plotaram-se gráficos de umidade de equilíbrio versus atividade de água para as amostras em função da temperatura. Com estes dados, ajustaram-se os modelos de GAB, Iglesias e Chirife, Kaleemullah, Halsey modificado, Oswin, Peleg e BET, conforme equações 15 a 21, no programa OriginLab 8.0 a fim de obter os parâmetros de cada modelo.

Tabela 3: Atividades de água (a_w) das soluções saturadas utilizadas para construção das isotermas de sorção das amostras (RAHMAN, 1995).

Solução Saturada	a_w			
	40°C	50°C	60°C	70°C
LiCl	0,1121	0,1110	0,1095	0,1075
CH₃COOK	0,2060	0,1890	0,1750	0,1620
MgCl₂	0,3160	0,3054	0,2926	0,2777
NaBr	0,5317	0,5093	0,4960	0,4970
KI	0,6609	0,6449	0,6311	0,6193
NaNO₃	0,7100	0,6904	0,6735	0,6604
NaCl	0,7468	0,7443	0,7450	0,7506
KCl	0,8232	0,8120	0,8025	0,7949

Avaliou-se o melhor modelo ajustado através dos valores do coeficiente de correlação (R^2) e erro médio relativo (MRE), conforme mostram as equações 33 e 34, respectivamente. Geralmente, considera-se que valores de MRE abaixo de 10% indicam ajuste adequado para aplicações práticas (AGUERRE et al., 1985).

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_{eq\,calc} - \overline{X_{eq}})^2}{\sum_{i=1}^n (X_{eq\,exp} - \overline{X_{eq}})^2} \quad (33)$$

$$MRE = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|X_{eq\,exp} - X_{eq\,calc}|}{X_{eq\,exp}} \quad (34)$$

onde: $X_{eq\,exp}$ = umidade de equilíbrio obtida experimentalmente, $X_{eq\,calc}$ = umidade de equilíbrio estimada através dos ajustes dos modelos matemáticos, $\overline{X_{eq}}$ = umidade de equilíbrio média, todos em base seca; n = número de amostras.

4.8. Propriedades Termodinâmicas

Através dos parâmetros obtidos no melhor modelo ajustado às isotermas (item 4.7.), calcularam-se as propriedades termodinâmicas de sorção: calor líquido isostérico de sorção (q_{st}), variação de entropia diferencial (ΔS_{dif}) e variação da energia livre de Gibbs (ΔG) em função da umidade de equilíbrio.

O q_{st} foi calculado com base no coeficiente angular da reta entre $\ln a_w$ versus $1/T$ (K^{-1}), multiplicado pela constante universal dos gases ($R = 8,314 \text{ J/mol.K}$). ΔS_{dif} foi calculado através do coeficiente linear da mesma reta multiplicado por R e ΔG foi calculado conforme a equação 25.

Plotaram-se gráficos de cada uma destas propriedades em função da umidade de equilíbrio (X_{eq}), variando de 0,050 a 0,075 kg H_2O /kg matéria seca, obtidas através das isotermas construídas a 40, 50, 60 e 70°C.

Plotou-se também o gráfico da ΔH_{dif} versus ΔS_{dif} para avaliar a teoria da compensação isocinética. Fez-se a regressão linear para determinação do coeficiente angular (T_B) e do coeficiente linear (ΔG_B na T_B) conforme equação 27. Calculou-se também a T_{hm} conforme a equação 28. Avaliaram-se os valores de T_B e T_{hm} a fim de determinar se o processo é controlado pela entalpia ou pela entropia, conforme Leffler (1955) e Krug et al. (1976a, 1976b).

4.9. Quantificação de capsaicina por cromatografia líquida de alta eficiência

As análises de quantificação da capsaicina foram realizadas com as pimentas desidratadas em secador de bandejas nas temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C por 5 horas e após atingido o equilíbrio na secagem (Tabela 4) para verificar a influência da temperatura no teor de capsaicina da pimenta, onde se determinou o melhor tratamento para a conservação de suas

propriedades, baseado no teor de capsaicina da pimenta malagueta *in natura* (antes da secagem). O teor de capsaicina nas pimentas foi identificado e quantificado pelo método de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) utilizando metanol de grau cromatográfico como solvente para extração da capsaicina das pimentas.

Tabela 4: Amostras de pimentas (tratamentos) avaliados na cromatografia líquida de alta eficiência.

	AMOSTRA	Tempo de secagem (horas)	Código
	<i>In natura</i>	0	IN
5 horas	40°C	5	405
	50°C	5	505
	60°C	5	605
	70°C	5	705
Equilíbrio	40°C	22	40E
	50°C	10	50E
	70°C	3	70E

Todas as amostras de pimentas avaliadas tiveram seu teor de umidade determinado pelo método da estufa a 105°C por 24 horas previamente à análise cromatográfica.

A extração da capsaicina das pimentas seguiu a metodologia adaptada de Barbero et al. (2008). Tais autores testaram 4 solventes para extração de capsaicinóides em pimentas, sendo eles metanol, etanol, acetonitrila e água. Os dois primeiros apresentaram os melhores resultados na extração, não apresentando diferença significativa. A acetonitrila apresentou boa eficiência, porém, menor que o metanol e o etanol. Já a água não mostrou ser um solvente adequado para extração de capsaicinóides. Neste trabalho, optou-se pelo metanol. Tal escolha foi baseada em um ensaio prévio utilizando metanol, etanol e acetonitrila, onde os resultados mostraram uma diferença significativa considerando o primeiro solvente. Além disto, de acordo com Barbero

et al. (2008), o metanol é mais compatível com os solventes empregados no método cromatográfico.

Barbero et al. (2008) avaliaram também a influência de diferentes temperaturas (10, 20, 30, 40, 50 e 60°C) e tempo de extração (2, 5, 10, 15, 20 e 25 minutos), volume de solvente (15, 25, 40 e 50 mL) e quantidade de amostra para extração (0.2, 0.5, 1, 1.5 e 2 g de pimenta). As condições de extração de capsaicina da pimenta malagueta apresentadas neste trabalho referem-se às melhores obtidas por Barbero et al. (2008).

Para a extração, primeiramente colocou-se a amostra em um béquer de vidro e esta foi triturada com auxílio de um aparelho tipo *mixer*. Pesou-se aproximadamente 1,0 g de amostra triturada em um tubo graduado com tampa. Para a extração, colocou-se 10 mL de metanol e agitou-se o tubo em vórtice por 30 segundos, colocando-o posteriormente em banho ultrassônico por 10 minutos a 50°C. Retirou-se o sobrenadante com pipeta de Pasteur e transferiu-se para balão volumétrico de 25 mL. Repetiu-se a extração com o precipitado restante no tubo após retirada do sobrenadante. Completou-se o balão volumétrico de 25 mL com metanol. Agitou-se a amostra e em seguida uma alíquota de 1,5 mL foi retirada com seringa com *luer lock* de 3 mL sem agulha onde acoplou-se um filtro de nylon (0.45 µm de porosidade e diâmetro 1,3 cm). Filtrou-se a amostra, armazenando-a em um *vial* de 2 mL com tampa e septo.

A análise foi feita, de acordo com o protocolo estabelecido para este estudo, pelo Laboratório de Alimentos Funcionais da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da USP de Pirassununga (FZEA/USP).

Os parâmetros de funcionamento do sistema de cromatografia líquida de alta eficiência (SHIMADZU Modelo Prominence) foram: fluxo de 1 mL/minuto da fase móvel, pressão de aproximadamente 55 kgf/cm², *width* de 5 segundos, *slope* de 1000 UV/minuto, 35°C de temperatura do forno da coluna analítica C18 (*shim pack* VP-ODS 250X4.6mm) com partículas

de 4.6 μm , sendo esta a fase estacionária. O espectro foi coletado em 280 nm por um detector de arranjo de diodos.

Antes de iniciarem-se as análises, fez-se uma curva padrão utilizando-se capsaicina comercial com pureza padrão maior que 95% (Sigma-Aldrich) através de 10 diluições: 19,63; 58,90; 98,17; 137,43; 235,6; 294,5, 380,0; 456,0, 532,0 e 608,0 μg capsaicina/mL.

A quantificação foi realizada por integração da área do pico obtido com a injeção dos 10 μL de extrato da amostra que foi carregada pela fase móvel (acetonitrila:água na proporção 70:30) até a coluna analítica. Os dados obtidos da análise foram interpolados à curva de calibração construída com os 10 pontos da substância padrão (Ha et al., 2010). O tempo de retenção da capsaicina na coluna foi de 15 minutos. A determinação do teor de capsaicina deu-se através das equações 35 e 36

$$[\textit{caps V}] = \frac{\textit{Área} - a}{b} \quad (35)$$

$$[\textit{caps M}] = \frac{[\textit{caps V}]}{Ma/Vs} \quad (36)$$

onde:

$[\textit{caps V}]$ = concentração de capsaicina em $\mu\text{g/mL}$ de solução;

$[\textit{caps M}]$ = concentração de capsaicina em $\mu\text{g/g}$ de amostra;

Área = área do cromatograma em UA.

a = coeficiente linear da curva padrão;

b = coeficiente angular da curva padrão;

Ma/Vs = gramas de amostra (em base seca) por mL de solução.

Todos os ensaios foram realizados em triplicata, incluindo os para determinação da curva padrão. Os dados foram submetidos a análises de variância (ANOVA), empregando-se o

teste F. Quando houve significância as médias foram comparadas pelo teste de Tukey ($p < 0,05$), utilizando o programa estatístico SAS 9.2.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Composição centesimal

A composição centesimal da pimenta malagueta é mostrada na Tabela 5.

Tabela 5: Composição centesimal da pimenta malagueta.

Componente	Porcentagem (%)
Água (umidade em base úmida)	69,18
Cinzas	4,54
Proteínas	5,97
Lipídeos	1,26
Carboidratos (diferença)	19,05

Segundo Oliveira (2011), a composição centesimal da pimenta malagueta foi de: 64,36% de umidade, 11,36% de cinzas, 6,0 % de proteínas, 5,68% de lipídeos e 12,59% de carboidratos. Esta diferença entre as análises deste estudo com os resultados de Oliveira (2011) deve-se provavelmente às diferentes condições de plantio, colheita, grau de maturação e local de origem da pimenta utilizada. As diferenças não são apenas devido a composição química, mas ocorrem também em outros parâmetros como pungência, formato, coloração e tamanho dos frutos, por exemplo (CARVALHO et al., 2003).

De acordo com Bosland e Votava (1999), as pimentas contêm também açúcares, pentosanas e fibra bruta em sua composição. No caso da páprica, cerca de 90-98% deste açúcar está na forma de glicose. O teor na pimenta varia com a espécie, aumentando seu teor com o amadurecimento do fruto (cor vermelha).

5.2. Dimensões das Pimentas

As dimensões das pimentas em centímetros, assim como os parâmetros calculados a partir destas, como diâmetro equivalente (Φ), esfericidade (ϵ) e relação comprimento/menor diâmetro, são mostrados na Tabela 6.

De acordo com a literatura, a pimenta malagueta (*Capsicum frutescens*) possui cerca de 2 cm de comprimento, 0,5 cm de largura, estando os valores medidos bastante semelhantes.

Pelo valor da esfericidade média (0,6) mostrado na Tabela 6, conclui-se que trata-se de aproximação para um cilindro. Já a partir da relação comprimento sobre maior diâmetro, verifica-se que trata-se de um cilindro com comprimento cerca de 6,33 vezes maior que o diâmetro (Tabela 6) (FOUST et al., 2008).

Tabela 6: Comprimento, diâmetro superior (DS), maior diâmetro (DM), diâmetro inferior (DI), diâmetro equivalente (Φ), esfericidade (ϵ), relação comprimento/menor diâmetro (Cp/DM) das amostras de pimenta malagueta *in natura*.

Amostra	Cp (cm)	DS (cm)	DM (cm)	DI (cm)	Φ (cm)	ϵ	C/DM
1	2,77	0,43	0,62	0,25	0,41	0,65	6,83
2	2,80	0,40	0,58	0,20	0,36	0,62	7,79
3	1,77	0,35	0,68	0,17	0,34	0,50	5,21
4	2,81	0,40	0,81	0,20	0,40	0,50	7,00
5	2,46	0,38	0,67	0,27	0,41	0,61	6,01
6	2,07	0,27	0,49	0,22	0,31	0,63	6,73
7	2,80	0,42	0,83	0,30	0,47	0,57	5,94
8	1,73	0,38	0,64	0,31	0,42	0,66	4,11
9	2,72	0,33	0,58	0,17	0,32	0,55	8,54
10	1,32	0,27	0,34	0,18	0,25	0,75	5,18
Média					0,37	0,60	6,33
dp*					0,06	0,08	1,32

* Desvio padrão

5.3. Ensaios de secagem no secador de leito fixo

A Tabela 7 mostra os parâmetros de cada um dos ensaios de secagem realizados.

A Tabela A1 (apêndice) mostra os teores de umidade da pimenta malagueta ao longo das cinco horas de secagem nas 4 temperaturas estudadas (40, 50, 60 e 70°C) a 1,6 m/s de velocidade do ar.

Tabela 7: Temperaturas e umidades relativas de cada um dos ensaios de secagem.

Temperatura do ar de secagem	Umidade relativa do ar de secagem	Temperatura do ambiente	Umidade relativa do ambiente
40±1°C	32±1,5%	29,5±1,0°C	53,3±1,5%
50±1°C	16±1,5%	30,7±1,0°C	27,0±1,5%
60±1°C	13±1,5%	30,9±1,0°C	27,0±1,5%
70±1°C	7,5±1,5%	29,1±1,0°C	52,3±1,5%

A Figura 9 mostra o gráfico do teor de umidade em base seca em função do tempo de secagem, baseado nos dados da Tabela A1. Observa-se uma maior rapidez na queda de umidade (aumento da taxa de secagem) com o aumento da temperatura de secagem. Nos ensaios a 60 e 70°C é possível observar uma tendência à umidade de equilíbrio, pois a curva passa a ter valores quase constantes de umidade, indicando que este tempo de secagem, juntamente com estas condições de temperatura, velocidade do ar e umidade relativa, podem ser suficientes para uma secagem ideal da amostra.

A Tabela 8 mostra a umidade em base úmida e base seca das amostras antes e após a secagem, assim como a porcentagem de diminuição da umidade em cada temperatura utilizada nos ensaios.

Figura 9: Teor de umidade, em base seca, da pimenta malagueta em função do tempo de secagem à temperatura do ar de 40, 50, 60 e 70°C e velocidade do ar de 1,6 m/s em secador de leito fixo.

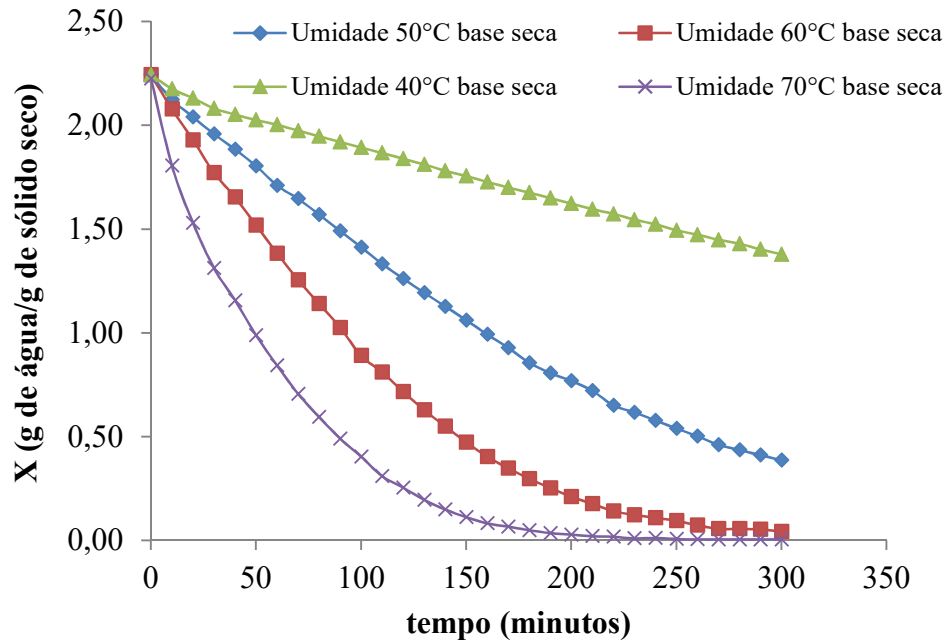


Tabela 8: Umidade das pimentas malaguetas (g de água/g de sólido seco, b.s.) antes e após 5 horas de secagem em secador de leito fixo.

Ensaio	Antes secagem (<i>in natura</i>)		Pós secagem		Diminuição Umidade (bu) %
	Base úmida (b.u.)	Base seca (b.s.)	Base úmida (b.u.)	Base seca (b.s.)	
	40°C	0,6924	2,2446	0,5792	1,3756
50°C	0,6924	2,2446	0,2649	0,3612	61,74
60°C	0,6924	2,2446	0,0996	0,1111	85,62
70°C	0,6900	2,2258	0,0528	0,0557	91,93

Verifica-se uma diminuição considerável do teor de umidade das pimentas, sendo que, na temperatura de 70°C (Tabela 8), a queda de umidade foi percentualmente maior que nas demais temperaturas, conforme esperado.

A Figura 10 mostra a disposição das pimentas nas bandejas antes e após a secagem a 50°C por 5 horas. Observa-se um pequeno escurecimento e enrugamento da superfície nas pimentas secas.

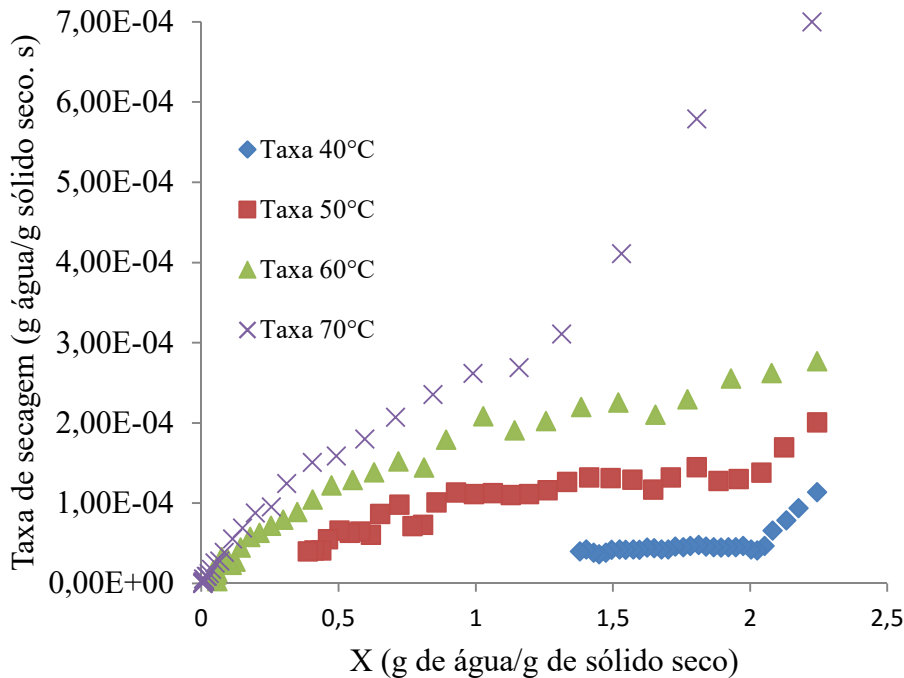
Figura 10: Pimentas malaguetas dispostas nas bandejas do secador de leito fixo antes e após a secagem a 50°C, respectivamente.



5.4. Cálculo da taxa de secagem (R_x)

A Figura 11 mostra a taxa de secagem das pimentas nas 4 temperaturas avaliadas.

Figura 11: Taxa de secagem das pimentas malaguetas em função da umidade, em base seca, após 5 horas de secagem a 40, 50, 60 e 70°C em secador de leito fixo com velocidade do ar de 1,6 m/s.



Observa-se pela Figura 11 que todas as taxas de secagem são decrescentes, não sendo observado período de taxa constante de secagem, indicando assim que o principal mecanismo de migração da água do interior do produto para sua superfície é a difusão. Hall (1980) explica que o período de taxa decrescente inicia quando a migração interna de umidade passa a controlar o processo, em outras palavras, a velocidade de transferência de massa no interior do sólido é menor que a taxa de evaporação na superfície. A ausência do período de taxa constante, que ocorre com a grande maioria das frutas e alguns vegetais, pode ser explicada pela natureza da ligação da água do produto. Embora exista água superficial livre, ela encontra-se em suspensão com outros constituintes do produto, como por exemplo, os açúcares (KEEY, 1975). A taxa de secagem a 40°C, devido a escala do gráfico, aparenta apresentar um período de taxa constante entre os valores de umidade de 1,5 e 2 g de água/g de sólido seco (Figura 11), porém, ao analisar

esta curva separadamente, nota-se que realmente apenas o período a taxa decrescente encontra-se presente.

Santos et al. (2012) também observaram apenas o comportamento decrescente para curvas de taxa de secagem de pimenta malagueta de 50 a 110°C. Kaleemullah e Kailappan (2005), Chandy et al. (1992) e Shivhare et al. (1995) não observaram período de taxa constante na secagem de pimentas vermelhas, assim como Ahmed e Shivhare (2001) com pimentas verdes e Tunde -Akintunde (2010) para pimentas (*Capsicum frutescens*).

Akpinar et al. (2003) estudaram o comportamento na secagem de pimentas oriundas de Kahramanmaras, na Turquia, com secador convectivo em camadas finas, com temperaturas do ar de 55, 60 e 70 °C a uma velocidade do ar de 1,5 m/s, verificando a secagem até as pimentas atingirem um teor de água de 10% com períodos entre 160 e 300 minutos. Segundo Akpinar et al. (2003), a taxa de secagem diminui continuamente com o tempo de secagem, não havendo nenhuma taxa constante nas curvas durante o período de secagem. Os resultados estão de acordo com os verificados por Kaymak-Ertekin (2002) e Passamai e Saravia (1997).

A taxa é maior na temperatura de 70°C, seguindo pela de 60, 50 e 40°C, logo, tem-se que a elevação da temperatura resultou num efeito positivo sobre a taxa de secagem. A cinética de secagem está diretamente relacionada com a temperatura do processo, o aumento na temperatura resulta em maior transferência de umidade. A altas temperaturas a UR do ar de secagem é menor, conforme observado na Tabela 7. Devido a isto, a diferença na pressão parcial de vapor entre as pimentas e a alta temperatura do ar é maior comparada à diferença entre a pressão parcial de vapor entre as pimentas e o ar a baixa temperatura. Logo, a taxa de secagem é maior a altas temperaturas de secagem (KALEEMULLAH e KAILAPPAN, 2005).

Krokida et al. (2003) realizaram secagem de pimentão verde com temperaturas do ar de 65, 75 e 85°C, umidade relativa de 20, 30 e 40%, e velocidade do ar de 1,5; 2,0 e 2,6 m/s.

Verificam aceleração do processo de secagem devido ao aumento da temperatura do ar de 65 a 85°C e uma pequena aceleração com o aumento da velocidade do ar.

De acordo com Karathanos e Belessiotis (1997) durante o período de taxa de secagem constante, uma alta velocidade do ar pode ser necessária, o que aumenta o coeficiente de transferência de calor e, simultaneamente, diminui a resistência à transferência de massa da superfície exterior do produto. Durante o período de secagem decrescente, o mecanismo de transferência de massa interno (difusão) prevalece, o qual é ativado pelo aumento da temperatura. Nesta fase, a resistência à transferência de massa pode ser superada por ar de temperatura relativamente alta. No entanto, a velocidade do ar pode ser reduzida, quando comparada com a velocidade do ar durante o período de secagem constante. A velocidade do ar sobre o produto não tem um efeito significativo sobre a taxa de secagem, uma vez que é mantido acima de um valor mínimo.

Pode-se visualizar também a influência do conteúdo de umidade, sendo a taxa de secagem maior em altos teores de umidade, como esperado. À medida que o teor de umidade decresce, decresce também a taxa de secagem, até se aproximar a zero. O mesmo foi observado por Kaleemullah e Kailappan (2005) para pimentas vermelhas. Isso se deve a natureza da ligação da água com a matriz do produto. Em altos percentuais de água, esta se encontra em suspensão com componentes como os açúcares, sendo removida com maior facilidade. Com o decorrer do tempo, ela passa a ser encontrada fortemente ligada à matriz sólida do produto, cuja dificuldade de remoção é maior, resultando em baixas taxas de secagem.

5.5. Modelagem da Cinética de Secagem

A Tabela 9 mostra os dados utilizados para modelagem da cinética de secagem pelos modelos de Page, Henderson-Pabis, Lewis e modelo difusivo.

A Tabela 10 mostra os valores das constantes de cada modelo, assim como R^2 e MRE.

Tabela 9: Dados experimentais empregados na modelagem das curvas de secagem para pimentas malaguetas às temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C, velocidade do ar de 1,6 m/s e tempo de secagem de 5 horas.

T (°C)	UR	a_w	X_{eq} (b.s.)	X_i (b.s.)	Φ (m)
40	32%	0,32	0,063	2,2446	
50	16%	0,16	0,038	2,2446	0,0037
60	13%	0,13	0,027	2,2446	
70	7,5%	0,075	0,008	2,2258	

As Figuras 12, 13 e 14 mostram os modelos de Page, Lewis e Henderson-Pabis ajustados às curvas de secagem de 40, 50, 60, e 70°C. Comparando-se estas Figuras, observa-se que o modelo que melhor se ajustou foi o de Page o qual, conforme Tabela 10, apresentou os maiores valores de R^2 e os menores de MRE. Nota-se que o uso dos modelos empíricos de Page, Lewis e Henderson-Pabis fornecem uma razoável previsão para os valores de umidade, em comparação com os valores experimentais. Resultados semelhantes foram obtidos por Togrul e Pehlivan (2003) em damascos, Mwithiga e Olwal (2004) em couve e Akpinar (2006) com vários vegetais.

Tabela 10: Constantes dos modelos de Page, Lewis e Henderson-Pabis para a cinética de secagem das pimentas secas a 40, 50, 60 e 70°C em secador de leito fixo por 5 horas.

Page	40°C	50°C	60°C	70°C
k₁	6,4719x10 ⁻⁵	1,5483x10 ⁻⁵	1,4652x10 ⁻⁵	1,8325x10 ⁻⁴
N	0,9117	1,1907	1,2749	1,0567
R²	0,9968	0,9984	0,9977	0,9956
MRE	0,4411	1,3054	4,8764	7,9423
Lewis	40°C	50°C	60°C	70°C
k₂	2,8213x10 ⁻⁵	8,9668x10 ⁻⁵	1,6879x10 ⁻⁴	2,9295x10 ⁻⁴
R²	0,9932	0,9868	0,9783	0,9955
MRE	0,2152	1,8113	2,0304	2,9564
Henderson-Pabis	40°C	50°C	60°C	70°C
a	0,9829	1,0430	1,0756	0,9985
k₃	2,6663x10 ⁻⁵	9,4552x10 ⁻⁵	1,8080x10 ⁻⁴	2,9252 x10 ⁻⁴
R²	0,9981	0,9913	0,9872	0,9966
MRE	0,3992	5,7853	44,6044	118,9464
Difusivo Cilindro finito	40°C	50°C	60°C	70°C
Diff (m²/s)	1.538x10 ⁻¹¹	1.024x10 ⁻¹⁰	2.372x10 ⁻¹⁰	4.317x10 ⁻¹⁰
R²	0.956	0.942	0.949	0.977
MRE	8,551	7,775	19,041	39,644

Vega-Galvez et al. (2008) encontraram valores de 0,137 a 0,279 para a constante k_1 de Page, 1,120 a 1,353 para a constante N do mesmo modelo; 0,283 a 1,377 para k_3 de Henderson-Pabis e 1,091 a 1,081 para a constante “a”; e 0,263 a 1,307 para k_2 do modelo de Lewis, considerando temperatura entre 50 e 90°C. Os valores de “a” e N estão semelhantes aos encontrados neste estudo de pimentas malaguetas, porém, os valores de k_1 , k_2 e k_3 estão bem diferentes, da ordem de 10⁻⁵. Os parâmetros k_2 e k_3 aumentam com o incremento da temperatura, resultado observado também por Vega-Galvez et al. (2008). Já o parâmetro k_1 de Page

aumentou com a temperatura, diferentemente do observado por estes autores. Kaleemullah e Kailappan (2005) na avaliação da cinética de secagem de pimentas vermelhas de 50 à 65°C encontraram valores das constantes de k_2 para Lewis (0,1443 a 0,3202) e Page (0,07906 a 0,23631 para k_1 e 1,1954 a 1,1302 para N), ambos k 's aumentando com a temperatura.

Vega-Galvez et al. (2008) obtiveram melhores resultados com os modelos de Page modificado e Wang–Singh ambos com $R^2 > 0.97$ e menores valores dos parâmetros estatísticos SSE (soma dos erros quadrados) e qui-quadrado, comparado aos modelos de Lewis (R^2 0,98 a 0,96), Henderson-Pabis (R^2 0,99 a 0,96), Page (R^2 0,98 a 0,97) e difusivo para placa plana (R^2 de 0,99 a 0,96) também analisados. Kaleemullah e Kailappan (2005) encontraram melhores R^2 nos modelos de Page e Hustrulid and Flikke (0,997).

Figura 12: Curvas de secagem com ajustes do modelo de Page.

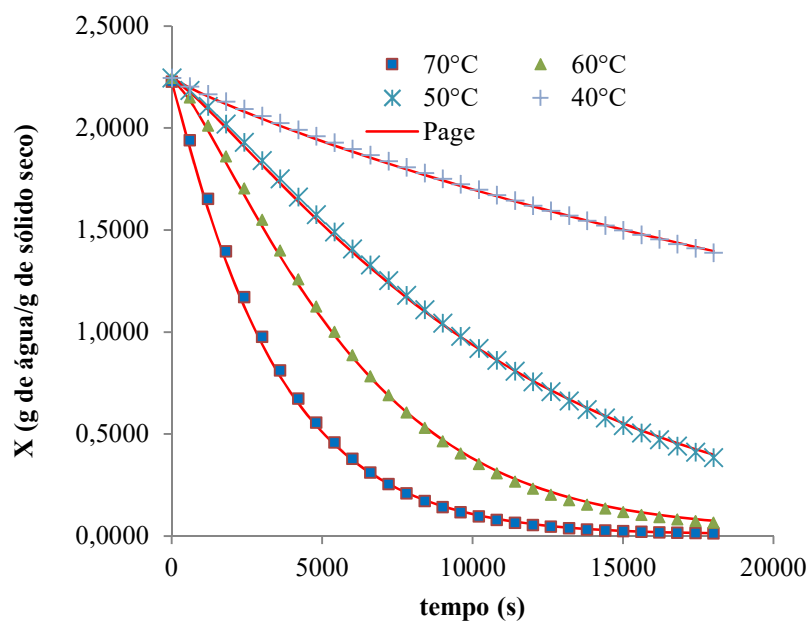


Figura 13: Curvas de secagem com ajustes do modelo de Lewis.

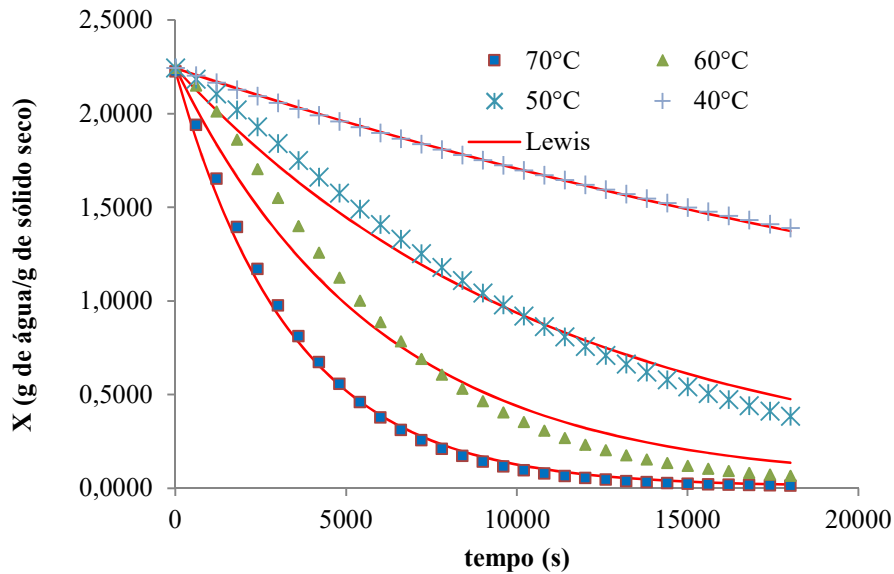
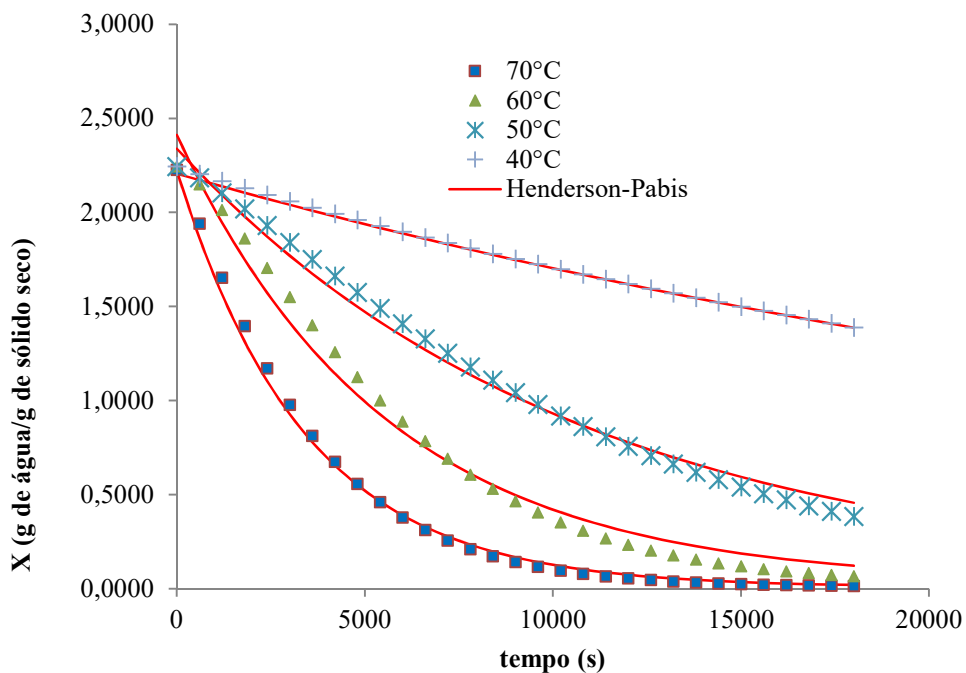


Figura 14: Curvas de secagem com ajustes do modelo de Henderson-Pabis.



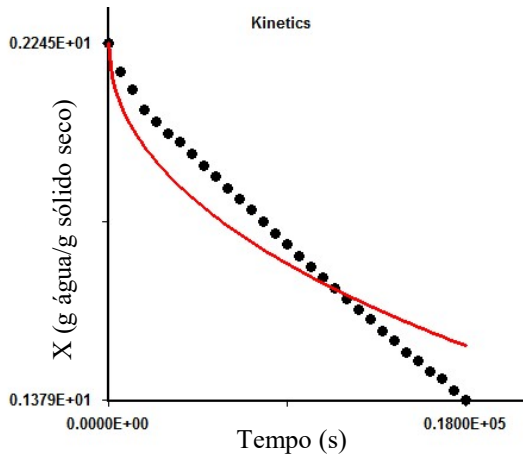
A secagem da maioria dos produtos agrícolas ocorre durante o período decrescente e a transferência de água durante a secagem é controlada pela difusão interna. A segunda lei de Fick da difusão é amplamente utilizada para descrever o processo de secagem durante esse

período (ROBERTS et al., 2008). A Figura 15 mostra os ajustes de Fick para cilindro finito. Não foram obtidos bons ajustes conforme observa-se nas Figuras 15 e na Tabela 10 (R^2 baixos e MRE altos). Observou-se um aumento da difusividade com a temperatura na geometria cilíndrica conforme Tabela 10, com valores de 1.538×10^{-11} , 1.024×10^{-10} , 2.372×10^{-10} e $4.317 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ a 40, 50, 60 e 70°C , respectivamente.

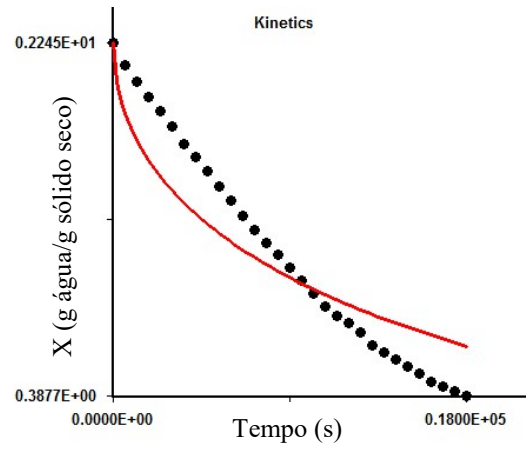
A difusividade aumentou de 0,702 a $3,783 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ com o aumento da temperatura no estudo de Vega-Galvez et al. (2008) para pimentão vermelho com temperaturas de 50 a 90°C . O mesmo foi observado por Kaleemullah e Kailappan (2005) na avaliação da cinética de secagem de pimentas vermelhas considerando Fick para geometria cilíndrica. De acordo com Rizvi (2005) a difusividade depende da temperatura de secagem e da variedade e composição do produto, variando de valores da ordem de 10^{-9} a $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ para os alimentos.

De acordo com Gonelli et al. (2010), o aumento da temperatura de secagem causa a diminuição da viscosidade da água e, sendo essa viscosidade uma medida de resistência do fluido ao escoamento, essa diminuição pode causar alterações na difusão da água dentro do produto favorecendo a movimentação desse fluido no produto.

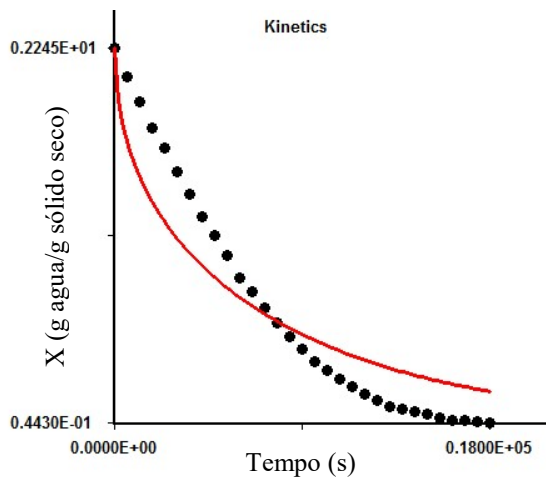
Figura 15: Curvas de secagem com ajustes do modelo de Fick para cilindro finito a 40°C (a), 50°C (b), 60°C (c) e 70°C (d).



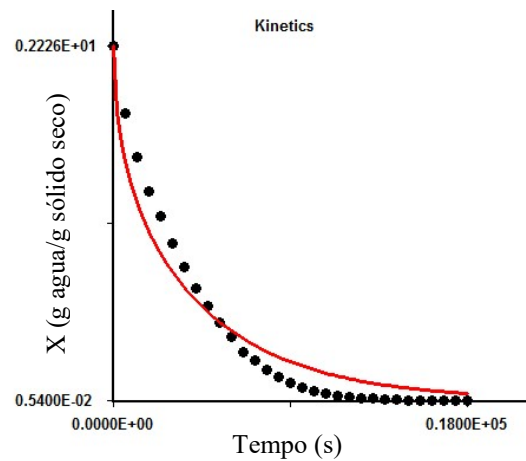
(a)



(b)



(c)



(d)

5.6. Construção das Isotermas de Sorção

Os teores de umidade iniciais das amostras utilizadas para construção das isotermas encontram-se na Tabela 11. As amostras foram desidratadas até o equilíbrio.

Tabela 11: Teores de umidades (base úmida e base seca) das amostras secas a 40, 50, 60 e 70°C para construção das isotermas.

Temperatura de Secagem (°C)	Base úmida (b.u.)	Base seca (b.s.)
40°C	0,0590	0,0627
50°C	0,0453	0,0475
60°C	0,0492	0,0518
70°C	0,0448	0,0470

Dados da umidade de equilíbrio (X_{eq}) versus atividade de água (a_w) obtidas nas temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C para as amostras de pimenta após a secagem no secador de leito fixo estão apresentados na Tabela 12. O teor de umidade (g de água/g de sólido seco, b.s.) para cada atividade de água representa o valor médio de três repetições.

Conforme a Tabela 12, os resultados das umidades de equilíbrio para as amostras secas a 40, 50, 60 e 70°C encontram-se entre 0,0066 a 0,1903 g de água/g de sólido seco (0,66 a 19,03%), 0,0070 a 0,1773 g de água/g de sólido seco (0,7 a 17,73%), 0,0130 a 0,1987 g de água/g de sólido seco (1,3 a 19,87%) e 0,0222 a 0,1915 g de água/g de sólido seco (2,22 a 19,15%), respectivamente, considerando as temperaturas de isotermas de 40 a 70°C.

Tabela 12: Umidade de equilíbrio (X_{eq} em g de água/g de sólido seco) em função da atividade de água (a_w) das amostras de pimenta malaguetas secas por 5 horas em secador de leito fixo a 40, 50, 60 e 70°C.

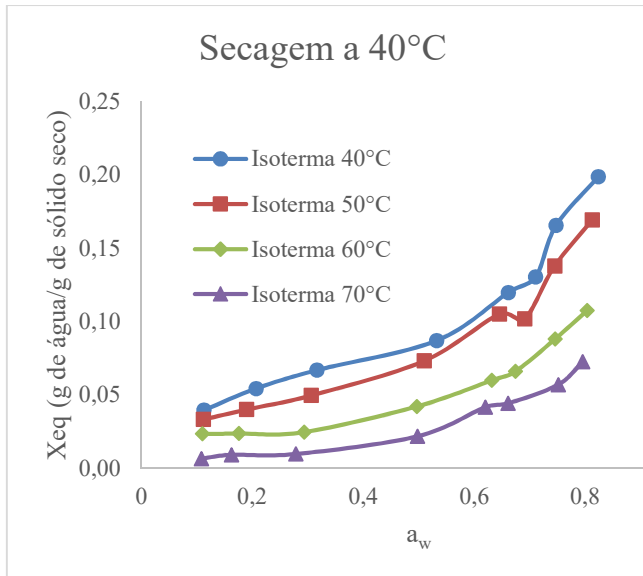
T ^a Secagem	Solução salina	Temperatura da Isoterma							
		40°C		50°C		60°C		70°C	
		a_w	X_{eq}	a_w	X_{eq}	a_w	X_{eq}	a_w	X_{eq}
40°C	LiCl	0,1121	0,0431	0,1110	0,0334	0,1095	0,0236	0,1075	0,0066
	CH ₃ COOK	0,2060	0,0612	0,1890	0,0402	0,1750	0,0237	0,1620	0,0093
	MgCl ₂	0,3160	0,0618	0,3054	0,0498	0,2926	0,0247	0,2777	0,0098
	NaBr	0,5317	0,0960	0,5093	0,0733	0,4960	0,0422	0,4970	0,0218
	KI	0,6609	0,1094	0,6449	0,1052	0,6311	0,0600	0,6193	0,0417
	NaNO ₃	0,7100	0,1265	0,6904	0,1018	0,6735	0,0660	0,6604	0,0443
	NaCl	0,7468	0,1504	0,7443	0,1377	0,7450	0,0882	0,7506	0,0570
	KCl	0,8232	0,1903	0,8120	0,1692	0,8025	0,1075	0,7949	0,0727
50°C	LiCl	0,1121	0,0397	0,1110	0,0336	0,1095	0,0225	0,1075	0,0070
	CH ₃ COOK	0,2060	0,0478	0,1890	0,0403	0,1750	0,0234	0,1620	0,0118
	MgCl ₂	0,3160	0,0639	0,3054	0,0456	0,2926	0,0301	0,2777	0,0129
	NaBr	0,5317	0,0867	0,5093	0,0665	0,4960	0,0450	0,4970	0,0222
	KI	0,6609	0,1074	0,6449	0,0928	0,6311	0,0616	0,6193	0,0422
	NaNO ₃	0,7100	0,1232	0,6904	0,1020	0,6735	0,0753	0,6604	0,0466
	NaCl	0,7468	0,1382	0,7443	0,1282	0,7450	0,0935	0,7506	0,0598
	KCl	0,8232	0,1773	0,8120	0,1575	0,8025	0,1191	0,7949	0,0742
60°C	LiCl	0,1121	0,0396	0,1110	0,0354	0,1095	0,0266	0,1075	0,0130
	CH ₃ COOK	0,2060	0,0544	0,1890	0,0414	0,1750	0,0300	0,1620	0,0142
	MgCl ₂	0,3160	0,0670	0,3054	0,0473	0,2926	0,0333	0,2777	0,0175
	NaBr	0,5317	0,0871	0,5093	0,0581	0,4960	0,0510	0,4970	0,0294
	KI	0,6609	0,1198	0,6449	0,0980	0,6311	0,0675	0,6193	0,0507
	NaNO ₃	0,7100	0,1303	0,6904	0,1020	0,6735	0,0728	0,6604	0,0550
	NaCl	0,7468	0,1654	0,7443	0,1269	0,7450	0,0970	0,7506	0,0749
	KCl	0,8232	0,1987	0,8120	0,1616	0,8025	0,1287	0,7949	0,0908
70°C	LiCl	0,1121	0,0451	0,1110	0,0428	0,1095	0,0374	0,1075	0,0222
	CH ₃ COOK	0,2060	0,0625	0,1890	0,0496	0,1750	0,0458	0,1620	0,0270
	MgCl ₂	0,3160	0,0669	0,3054	0,0570	0,2926	0,0570	0,2777	0,0320
	NaBr	0,5317	0,0958	0,5093	0,0816	0,4960	0,0680	0,4970	0,0407
	KI	0,6609	0,1213	0,6449	0,1092	0,6311	0,0832	0,6193	0,0510
	NaNO ₃	0,7100	0,1343	0,6904	0,1120	0,6735	0,0951	0,6604	0,0560
	NaCl	0,7468	0,1671	0,7443	0,1420	0,7450	0,1224	0,7506	0,0819
	KCl	0,8232	0,1915	0,8120	0,1862	0,8025	0,1490	0,7949	0,1113

Kaleemullah e Kailappan (2004) encontraram valores entre 3 a 41% em base seca para isotermas de adsorção de pimenta vermelha, valores muito semelhantes aos encontrados por Wesley et al. (2000) que trabalharam com pimentão vermelho, porém, estes autores utilizaram

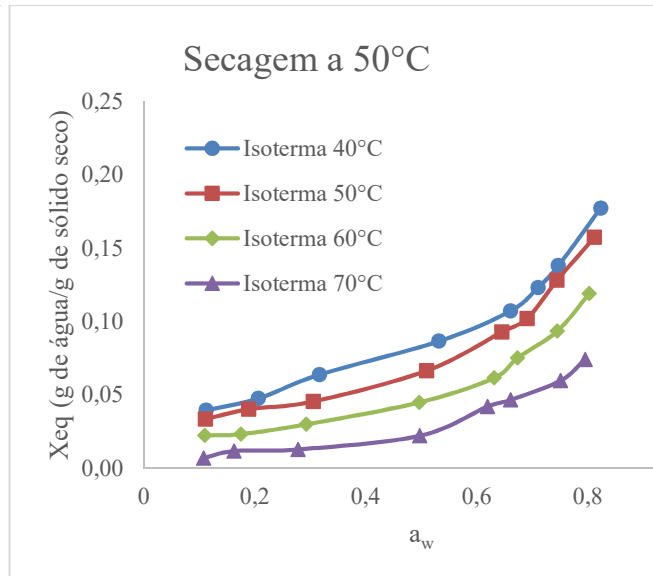
temperaturas a 25, 35 e 45°C na mesma faixa de atividade de água (0,1 a 0,8). A diferença entre os valores obtidos neste estudo em relação a estes autores dá-se provavelmente devido às maiores temperaturas de isotermas do presente estudo comparada aos demais autores, pois, com o aumento da temperatura, há uma redução da umidade de equilíbrio, conforme citado anteriormente. Kaymak-Ertekin e Sultanoglu (2001) encontraram valores de 2,55 a 22,65% para isotermas de adsorção à 60°C de pimentão vermelho.

Conforme observa-se na Figura 16, as isotermas obtidas apresentaram um comportamento típico da curva do tipo II, na classificação de Van der Waals (Brunauer *et al*, 1940). De acordo com Rizvi (2005) esse comportamento de isotermas é característico da maioria dos alimentos. Kaleemullah e Kailappan (2004) em estudo com isotermas de sorção de pimentas vermelhas, relataram isotermas na forma sigmoide, assim como Munde (2000) que realizou os ensaios com pimentas em pó e Wesley *et al.* (2000) que estudou o conteúdo de umidade de equilíbrio de pimentas vermelhas a 28, 35 e 45°C em 5 umidades relativas: 35, 48, 55, 70 e 80%. Lewicki (1997) relata que a classificação das isotermas pode ser baseada nos parâmetros C e K, obtidos através do ajuste do modelo de GAB aos dados experimentais. As isotermas apresentam comportamento sigmoide quando os valores encontrados pelo ajuste estão nos seguintes intervalos: $0,24 < K \leq 1$ e $5,67 \leq C \leq \infty$, o que foi observado neste estudo para pimentas malaguetas (Tabela 14), exceto para as isotermas de 70°C nas secagens de 40 e 50°C (C=2,03 e C=3,77, respectivamente).

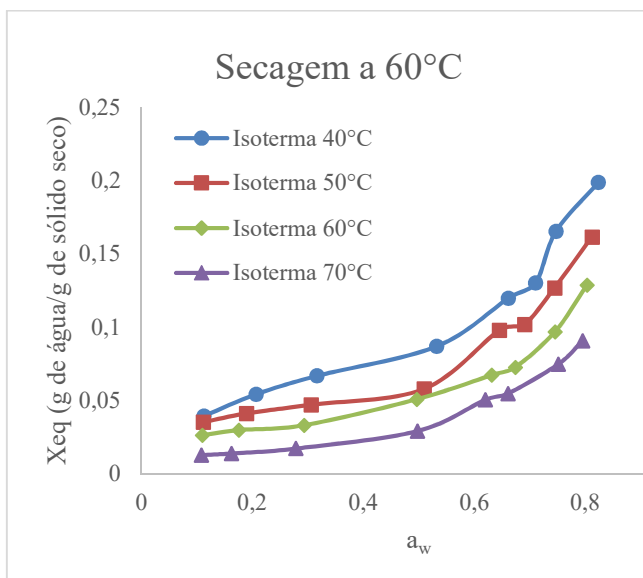
Figura 16: Umidade de equilíbrio (X_{eq} em g de água/g de sólido seco, b.s.) versus atividade de água (a_w) obtidas através da construção das isotermas a 40, 50, 60 e 70°C das amostras desidratadas em secador de leito fixo a 40 (a), 50 (b), 60 (c) e 70°C (d) por 5 horas.



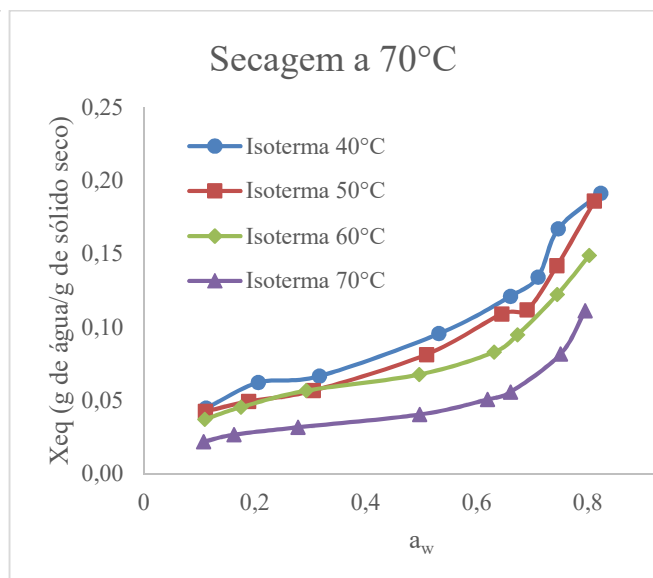
(a)



(b)



(c)



(d)

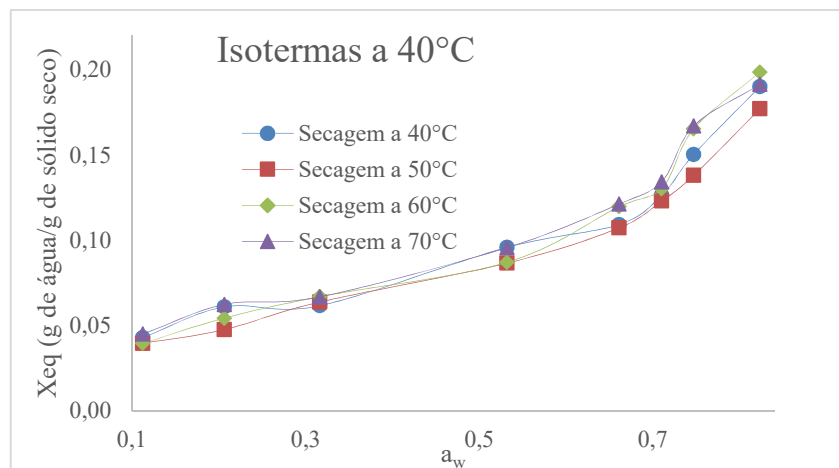
A umidade de equilíbrio aumenta a uma dada atividade de água, com o decréscimo da temperatura, conforme nota-se na Figura 16. De acordo com Rizvi (2005) a temperaturas altas as moléculas de água contêm altos níveis de energia, permitindo a ruptura dos sítios de sorção, diminuindo o conteúdo de umidade de equilíbrio. Com a mudança da temperatura, também muda a excitação das moléculas e a sua distância, o que permite a variação entre elas. O mesmo comportamento foi observado por Wesley et al. (2000) para pimentas, cogumelos (PANDEY e AICH, 1989) e quiabo (GUPTA et al., 1999)

Observa-se também na Figura 16 um aumento da umidade de equilíbrio com o aumento da atividade de água, à temperatura constante. Tal efeito também foi observado em ensaios com pimentas por Kaleemullah e Kailappan (2004) e Wesley et al. (2000) e para cogumelos (PANDEY e AICH, 1989), figo, damasco e uvas passas (EROL et al., 1990), quiabo (GUPTA et al., 1999) e pimenta em pó (MUNDE, 2000). Krokida et al. (2003) construíram isotermas de sorção a 30 e 70°C para pimentão verde as quais tiveram o modelo de GAB como melhor ajuste e onde a umidade de equilíbrio na isoterma a 30°C chegou a 4,0 g de água/g de sólido seco e a 70°C, 0,9 g de água/g de sólido seco, aumentando com a atividade de água.

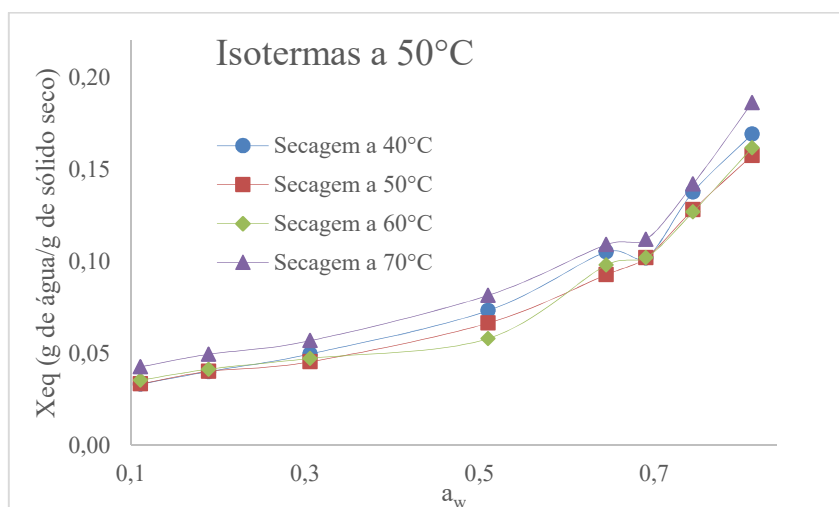
Comparando-se as 4 isotermas na temperatura de secagem de 40°C (Figura 16.a), fixando-se a atividade de água (a_w), observa-se que há uma diminuição da X_{eq} com o aumento da temperatura da isoterma, indicando que as amostras de isotermas a 40°C são mais higroscópicas que as amostras a 70°C para uma dada umidade relativa do ar, pois as forças de ligação diminuem com o aumento da temperatura da isoterma e, com isto, menos umidade é absorvida em temperaturas altas (MUJUMDAR, 1995). O mesmo pode ser observado nas secagens a 50, 60 e 70°C (Figuras 16.b, 16.c e 16.d), exceto no terceiro ponto no gráfico da secagem a 70°C onde os valores de X_{eq} coincidem para as temperaturas de isotermas de 50 e 60°C (0,0570 g de água/g de sólido seco), conforme visualizado na Tabela 12.

A Figura 17 mostra a comparação entre as isotermas obtidas a 40, 50, 60 e 70°C em relação à cada temperatura de secagem analisada (40, 50, 60 e 70°C). Estes dados foram submetidos a uma análise de variância (ANOVA fator único) pelo Microsoft Excel®, empregando-se o teste F e, conforme Tabela 13, não observaram-se diferenças significativas entre as 4 temperaturas de secagens para cada isoterma ($F < F_{\text{crítico}}$).

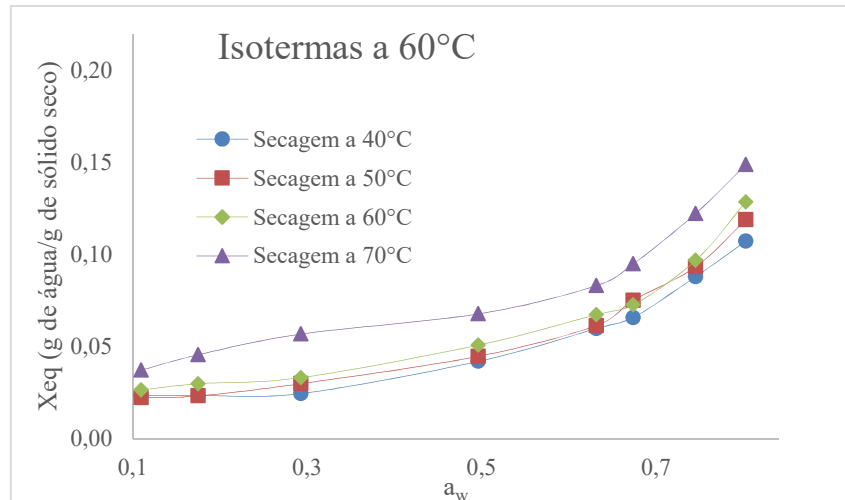
Figura 17: Comparação entre as isotermas obtidas a 40 (a), 50 (b), 60 (c) e 70°C (d) em relação à cada temperatura de secagem analisada (40, 50, 60 e 70°C).



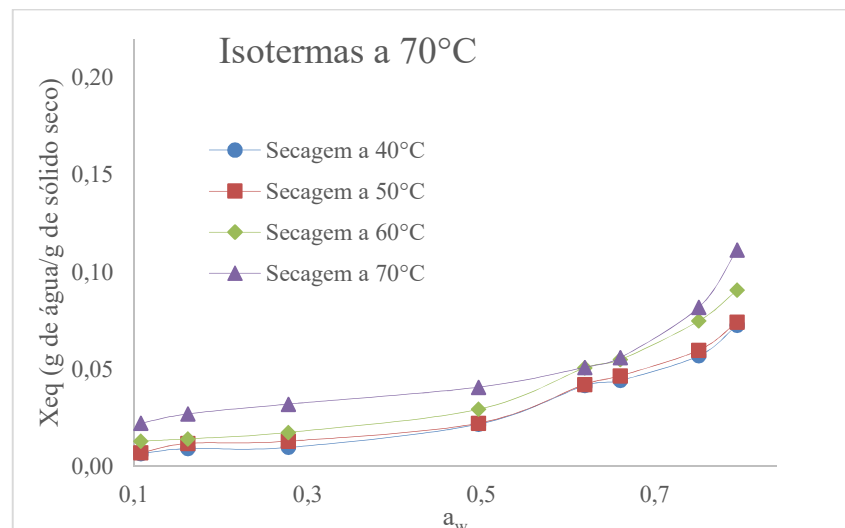
(a)



(b)



(c)



(d)

Tabela 13: Análise estatística das unidades de equilíbrio para cada isoterma, considerando as quatro temperaturas de secagem estudadas (40, 50, 60 e 70°C).

Isoterma	F	F crítico
Isoterma a 40°C	0,087	2,947
Isoterma a 50°C	0,156	2,947
Isoterma a 60°C	0,951	2,947
Isoterma a 70°C	0,883	2,947

5.6.1. Ajustes dos modelos matemáticos aos dados experimentais

Os modelos que melhor se ajustaram aos dados da Figura 16 foram: GAB, Kaleemullah, BET, Iglesias e Chirife, Halsey modificado e Peleg, pois apresentaram valores de R^2 mais próximos de 1,0 e MRE menores que os demais modelos. O modelo de Kaleemullah apresentou os maiores valores de R^2 , com os menores de MRE, seguido pelo modelo de GAB. O modelo de Oswin (Tabela 20) apresentou valores altos de MRE (>10) e de R^2 distantes de 1,0, mostrando que o ajuste não foi satisfatório.

Os resultados das análises de regressão não-linear para ajuste dos modelos de GAB, BET e Kaleemullah aos dados experimentais estão nas Tabelas 14, 15 e 16, enquanto os gráficos dos ajustes destes modelos aos dados são representados nas Figuras 18, 19 e 20, respectivamente.

Kaleemullah e Kailappan (2004) tiveram como melhor ajuste para as isotermas de adsorção de pimentas os modelos de Kaleemullah e Halsey modificado e de desorção para Halsey, Kaleemullah e Oswin modificado. Estes autores não trabalharam com os demais modelos utilizados neste projeto. Já Kaymak-Ertekin e Sultanoglu (2001) tiveram bons ajustes com os modelos de GAB, BET, Halsey e Oswin.

O conceito de teor de umidade da monocamada (X_m) tem sido bastante estudado em alimentos, devido à sua relação com a estabilidade química e física dos alimentos desidratados. O valor de X_m indica a quantidade de água que é fortemente adsorvida, formando uma primeira camada monomolecular na superfície dos alimentos. Esse valor é considerado como um valor ótimo para assegurar a estabilidade dos mesmos. Abaixo deste valor, com exceção da reação de oxidação lipídica, as reações de deterioração são mínimas (GOULA et al., 2008).

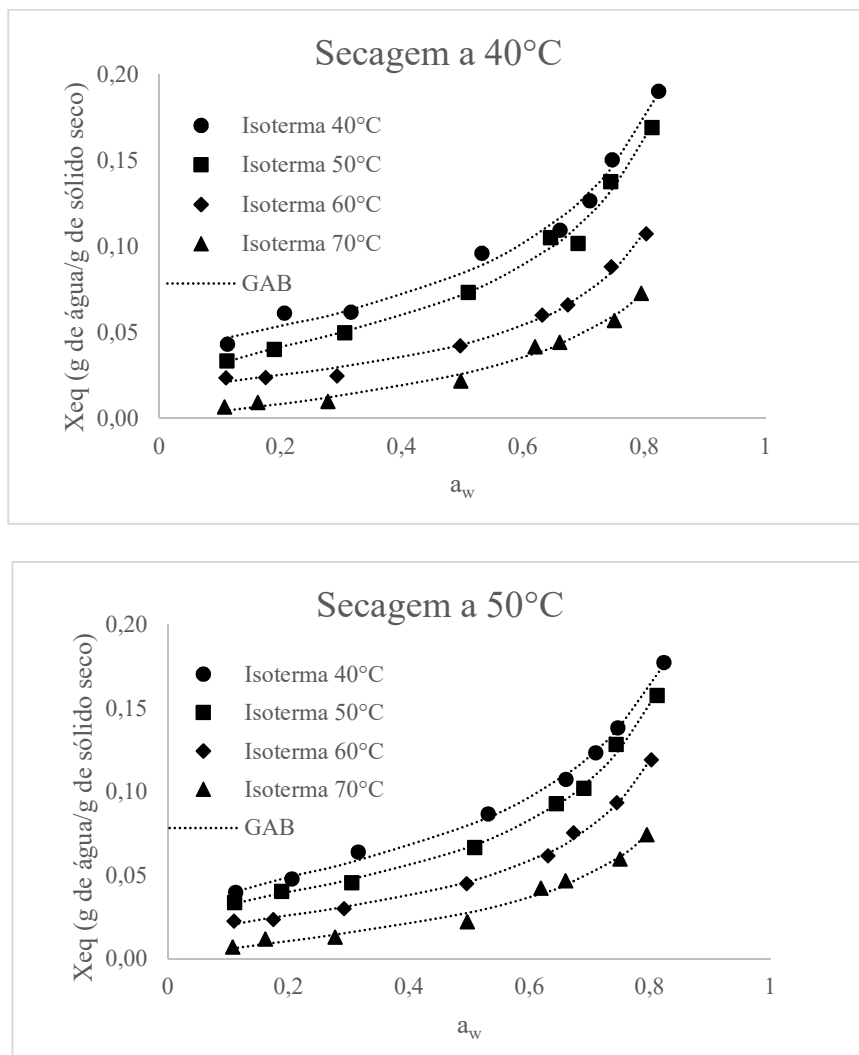
Tabela 14: Parâmetros do modelo de GAB para isotermas a diferentes temperaturas obtidos para amostras de pimentas malaguetas secas por 5 horas em secador de leito fixo a 40, 50, 60 e 70°C.

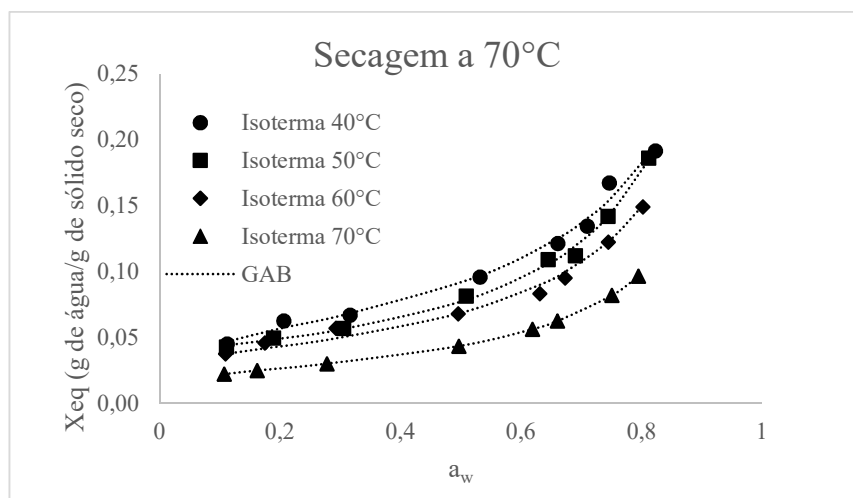
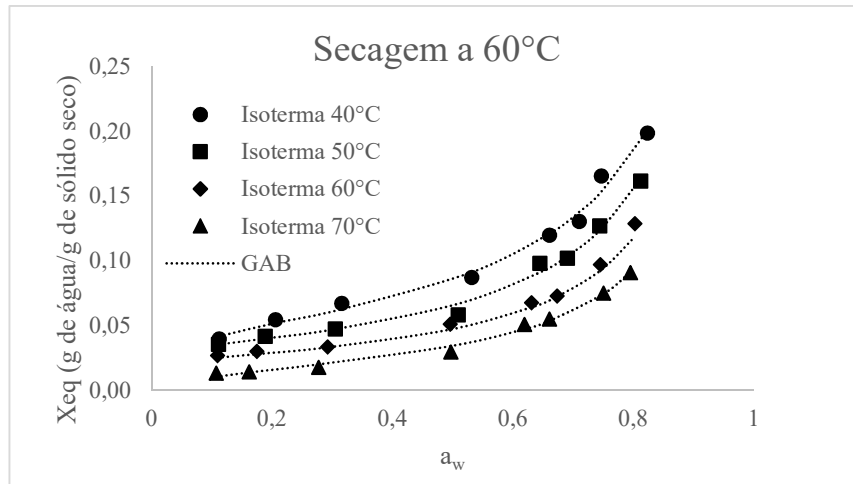
GAB		ISOTERMA			
SECAGEM		40°C	50°C	60°C	70°C
40°C	X_m	0,0460	0,0394	0,0220	0,0215
	C	90,92	24,89	49,46	2,03
	K	0,9203	0,9495	0,9963	0,9353
	R²	0,9880	0,9895	0,9935	0,9869
	MRE	5,4739	3,0549	5,2418	14,9489
50°C	X_m	0,0452	0,0358	0,0240	0,0183
	C	36,16	40,61	27,65	3,77
	K	0,9061	0,9570	0,9991	0,9703
	R²	0,9972	0,9970	0,9974	0,9868
	MRE	2,5472	2,3394	3,5527	10,8790
60°C	X_m	0,0478	0,0339	0,0240	0,0196
	C	31,53	109,30	124,37	7,42
	K	0,9289	0,9764	0,9941	0,9986
	R²	0,9886	0,9903	0,9969	0,9917
	MRE	4,5655	3,8656	4,6525	8,0779
70°C	X_m	0,0525	0,0400	0,0367	0,0232
	C	38,11	466,43	94,64	51,56
	K	0,8902	0,9653	0,9427	0,9569
	R²	0,9867	0,9951	0,9895	0,9605
	MRE	4,0972	2,6208	4,5898	6,9676

Quanto maior o valor de X_m , maior a tendência do produto em absorver água. Os valores de X_m (Tabela 14) para pimentas malaguetas secas a 40 50, 60 e 70°C obtidos neste estudo

variaram de 0,0525 a 0,0183 g de água/g de sólido seco, diminuindo com o aumento de temperatura da isoterma, indicando que, a 70°C, há uma menor tendência da amostra em absorver água que a 60, 50, e 40°C (maior tendência). Fixando-se as temperaturas das isotermas, observa-se que os maiores valores de X_m estão na temperatura de secagem de 70°C, indicando que estas amostras têm maior tendência a absorver água que aquelas secas a 60, 50 e 40°C.

Figura 18: Umidades de equilíbrios (X_{eq}) versus atividades de água (a_w) ajustadas de acordo com o modelo de GAB para as amostras de pimenta secas a 40, 50, 60 e 70°C nas 4 temperaturas de isotermas.





Vega-Galvez et al. (2008) encontraram valores de X_m de 0,09 g de água/g de sólido seco para pimentão vermelho desidratado. Scala e Crapiste (2008) encontraram valores de 0,127 g de água/g de sólido seco para pimentão vermelho variando de 20 a 50°C.

Akanbi et al. (2006) encontraram valores de 0,205 a 0,119 g de água/g de sólido seco, diminuindo com a temperatura (25 a 40°C), exceto para 30°C, para tomate seco em pedaços. Kiranoudis et al. (1993) fez uma revisão para diversos produtos alimentícios. Dentre os vegetais estudados com suas isotermas de desorção, encontraram-se valores de X_m de 0,211 (pimentão verde), 0,202 (cebola), 0,212 (cenoura), 0,182 (tomate) e 0,087 (batata) g de água/g de sólido seco estimadas com temperaturas entre 30 e 60°C. Kaymak-Ertekin e Sultanoglu (2001)

encontraram valores de X_m de 0,086 g de água/g de sólido seco para isotermas a 60°C de pimentão vermelho.

A Equação 19.b prediz o aumento no parâmetro C com o decréscimo na temperatura. Supõe-se que fortes interações entre adsorvente e o adsorbato são favorecidas em temperaturas baixas (DIOSADY et al., 1996; PÉREZ-ALONSO et al., 2006; GABAS et al., 2007). Este comportamento foi observado nas amostras de pimenta malagueta secas a 40 e 50°C (C variando de 90,92 a 2,03 e 36,16 a 3,77, respectivamente, conforme Tabela 14), com exceção das amostras na isoterma de 60°C (49,46) para secagem a 40°C e isoterma a 50°C (C=40,61) para secagem a 50°C. Nas temperaturas de secagem de 60 e 70°C, não observou-se essa tendência de C diminuir com o aumento da temperatura da isoterma.

Iglesias e Chirife (1982) estudaram mais de 30 alimentos diferentes e relataram que, em 74% deles, C não diminuiu com o aumento da temperatura, provavelmente devido a mudanças irreversíveis associadas com temperatura crescente, como reações enzimáticas e a desnaturação de proteínas. Scala e Crapiste (2008) obtiveram valor de $C = 1,625$ para pimentão vermelho. Akanbi et al. (2006) encontraram valores de 8,39 a 23,03 aumentando com a temperatura (25 a 40°C), exceto para 30°C, para tomate seco em pedaços. Já Kaymak-Ertekin e Sultanoglu (2001) encontraram valores de C de 2,551 para isotermas à 60°C de pimentão vermelho.

O valor de K representa uma medida das interações entre as moléculas das multicamadas com o adsorvente. Este parâmetro se situa entre o valor de energia das moléculas na monocamada e da água em estado líquido (PÉREZ-ALONSO et al., 2006). Se K é menor que a unidade, o modelo de GAB se torna eficiente para altas atividades de água ($a_w \approx 0,9$). Em casos especiais em que $K = 1$, o modelo de GAB se reduz ao modelo de BET e as multicamadas têm propriedades da água líquida. Se $K > 1$, a isoterma de sorção se tornará infinita em valores de a_w próximos a unidade, o que é fisicamente impossível (AL-MUHTASEB et al., 2002). Os

valores observados nas 4 isotermas das 4 temperaturas de secagem foram muito semelhantes, variando de 0,8902 a 0,9991.

Akanbi et al. (2006) encontraram valores de 0,805 a 0,859, aumentando com a temperatura (25 a 40°C) para tomate seco em pedaços, enquanto Scala e Crapiste (2008) obtiveram valor de $K = 0,976$ para pimentão vermelho. Já Kaymak-Ertekin e Sultanoglu (2001) encontraram valores de K de 0.808 para isotermas à 60°C de pimentão vermelho.

A equação de BET, juntamente com a de GAB, é uma das mais utilizadas para alimentos, principalmente quando as curvas de isotermas são do tipo II e III. É também muito efetivo para estimar a quantidade de água ligada em sítios polares de alimentos desidratados. “ M_o ” trata-se da umidade de monocamada que representa o conteúdo de umidade onde a água ligada aos grupos polares e iônicos começam a tornar-se como uma fase líquida. O parâmetro “ c ” é a constante de energia relacionada ao calor líquido isostérico de sorção que está relacionado à diferença de energia entre as moléculas da primeira camada e as outras camadas restantes. Segundo Rizvi (2005) o modelo de BET tem uma faixa de melhor atuação em atividades de água de 0,05 a 0,45.

Tabela 15: Parâmetros do modelo de BET para isotermas a diferentes temperaturas obtidos para amostras de pimentas malaguetas secas por 5 horas em secador de leito fixo a 40, 50, 60 e 70°C.

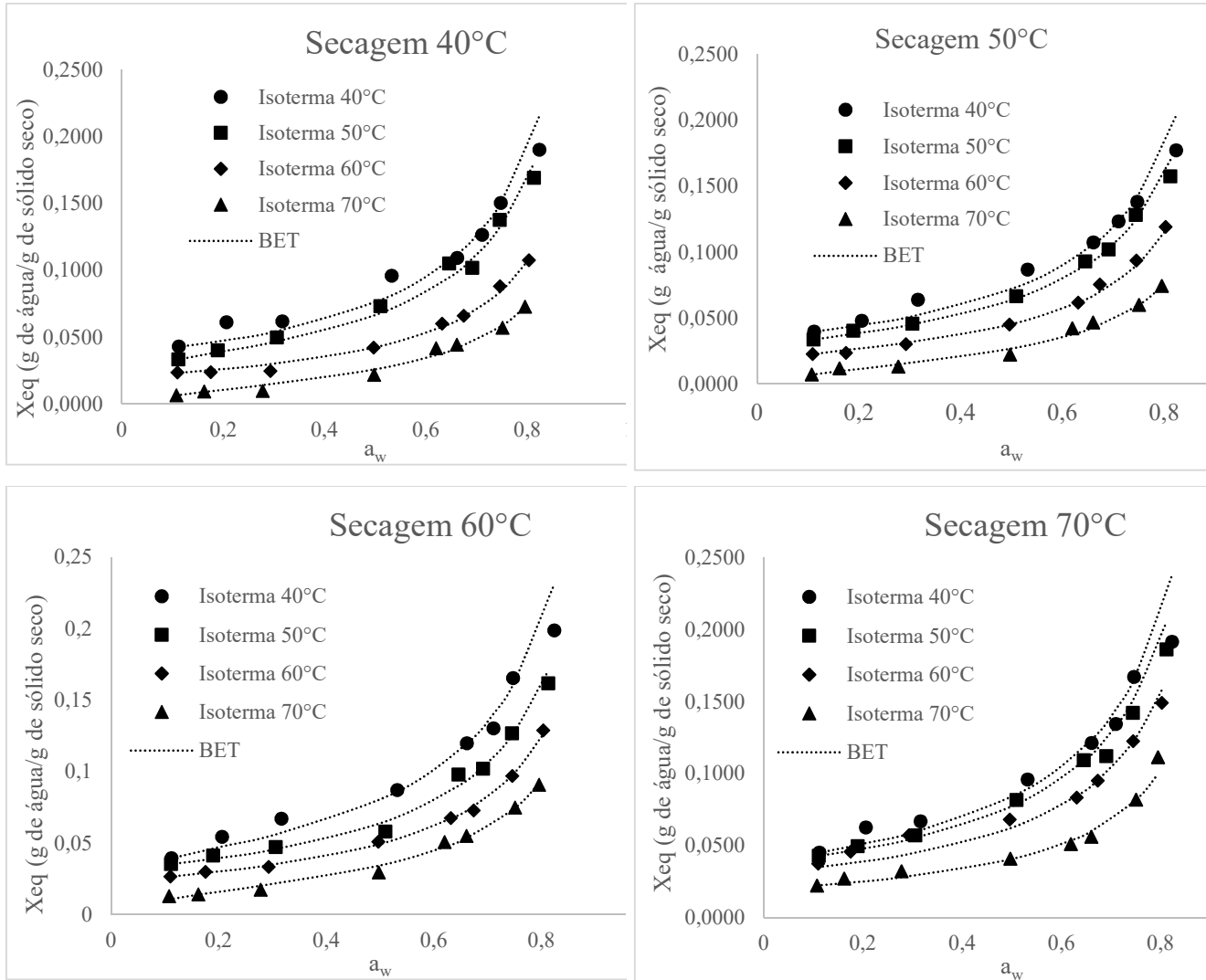
BET		ISOTERMA			
SECAGEM		40°C	50°C	60°C	70°C
40°C	M₀	0,0381	0,0340	0,0213	0,0157
	c	2,76x10 ⁵	5,54x10 ¹	3,36x10 ²	4,97x10 ⁰
	R²	0,9805	0,9836	0,9938	0,9841
	MRE	8,3427	5,4398	5,0111	10,8244
50°C	M₀	0,0361	0,0321	0,0231	0,0160
	c	3,33x10 ²	1,08x10 ²	5,30x10 ¹	5,40x10 ⁰
	R²	0,9817	0,9922	0,9975	0,9858
	MRE	6,9223	2,9832	3,3992	9,0912
60°C	M₀	0,0411	0,0320	0,0249	0,0194
	c	4,72x10 ¹	4,81x10 ²	1,57x10 ²	8,18x10 ⁰
	R²	0,9792	0,9884	0,9974	0,9917
	MRE	6,7941	4,6051	2,1982	7,5173
70°C	M₀	0,0421	0,0387	0,0312	0,0204
	c	1,50x10 ²	4,84x10 ²	4,91x10 ⁴	3,71x10 ²
	R²	0,9651	0,9945	0,9912	0,9776
	MRE	8,4920	4,9679	7,9374	5,9552

Observou-se uma diminuição dos parâmetros “M₀” da equação de BET com a temperatura de isoterma, mantendo-se temperatura de secagem constante, e um aumento de “M₀” com a temperatura de secagem, mantendo-se a temperatura da isoterma constante,

conforme observado pela Tabela 15. Os valores de “ M_0 ” da equação de BET e X_m da equação de GAB estão muito próximos, o que era esperado devido a ambos representarem o valor da umidade de monocamada. Já o parâmetro “ c ” diminuiu com o aumento da temperatura da isoterma para as temperaturas de secagem de 40 e 50°C, não mostrando tendência nas temperaturas de secagem de 60 e 70°C. Comparando-se os valores de “ c ” nas isotermas a 50 e 70°C, observa-se um incremento com o aumento da temperatura de secagem. Não observou-se uma tendência nos valores de “ c ”, fixando-se as demais isotermas (40 e 60°C) e comparando-as com as 4 secagens.

Kaymak-Ertekin e Sultanoglu (2001) encontraram valores de “ M_0 ” de 0,040 g de água/g de sólido seco e 13,849 para isotermas à 60°C de pimentão vermelho.

Figura 19: Umidades de equilíbrio (X_{eq}) versus atividades de água (a_w) ajustadas de acordo com o modelo de BET para as amostras de pimenta secas a 40, 50, 60 e 70°C nas 4 temperaturas de isotermas.

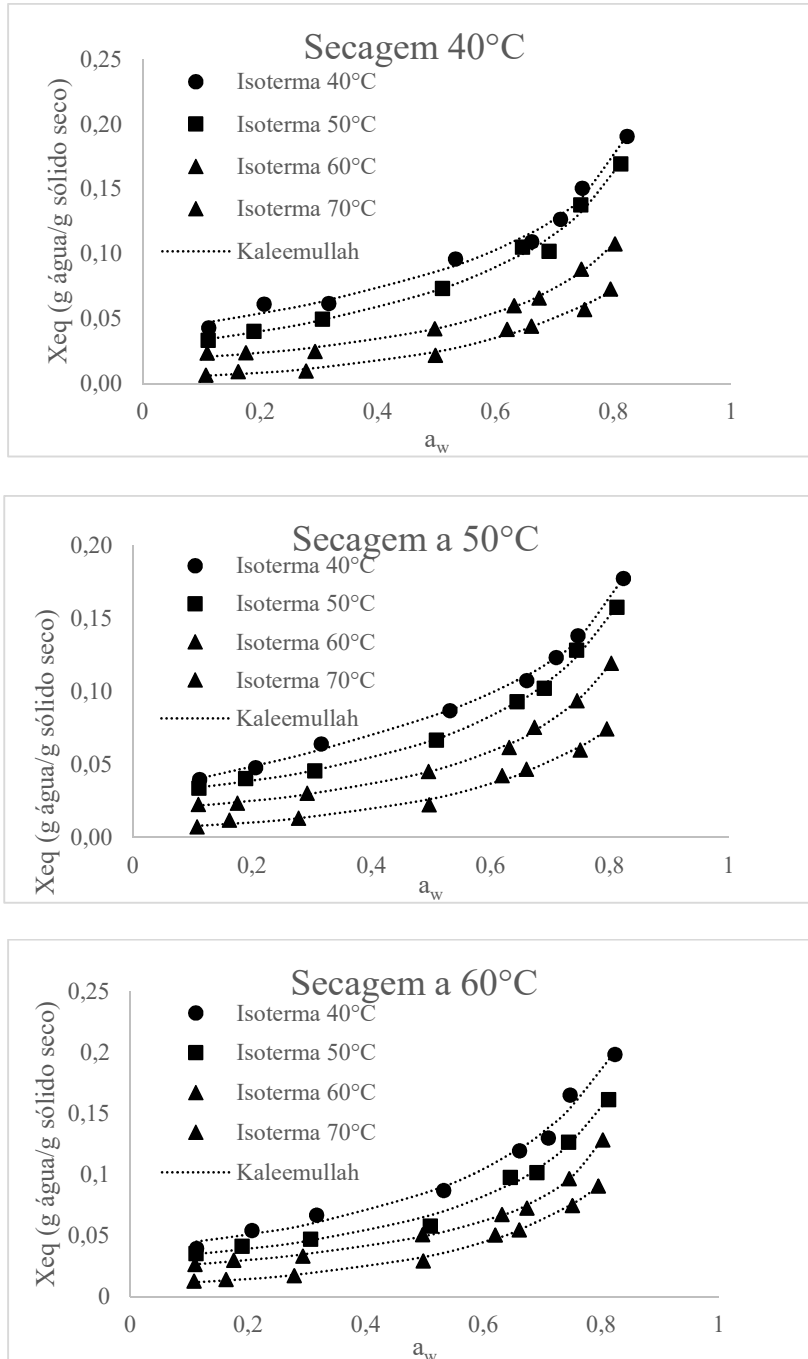


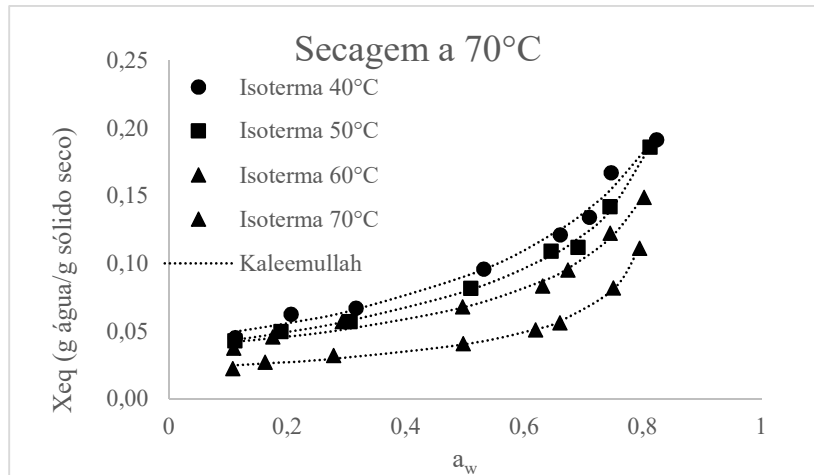
Os valores dos parâmetros a , b , c e d da equação de Kaleemullah obtidos para pimenta vermelha por Kaleemullah e Kailappan (2004) foram de: 0,8427; 0,8748; 0,0012; 1,4074, respectivamente. Neste estudo com pimentas malaguetas (Tabela 16), os valores de a , b , c e d encontram-se bem diferentes do obtidos por tais autores. Lembrando que tais trabalhos foram realizados a temperaturas (25, 35 e 45°C) e com tipos de pimentas diferentes das utilizadas neste presente estudo. Apesar disto, este modelo foi o único que obteve todos os valores de R^2 maiores que 0,985 e $MRE < 10$.

Tabela 16: Parâmetros do modelo de Kaleemullah a diferentes temperaturas de isotermas obtidos para amostras de pimentas malaguetas secas por 5 horas em secador de leito fixo a 40, 50, 60 e 70°C.

Kaleemullah		ISOTERMA			
SECAGEM		40°C	50°C	60°C	70°C
40°C	a	0,8753	0,9160	1,0528	3,5825
	b	1,7216	2,0124	91,3375	11,0756
	c	0,4942	0,2176	0,1386	0,0238
	d	1,0460	0,7339	0,1546	0,0717
	R²	0,9884	0,9893	0,9961	0,9899
	MRE	5,5601	3,2117	4,2932	8,7311
50°C	a	0,8643	1,0566	1,0350	1,9474
	b	1,1531	42,9873	59,8812	13,9623
	c	0,9146	0,1488	0,1324	0,0455
	d	1,3865	0,1977	0,1685	0,0936
	R²	0,9976	0,9977	0,9985	0,9907
	MRE	2,0873	1,9904	1,9209	8,5856
60°C	a	1,0762	1,0250	0,8636	1,3925
	b	45,9124	240,7557	3,8293	62,8806
	c	0,1791	0,1850	0,2330	0,0824
	d	0,1992	0,1509	0,5939	0,0890
	R²	0,9872	0,9909	0,9987	0,9964
	MRE	5,8866	4,5576	1,9725	4,1855
70°C	a	1,1356	0,8633	0,9164	0,8322
	b	30,5877	2,1884	104,2629	30,1739
	c	0,1645	0,3198	0,1886	0,2249
	d	0,2203	0,8629	0,2667	0,3897
	R²	0,9859	0,9962	0,9916	0,9975
	MRE	4,7289	2,1396	4,3494	3,5177

Figura 20: Umidades de equilíbrios (X_{eq}) versus atividades de água (a_w) ajustadas de acordo com o modelo de Kaleemullah para as amostras de pimentas secas a 40 50, 60 e 70°C nas 4 temperaturas de isoterma.





Os valores de R^2 e MRE, assim como os parâmetros dos modelos de Peleg, Iglesias-Chirife, Halsey modificado, e Oswin são mostrados nas Tabelas 17, 18, 19 e 20, respectivamente. Observa-se que, em relação aos modelos de Oswin, Iglesias Chirife e Halsey modificado, alguns dos valores de R^2 não estão muito satisfatórios e de MRE do modelo de Oswin calculados encontram-se altos (maior que 10), o que não é desejável. O modelo de Oswin tem sido aplicado em alimentos como sementes e grãos, porém, quando comparado com o modelo de GAB e outros modelos empíricos, sua aplicabilidade é reduzida (BARBOSA-CÁNOVAS et al., 2007; TIMMERMANN et al., 2001). Viollaz e Alzamora mostram que a equação de Oswin é válida para $a_w > 0,95$. Entretanto, Kaymak-Ertekin e Sultanoglu (2001) encontraram valores de A entre 0,134 e 0,091 e de B de 0,567 a 0,500 para isotermas de adsorção de pimentão vermelho a 60°C, obtendo valores de MRE de 14,24%. Os gráficos dos ajustes dos modelos de Peleg, Oswin, Iglesias-Chirife e Halsey modificado às isotermas encontram-se no Apêndice.

Tabela 17: Parâmetros do modelo de Peleg para isotermas a diferentes temperaturas obtidos para amostras de pimentas malaguetas secas por 5 horas em secador de leito fixo nas temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C.

peleg		ISOTERMA			
SECAGEM		40°C	50°C	60°C	70°C
40°C	K₁	0,0825	0,2307	0,0513	0,0118
	K₂	0,2221	0,0712	0,0957	0,1370
	n₁	0,2916	3,8755	1,2017	0,2643
	n₂	3,7933	0,3455	2,2255	3,4834
	R²	0,9813	0,9869	0,9487	0,9886
	MRE	5,3489	2,2521	25,0850	5,5924
50°C	K₁	0,1079	0,1367	0,2027	0,1247
	K₂	0,2676	0,0819	0,0481	0,0325
	n₁	0,4574	3,3552	4,5115	4,4505
	n₂	6,2992	0,4337	0,4034	0,7447
	R²	0,9987	0,9737	0,9973	0,9899
	MRE	1,6317	7,4218	3,0392	9,3944
60°C	K₁	0,1169	0,2905	0,1895	0,1838
	K₂	0,3007	0,0650	0,0416	0,0287
	n₁	0,4938	5,1084	4,0345	4,5595
	n₂	6,0585	0,2771	0,2027	0,3884
	R²	0,9899	0,9922	0,9883	0,9938
	MRE	2,6033	2,8181	3,0945	3,5137
70°C	K₁	0,1373	0,3584	0,3184	0,0808
	K₂	0,3523	0,1020	0,0845	0,0445
	n₁	0,5005	6,4971	6,8212	3,7600
	n₂	8,5402	0,4175	0,3545	0,3121
	R²	0,9772	0,9945	0,9978	0,9148
	MRE	4,5122	3,4476	1,7894	7,9517

Para o modelo de Peleg, conforme Tabela 17, as constantes não apresentaram uma tendência clara em relação ao aumento das temperaturas das isotermas, exceto K_2 que diminuiu com a temperatura de isoterma nas secagens a 50, 60 e 70°C e n_2 na secagem a 70°C.

Tabela 18: Parâmetros do modelo de Iglesias-Chirife para isotermas a diferentes temperaturas obtidos para amostras de pimentas malaguetas secas por 5 horas em secador de leito fixo nas temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C.

Iglesias-Chirife		ISOTERMA			
SECAGEM		40°C	50°C	60°C	70°C
40°C	A	0,0326	0,0364	0,0230	0,0176
	B	0,0467	0,0317	0,0188	0,0045
	R²	0,9805	0,9808	0,9938	0,9800
	MRE	6,3481	5,9366	4,3657	8,0047
50°C	A	0,0344	0,0325	0,0254	0,0179
	B	0,0389	0,0313	0,0194	0,0058
	R²	0,9808	0,9911	0,9971	0,9820
	MRE	6,0849	3,2789	2,1764	9,2069
60°C	A	0,0373	0,0306	0,0258	0,0213
	B	0,0447	0,0339	0,0234	0,0101
	R²	0,9753	0,9883	0,9976	0,9917
	MRE	6,8900	4,3839	2,2521	4,2659
70°C	A	0,0366	0,0345	0,0268	0,0188
	B	0,0500	0,0416	0,0401	0,0222
	R²	0,9633	0,9942	0,9912	0,9780
	MRE	6,8592	3,1880	4,3994	6,1949

Tabela 19: Parâmetros do modelo de halsey modificado para isotermas a diferentes temperaturas obtidos para amostras de pimentas malaguetas secas por 5 horas em secador de leito fixo nas temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C.

Halsey modificado		ISOTERMA			
SECAGEM		40°C	50°C	60°C	70°C
40°C	c	0,0153	0,0159	0,0055	0,0036
	n	1,5341	1,4471	1,5700	1,3271
	R²	0,9877	0,9892	0,9852	0,9866
	MRE	6,7386	3,0045	9,2024	25,7239
50°C	c	0,0119	0,0101	0,0061	0,0182
	n	1,6165	1,5854	1,5293	0,9788
	R²	0,9975	0,9936	0,9901	0,9835
	MRE	1,9523	3,7245	8,3650	8,1774
60°C	c	0,0165	0,0120	0,0056	0,0165
	n	1,5184	1,5498	1,6325	1,1054
	R²	0,9873	0,9819	0,9759	0,9939
	MRE	4,5929	6,0491	5,5810	5,7447
70°C	c	0,0120	0,0103	0,0059	0,0022
	n	1,6874	1,6923	1,8047	1,8139
	R²	0,9853	0,9845	0,9763	0,9256
	MRE	3,2798	3,9138	5,7046	8,1525

Tabela 20: Parâmetros do modelo de Oswin para isotermas a diferentes temperaturas obtidos para amostras de pimentas malaguetas secas por 5 horas em secador de leito fixo nas temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C.

Oswin		ISOTERMA			
SECAGEM		40°C	50°C	60°C	70°C
40°C	A	0,0930	0,0800	0,0476	0,0281
	B	0,3710	0,4680	0,4502	0,6846
	R²	0,9611	0,9756	0,9586	0,9867
	MRE	7,0015	6,6135	11,9964	8,6953
50°C	A	0,0881	0,0733	0,0519	0,0296
	B	0,4155	0,4113	0,5136	0,6785
	R²	0,9852	0,9685	0,9723	0,9861
	MRE	4,4387	7,8180	9,2738	8,6824
60°C	A	0,0967	0,0763	0,0560	0,0381
	B	0,4315	0,4190	0,4023	0,6005
	R²	0,9715	0,9493	0,9351	0,9833
	MRE	5,9199	9,2583	10,3628	9,1568
70°C	A	0,0965	0,0868	0,0809	0,0523
	B	0,3694	0,3840	0,3678	0,4058
	R²	0,9710	0,9511	0,9425	0,8807
	MRE	6,2900	7,8730	6,9516	11,6562

5.7. Propriedades Termodinâmicas

A sorção da água nos alimentos é um fenômeno complexo. Os principais constituintes dos alimentos são vários polímeros (proteínas, celulose, hemicelulose, etc.) e açúcares. Os diferentes grupos polares dos polímeros oferecem sítios energeticamente diferentes para a sorção. Além disso, quando um polímero adsorve ou desorve água, ele passa por mudanças de constituição, dimensão e outras propriedades. A sorção da água também leva a transformação de fase dos açúcares contidos no alimento (GOULA et al., 2008). Esses fatos permitem que algumas observações sobre as propriedades termodinâmicas possam ser feitas.

Dentre os melhores modelos ajustados às isotermas, escolheu-se o de GAB para o cálculo da a_w , resultando nas propriedades termodinâmicas, por se tratar de um modelo muito consolidado devido suas constantes terem significado físico e por ser um modelo muito aplicado à alimentos. Calcularam-se também as a_w , considerando os modelos de BET, Peleg e Iglesias Chirife e observaram-se valores muito semelhantes aos de GAB.

A Tabela 21 mostra os parâmetros calculados para a determinação das propriedades termodinâmicas. A Figura 21 mostra as curvas de $\ln a_w$ versus $1/T$ para cálculo do calor líquido isostérico de sorção (q_{st}) para as pimentas secas a 60°C , enquanto as curvas para as temperaturas de secagem de 40 , 50 e 70°C encontram-se no apêndice.

Figura 21: Curva de $\ln a_w$ versus $1/T$ (K^{-1}) para o cálculo do calor líquido isostérico de sorção com linha de tendência, coeficientes angular e linear, e coeficiente de determinação (R^2) para amostras de pimentas secas a $60^\circ C$.

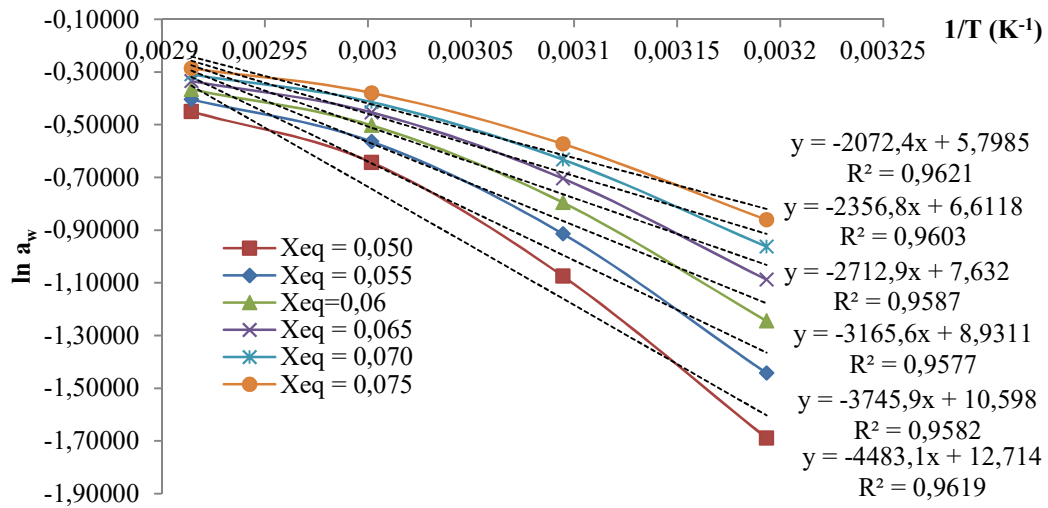


Tabela 21: X_{eq} , atividade de água calculada (a_w calc.), q_{st} , ΔG e ΔS_{dif} obtidos a partir dos dados do ajuste da equação de GAB às isotermas das pimentas secas a 40, 50, 60 e 70°C.

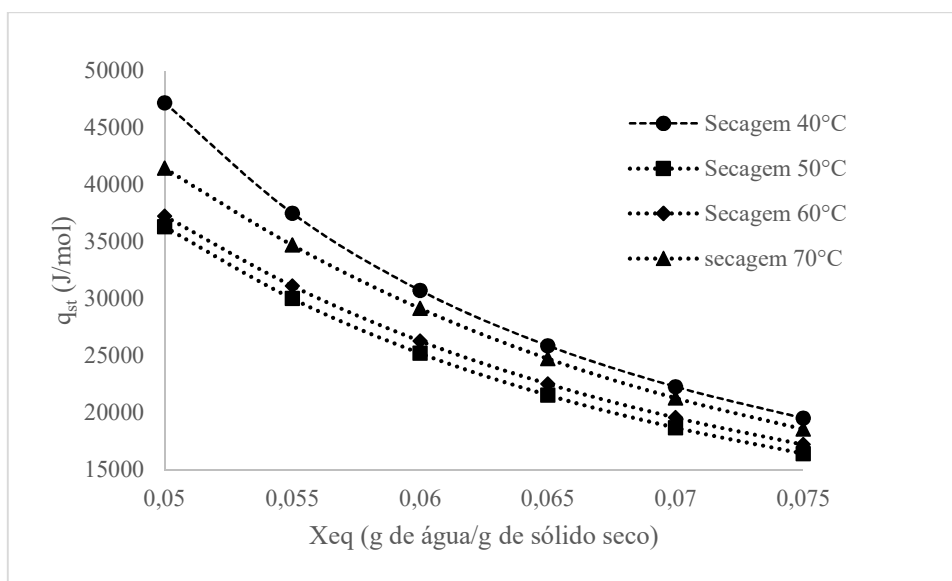
X_{eq} (b.s.)	T (K)	Secagem 40°C				Secagem 50°C				Secagem 60°C				Secagem 70°C			
		a_w calc.	q_{st} (J/mol)	ΔG (J/mol)	ΔS_{dif} (J/mol. K)	a_w calc.	q_{st} (J/mol)	ΔG (J/mol)	ΔS_{dif} (J/mol. K)	a_w calc.	q_{st} (J/mol)	ΔG (J/mol)	ΔS_{dif} (J/mol. K)	a_w calc.	q_{st} (J/mol)	ΔG (J/mol)	ΔS_{dif} (J/mol. K)
0,05	313,15	0,1508	47206,9	-4925,4	135,7	0,2106	36331,3	-4055,2	103,3	0,1848	37272,5	-4396,6	105,7	0,1348	41471,1	-5217,9	115,5
0,05	323,15	0,2992	47206,9	-3241,9	135,7	0,3342	36331,3	-2944,7	103,3	0,3415	37272,5	-2886,9	105,7	0,2146	41471,1	-4135,3	115,5
0,05	333,15	0,5682	47206,9	-1565,5	135,7	0,5352	36331,3	-1731,7	103,3	0,5258	37272,5	-1780,5	105,7	0,3027	41471,1	-3310,1	115,5
0,05	343,15	0,7027	47206,9	-1006,8	135,7	0,6961	36331,3	-1033,4	103,3	0,6378	37272,5	-1283,1	105,7	0,5670	41471,1	-1618,9	115,5
0,055	313,15	0,2163	37518,6	-3986,1	107,4	0,2685	30035,2	-3423,4	85,1	0,2364	31143,4	-3754,8	88,1	0,1807	34732,6	-4454,4	96,7
0,055	323,15	0,3539	37518,6	-2791,0	107,4	0,3918	30035,2	-2517,6	85,1	0,4010	31143,4	-2454,8	88,1	0,2873	34732,6	-3351,0	96,7
0,055	333,15	0,6069	37518,6	-1383,0	107,4	0,5755	30035,2	-1530,2	85,1	0,5689	31143,4	-1562,1	88,1	0,3672	34732,6	-2774,9	96,7
0,055	343,15	0,7287	37518,6	-902,9	107,4	0,7226	30035,2	-926,9	85,1	0,6679	31143,4	-1151,5	88,1	0,6094	34732,6	-1413,2	96,7
0,06	313,15	0,2792	30745,2	-3321,6	87,7	0,3241	25240,5	-2933,4	71,3	0,2881	26318,8	-3240,2	74,3	0,2313	29182,1	-3812,1	81,1
0,06	323,15	0,4033	30745,2	-2439,6	87,7	0,4419	25240,5	-2194,2	71,3	0,4515	26318,8	-2136,5	74,3	0,3487	29182,1	-2830,2	81,1
0,06	333,15	0,6394	30745,2	-1238,7	87,7	0,6097	25240,5	-1370,7	71,3	0,6050	26318,8	-1391,8	74,3	0,4225	29182,1	-2386,4	81,1
0,06	343,15	0,7514	30745,2	-815,3	87,7	0,7453	25240,5	-838,6	71,3	0,6935	26318,8	-1044,0	74,3	0,6449	29182,1	-1251,3	81,1
0,065	313,15	0,3360	25898,9	-2839,2	73,7	0,3753	21569,8	-2551,6	60,8	0,3370	22555,1	-2831,7	63,5	0,2823	24774,1	-3293,0	68,7
0,065	323,15	0,4474	25898,9	-2160,8	73,7	0,4855	21569,8	-1941,6	60,8	0,4946	22555,1	-1891,5	63,5	0,4011	24774,1	-2454,5	68,7
0,065	333,15	0,6670	25898,9	-1121,7	73,7	0,6388	21569,8	-1241,4	60,8	0,6356	22555,1	-1255,1	63,5	0,4700	24774,1	-2091,0	68,7
0,065	343,15	0,7714	25898,9	-740,4	73,7	0,7650	21569,8	-764,2	60,8	0,7156	22555,1	-954,7	63,5	0,6752	24774,1	-1120,4	68,7
0,07	313,15	0,3865	22299,0	-2475,1	63,3	0,4215	18709,8	-2249,0	52,6	0,3821	19594,4	-2504,9	55,0	0,3311	21313,8	-2878,1	58,9
0,07	323,15	0,4866	22299,0	-1935,3	63,3	0,5235	18709,8	-1739,1	52,6	0,5318	19594,4	-1696,7	55,0	0,4461	21313,8	-2168,7	58,9
0,07	333,15	0,6907	22299,0	-1024,9	63,3	0,6640	18709,8	-1134,4	52,6	0,6619	19594,4	-1142,9	55,0	0,5112	21313,8	-1858,6	58,9
0,07	343,15	0,7891	22299,0	-675,8	63,3	0,7822	18709,8	-700,8	52,6	0,7348	19594,4	-879,2	55,0	0,7013	21313,8	-1012,5	58,9
0,075	313,15	0,4311	19530,4	-2190,6	55,3	0,4630	16436,8	-2004,5	46,1	0,4230	17229,9	-2239,8	48,2	0,3763	18581,8	-2544,3	51,2
0,075	323,15	0,5214	19530,4	-1749,6	55,3	0,5568	16436,8	-1573,1	46,1	0,5641	17229,9	-1538,0	48,2	0,4852	18581,8	-1942,9	51,2
0,075	333,15	0,7113	19530,4	-943,4	55,3	0,6859	16436,8	-1044,4	46,1	0,6847	17229,9	-1049,1	48,2	0,5471	18581,8	-1670,5	51,2
0,075	343,15	0,8048	19530,4	-619,5	55,3	0,7973	16436,8	-646,2	46,1	0,7516	17229,9	-814,7	48,2	0,7239	18581,8	-921,8	51,2

O calor líquido isostérico de sorção (q_{st}), a variação da energia livre de Gibbs (ΔG) e a variação de entropia diferencial (ΔS_{dif}) em função da umidade de equilíbrio encontram-se nas Figuras 22, 23 e 24, respectivamente.

5.7.1. Calor isostérico de sorção (q_{st})

A Figura 22 mostra que o calor isostérico diminui com o aumento da umidade de equilíbrio em todas as temperaturas de secagem avaliadas. Este comportamento indica que há uma forte interação entre a água e os demais componentes da pimenta, já que o calor isostérico representa a energia necessária para remover água dos alimentos. Com o aumento da umidade, os sítios disponíveis para sorção de água são reduzidos, resultando em baixos valores de q_{st} . De acordo com Wang e Brennan (1991), a diminuição de q_{st} com altas quantidades de água adsorvida podem ser explicadas pelo fato que, inicialmente, a sorção ocorre nos sítios ativos mais disponíveis dando origem à alta energia de interação. Como estes locais ficam ocupados, a sorção ocorre nas menos ativas, resultando em menores calores de sorção. Este mesmo comportamento foi verificado em Pérez-Alonso et al. (2006) para polímeros de carboidratos e em Ansari et al., (2011) para figos. Resultados similares foram também observados para abacaxi (SIMAL et al. 2007), polpa e casca de caqui (TELIS et al. 2000), sementes de melão (AVIARA e AJIBOLA, 2002), e grãos de milho (SAMAPUNDO et al., 2007). Kaymak-Ertekin e Sultanoglu (2001) encontraram valores variando de 25000 J/mol até 1000 J/mol considerando isoterma de adsorção à 30, 45 e 60°C de pimentão vermelho.

Figura 22: Calor líquido isostérico de sorção em função da umidade de equilíbrio para as amostras secas a 40, 50, 60 e 70°C.



Conforme a Tabela 21, os valores de q_{st} para todas as 4 temperaturas de secagem avaliadas encontram-se na mesma ordem de grandeza, porém, não observou-se uma tendência com a temperatura de secagem. Os maiores valores foram para as amostras secas a 40°C, enquanto, os menores, para aquelas secas a 50°C (Tabela 21 e Figura 22). Tem-se que, provavelmente, a 40°C, houve pouco dano à estrutura das amostras, devido esta temperatura ser mais branda, comparada às demais. Por este motivo, tem-se maiores valores de q_{st} .

Silva et al (2016) ao estudarem pimenta cabacinha, observaram que a entalpia (q_{st}) diminuía com o aumento da temperatura de secagem das pimentas (variando de 60 a 100°C), com valores de $333,23 \times 10^2$ a $329,91 \times 10^2$ J/mol. Correa et al (2010) obtiveram resultados similares para grãos de café desidratados em temperaturas de 35, 45 e 55°C, com valores de $358,28 \times 10^2$, $357,45 \times 10^2$ e $356,62 \times 10^2$ J/mol, respectivamente. Estes autores concluíram que esta característica é uma indicação de que é necessária menor quantidade de energia para o processo de secagem ocorrer a temperaturas mais elevadas.

Segundo Martins (2015) que também observou diminuição da entalpia com o aumento da temperatura de secagem (40, 50, 60, 70 e 80°C) até umidade final contante para grãos de cártamo, o comportamento observado para entalpia pode ser explicado devido ao aumento da temperatura do ar de secagem promover o aumento da pressão parcial de vapor da água contida nos grãos de cártamo, enquanto a propriedade psicrométrica pressão de vapor do ar permanece constante durante o processo de aquecimento do ar. Com isso aumenta-se a intensidade de movimentação de água do interior para a superfície do produto, em que o aumento da temperatura do ar aumentou a difusão efetiva de água nos grãos. Sendo a energia necessária para a remoção de água dos produtos, que ocorre por difusão no processo de secagem, composta pela entalpia de vaporização da água livre e entalpia de vaporização da água no produto (calor isostérico) (GONELI et al., 2010). Estes resultados indicam que, quanto maior a temperatura de secagem, menor é a energia necessária para que o processo de secagem ocorra, conforme explicam Oliveira et al. (2010), que afirmam que quanto menores os valores de entalpia menor a energia necessária para remover a água ligada ao produto.

5.7.2. Energia livre de Gibbs (ΔG)

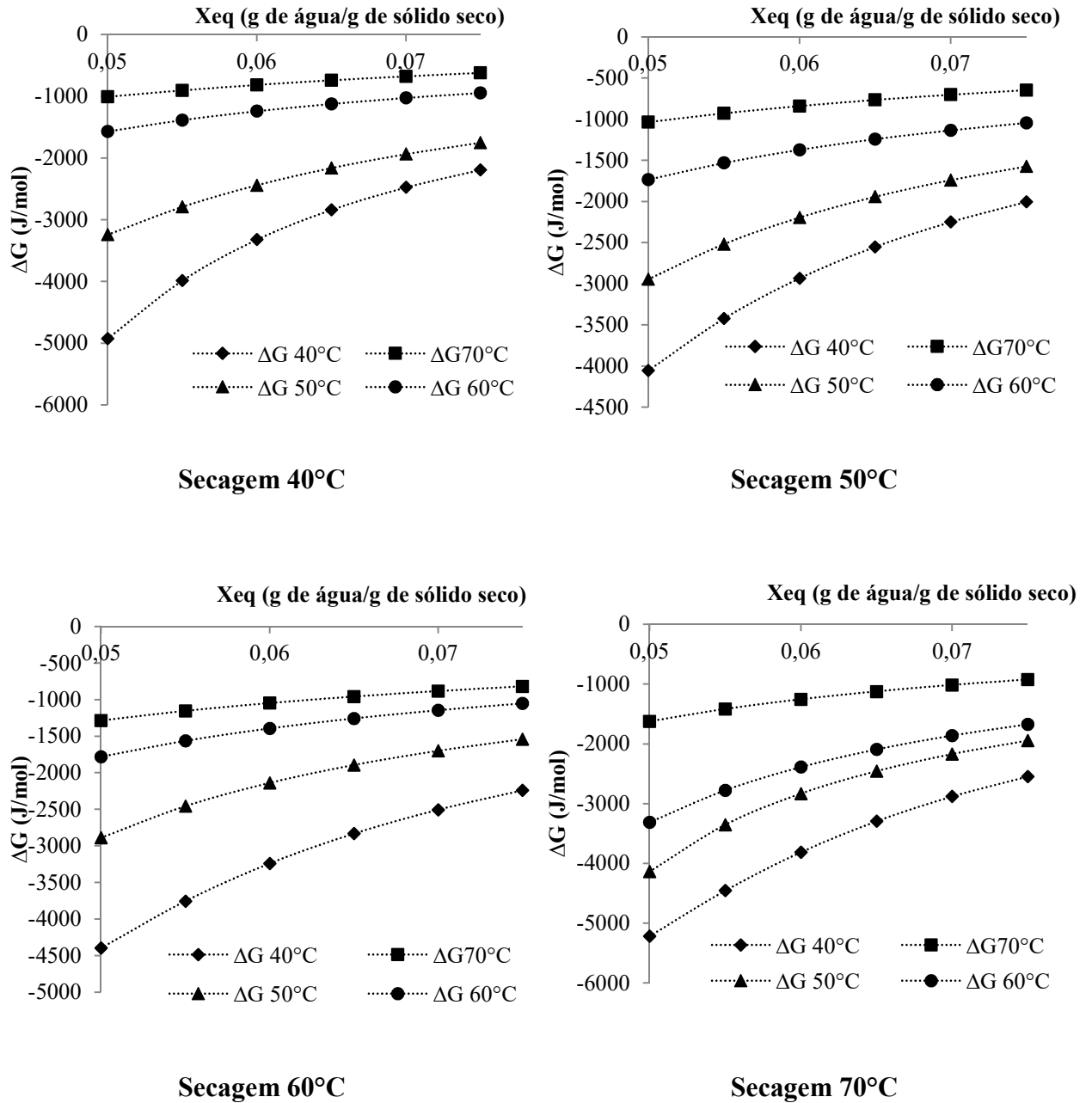
A Figura 23 mostra um aumento da variação de energia de Gibbs com o aumento da umidade em todas as temperaturas de secagem avaliadas. Todos os valores encontram-se abaixo de zero. A energia livre de Gibbs está relacionada ao processo de reação nas camadas de sorção do material. O fato de ΔG ser negativo ($\Delta G < 0$) indica que o processo de sorção de água é espontâneo (RIZVI, 2005), mostrando que as reações que ocorrem na microestrutura do produto permanecem estáveis neste intervalo de temperatura avaliado (40 a 70°C). É possível observar que ΔG tende a 0 com o aumento do teor de umidade, podendo concluir que há poucos sítios disponíveis para sorção de água em altas umidades. De acordo com Rizvi (2005), $\Delta G < 0$ mostra

presença de ligações intermoleculares fortes ou unidas (relacionadas à entalpia) que levariam a uma maior redução dos graus de liberdade na configuração das moléculas de água e por conseguinte a um maior ordenamento do sistema (relacionado à entropia). Este comportamento foi observado com recentes pesquisas com frutos e polpa de café (GONELLI et al. 2013) e grânulos de goma guar (VISHWAKARMA et al., 2011). Os valores de ΔG para todas as temperaturas avaliadas encontram-se na mesma ordem de grandeza, porém, não observou-se uma tendência com a temperatura de secagem. Os maiores valores foram das amostras secas a 50°C e, os menores, das amostras desidratadas a 70°C (Tabela 21 e Figura 23).

Silva et al (2016) observaram um aumento no ΔG ($131,85 \times 10^3$ a $143,70 \times 10^3$ J/mol) com o aumento da temperatura de secagem de pimenta cabacinha, porém, os valores foram todos positivos, indicando que o processo não é espontâneo.

A energia livre de Gibbs dos grãos de cártamo durante a secagem tiveram seus valores elevados conforme aumentou a temperatura do ar de secagem. O aumento da temperatura do ar promove aumento da difusão de água nos grãos de cártamo, indicando maior trabalho realizado durante o processo de secagem. Segundo Nkolo Meze'e et al. (2008) a energia livre de Gibbs é atribuída ao trabalho necessário para tornar os locais de sorção disponíveis.

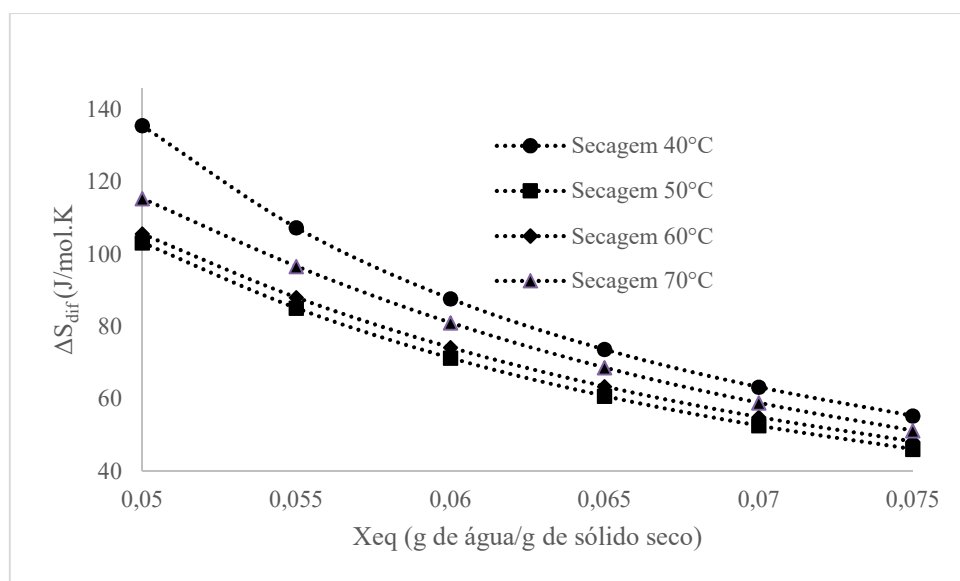
Figura 23: Variação da energia livre de Gibbs em função da umidade de equilíbrio para as amostras secas a 40, 50, 60 e 70°C em função da temperatura das isothermas (40, 50, 60 e 70°C).



5.7.3. Entropia diferencial (ΔS_{dif})

A Figura 24 mostra uma queda da variação de entropia diferencial com o conteúdo de umidade. Como é sabido, a entropia de sorção é proporcional ao número de sítios de adsorção disponíveis a um nível específico de energia. Na Figura 24 pode ser observada uma grande dependência da entropia diferencial com o teor de umidade com uma tendência exponencial semelhante ao comportamento exibido para o calor isostérico de sorção. Por exemplo, a entropia diferencial variou de 105,7 J/mol.K no teor de umidade de 5% g de água/g de sólido seco até 48,21 J/mol.K, para 7,5% g de água/g de sólido seco de umidade para amostras secas a 60°C. Madamba et al. (1996) relataram um valor de 10 J/mol.K no teor de umidade de 5% g de água/g de sólido seco até 1,5 J/mol K, com um teor de 35% g de água/g de sólido seco para o alho e Fasima (2006) relatou valores a partir de 99 J/mol K no teor de umidade de 8% até 1,8 J/mol.K, com um teor de 32% para batata doce.

Figura 24: Variação da entropia diferencial em função da umidade de equilíbrio para as amostras secas a 40, 50, 60 e 70°C.



Os valores de ΔS_{dif} para todas as temperaturas avaliadas encontram-se na mesma ordem de grandeza, porém, não observou-se uma tendência com a temperatura de secagem. As amostras secas a 40°C obtiveram os maiores valores (Tabela 21 e Figura 24), enquanto as secas a 50°C, os menores valores de entropia.

De acordo com Silva et al. (2016), a entropia, que está relacionada com o grau de excitação e arranjo espacial das moléculas de água em relação ao produto, variou de -295,75 a -296,69 J/mol.K para temperaturas de secagem entre 60 e 100 °C para pimenta cabacinha. Assim, os valores mais baixos de entropia para as temperaturas mais elevadas de secagem indicam que, nos termos da presente condição, há uma menor excitação de moléculas de água, isto é, há um maior grau de ordem entre as moléculas de água e os frutos de pimenta. Em adição, os valores negativos de entropia podem ser atribuídos à existência de uma alteração química ou modificações na estrutura do produto durante a secagem (Corrêa et al., 2010).

Analisando o trabalho de Martins (2015), a entropia específica dos grãos de cártamo teve seus valores reduzidos conforme houve aumento da temperatura do ar de secagem. Segundo Corrêa et al. (2010), este comportamento é um fenômeno esperado, pois valores de temperatura mais baixos acarretam em menor excitação das moléculas de água, resultando num aumento da ordem do sistema água-produto, ou seja, a elevação da temperatura do ar de secagem aumenta a pressão parcial de vapor da água no produto e diminui a viscosidade da água no mesmo, fatores estes que proporcionam o aumento da difusão de água no produto, reduzindo os valores de entropia.

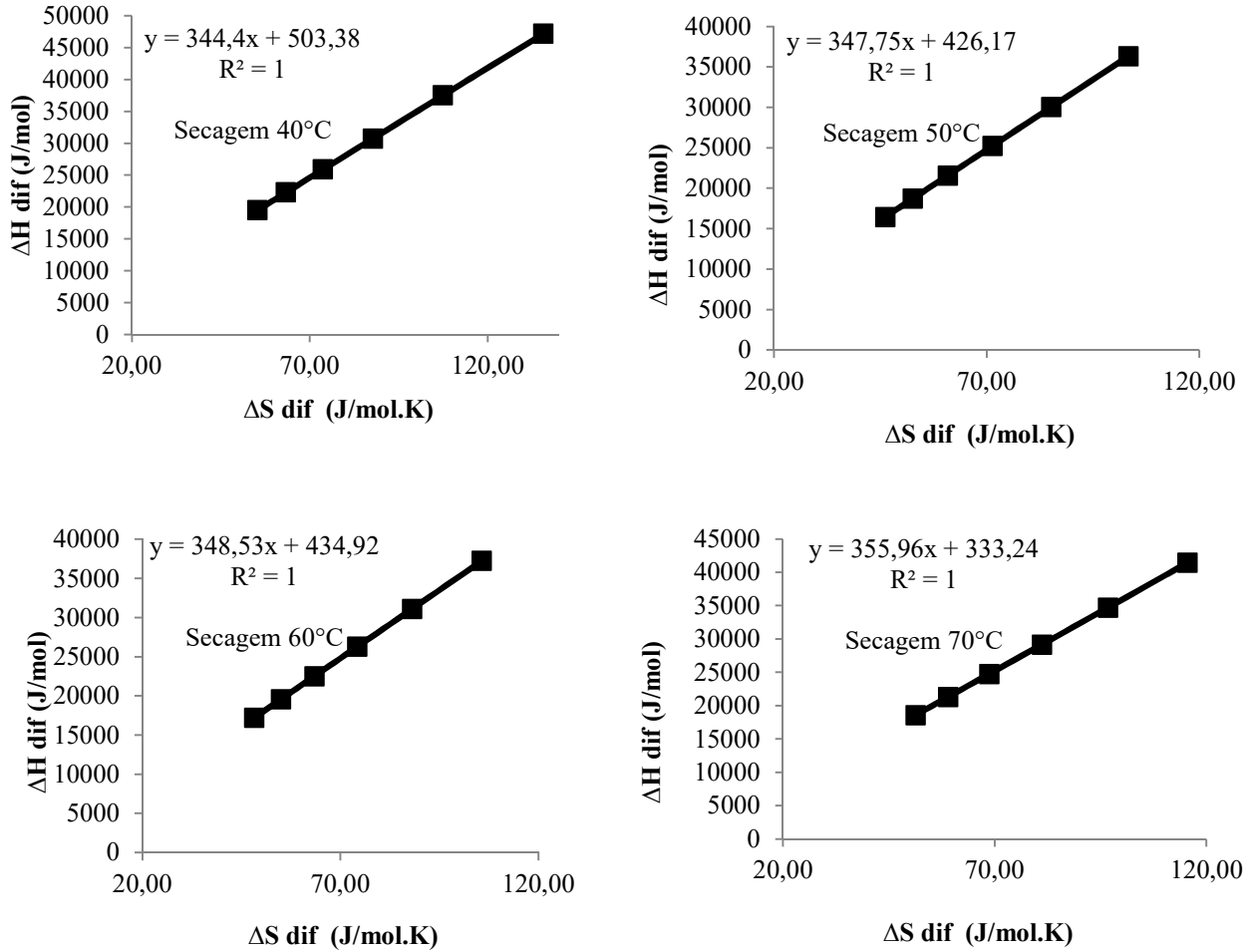
5.7.4. Teoria da compensação isocinética

A Figura 25 mostra a relação entalpia-entropia. Nota-se um aumento da entalpia em função do incremento na entropia. O coeficiente angular desta curva mostra, por exemplo, a temperatura isocinética (T_B) de $348,53 \pm 4,45\text{K}$, e o coeficiente linear indica $\Delta G_B = 434,92\text{J/mol}$, na T_B , para pimentas secas a 60°C conforme Tabela 22. A temperatura média harmônica (T_{hm}) calculada foi de $327,77\text{ K}$ para todas as amostras secas, logo, como $T_B > T_{hm}$, tem-se que o processo é controlado pela entalpia, comportamento característico de produtos ricos em açúcares (LEFFLER, 1955). O mesmo comportamento foi observado para as amostras secas a 40 , 50 e 70°C , conforme Tabela 22. Como $T_B \neq T_{hm}$, tem-se que há um padrão de compensação química linear, ou seja, confirmando a adequação da teoria isocinética à sorção de água da pimenta malagueta (KRUG et al., 1976a, 1976b).

Tabela 22: Temperaturas isocinéticas (T_B), temperaturas harmônicas (T_H) e energia livre de Gibbs (ΔG_B) para as amostras de pimentas secas a 40 , 50 , 60 e 70°C .

T^a Secagem	T_B	T_{hm}	ΔG_B
40 °C	$344,40 \pm 1,98\text{ K}$	$327,77\text{ K}$	$503,38\text{ J/mol}$
50 °C	$347,75 \pm 4,71\text{ K}$	$327,77\text{ K}$	$426,17\text{ J/mol}$
60 °C	$348,53 \pm 4,45\text{ K}$	$327,77\text{ K}$	$434,92\text{ J/mol}$
70 °C	$355,96 \pm 6,28\text{ K}$	$327,77\text{ K}$	$333,24\text{ J/mol}$

Figura 25: Relação entalpia-entropia para adsorção de água nas amostras de pimentas secas a 40, 50, 60 e 70°C.



Beristain et al. (1996) demonstraram que a compensação entalpia-entropia é uma importante ferramenta para obter informações relacionadas ao controle da sorção da água nos alimentos. Estes autores encontraram que alimentos ricos em açúcares somente exibem uma linha reta de compensação quando o processo é controlado entalpicamente. Por outro lado, em produtos ricos em amidos aparecem duas linhas de compensação: uma quando a sorção é controlada pela entropia e outra quando é controlada pela entalpia. Estudos usando propriedades termodinâmicas de pós de iogurte obtidos por diferentes métodos de secagem sugeriram que a

zona controlada pela entalpia depende da composição do produto e a zona controlada pela entropia é função da matriz micro-estrutural do mesmo (AZUARA e BERISTAIN, 2006).

Azuara e Beristain (2006) propuseram que se o processo de sorção é controlado pela entropia, a sorção da água ocorre nos microporos e estes funcionam como barreiras. Por outro lado, se os mecanismos entálpicos controlam a sorção, as ligações da água e da matriz sólida são devidas às interações hidrofóbicas e hidrofílicas (BERISTAIN et al., 1996).

5.8. Quantificação de capsaicina por cromatografia líquida de alta eficiência

A Figura 26 mostra o espectro da capsaicina, enquanto a Figura 27 mostra a curva padrão de capsaicina e a Figura 28 os cromatogramas da capsaicina pura, pimenta in natura e pimenta seca a 70°C por 5 horas.

Figura 26: Espectro eletrônico da capsaicina.



Figura 27: Curva padrão da capsaicina pura obtida por ensaios a diferentes diluições no HPLC.

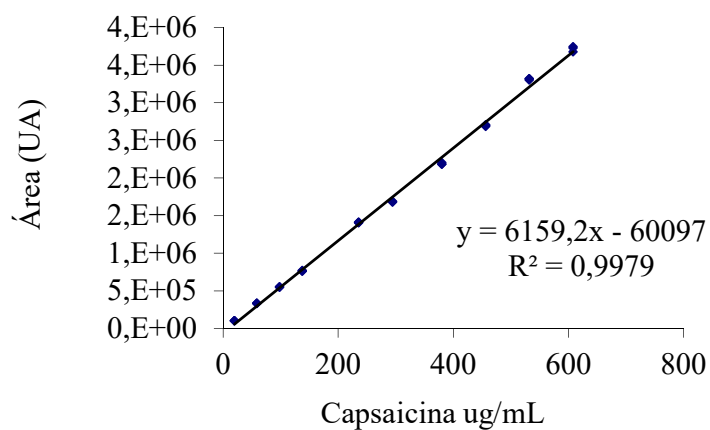
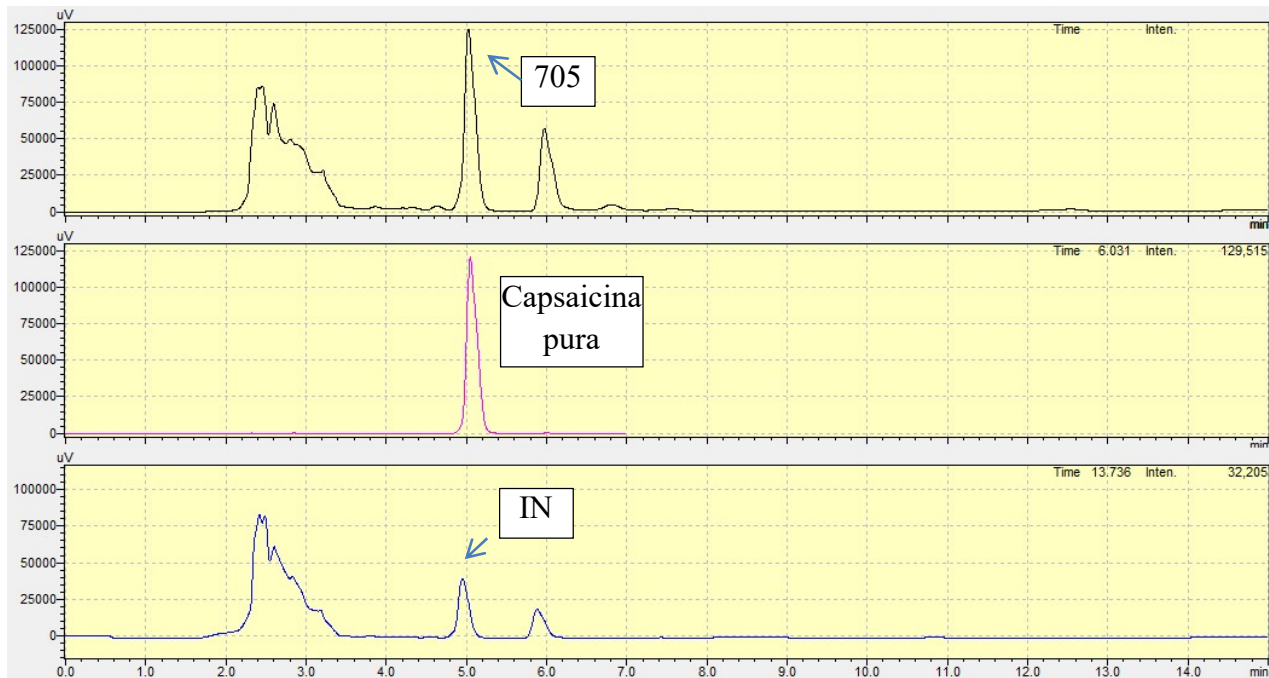


Figura 28: Cromatogramas da pimenta seca a 70°C por 5 horas (705), capsaicina pura e pimenta *in natura* (IN), respectivamente, em $t \sim 5$ minutos.



A Tabela 23 mostra os teores de capsaicina encontrados nos diferentes tratamento submetidos à cromatografia líquida de alta eficiência.

Pela análise de variância (ANOVA) com um nível de significância de 0,05, ou seja, com 95% de confiança, o valor de F foi de 0,77 (<2,44), indicando que não há diferença significativa entre os tratamentos quanto ao teor de capsaicina. Isto mostra que não há degradação ou perda de capsaicina nas condições avaliadas.

Tabela 23: Teores de capsaicina [caps M] ($\mu\text{g/g}$, b.s.) encontrados nos diferentes tratamentos submetidos à cromatografia líquida de alta eficiência.

Tratamento	Área (UA)	[caps M] ($\mu\text{g/g}$)	Média	dp
IN	425473.6	3727	3520	261
	325144.0	2953		
	446243.0	3880		
405	701906.2	4103	3690	273
	570076.3	3391		
	602882.6	3577		
505	886676.7	4350	3980	297
	739090.3	3682		
	790862.8	3909		
605	876170.0	4037	4081	224
	831451.9	3863		
	942241.8	4343		
705	769555.5	3420	4224	749
	986538.9	4282		
	1059909.3	4968		
40E	983306.3	4461	4070	335
	879499.8	4001		
	820030.1	3747		
50E	793918.0	3638	4072	354
	951710.2	4276		
	955565.9	4303		
70E	703908.5	3251	3700	669
	728471.2	3348		
	997663.0	4501		

Com relação ao teor de capsaicina, Barbero et al (2008) trabalharam com pimenta da variedade Cayenne (*Capsicum frutescens*), encontrando cerca de $448 \pm 28 \mu\text{mol}$ de capsaicina

por kg de pimenta fresca. Já Chanthai et al. (2012) obtiveram, por HPLC, teores de 6684,4µg/g em pimentas da espécie *Capsicum frutescens* L. originárias da Tailândia, usando metanol como solvente extrator.

Santos et al. (2008) avaliaram o teor de capsaicina por HPLC em pimentas malaguetas oriundas de Sergipe após trinta dias de maturação em solução de cloreto de sódio na concentração de 12%. Tais pimentas foram colhidas entre os meses de janeiro a maio, observando-se queda nos teores de capsaicina com o passar dos meses, ou seja, maior em janeiro (40000 SHU) e menor em maio (27000 SHU).

6. CONCLUSÃO

As curvas de secagem da pimenta malagueta nas temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C encontram-se dentro do esperado, mostrando uma maior taxa de secagem na temperatura de 70°C. O modelo de Page foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais de todas as temperaturas, enquanto o modelo difusivo não mostrou bons ajustes aos dados, indicando um aumento da difusividade com a temperatura de secagem.

As isotermas de adsorção a 40, 50, 60 e 70°C para as amostras de pimenta malagueta secas a 40, 50, 60 e 70°C mostram aumento da umidade de equilíbrio com a atividade de água e com a diminuição da temperatura. Comparando-se as diferentes temperaturas de secagem estudadas, não se encontraram diferenças significativas entre as isotermas, indicando que, com relação à umidade de equilíbrio e um possível armazenamento destas amostras, não haveria diferença na temperatura de secagem utilizada para obtenção das pimentas desidratadas.

O melhor modelo ajustado às isotermas foi o de Kaleemullah, porém, para cálculo das propriedades termodinâmicas utilizaram-se os dados da equação de GAB, mostrando diminuição do calor líquido isostérico de sorção e da entropia diferencial e aumento da energia livre de Gibbs com o aumento da umidade. A teoria da compensação isocinética mostrou que o processo é controlado basicamente pela entalpia.

Quanto às análises do teor de capsaicina, não foram observadas diferenças significativas em relação aos diferentes tratamentos avaliados.

Baseando-se em todos estes resultados, tem-se que a secagem a 70°C possibilitaria uma boa aplicação industrial para secagem de pimentas, pois, não apresentou redução do teor de capsaicina e variação da umidade de equilíbrio em relação à atividade de água (isotermas) e necessitando de menor tempo de secagem para se atingir o equilíbrio.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABCSEM – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO COMÉRCIO DE MUDAS E SEMENTES. **Pesquisa de mercado de sementes de hortaliças 2008**. Disponível em: <http://www.abcsem.com.br/dadosdosegmento.php>. Acesso em 02 de julho de 2012.

AGUERRE, R. J.; GABITTO, J. F.; CHIRIFE, J. Utilization of Fick's second law for the evaluation of diffusion coefficients in food process controlled by internal diffusion. **Journal of Food Technology**, v.20, n.5, p.623-629, 1985.

AHMED, J.; SHIVHARE, U.S. Effect of pre-treatment on drying characteristics and colour of dehydrated green chillies. **Journal of Food Science and Technology**, v. 38, n.5, p- 504-506, 2001.

AKANBI, C.T.; ADEYEMI, R.S.; OJO, A. Drying characteristics and sorption isotherms of tomato slices. **Journal of Food Engineering**, v. 73, p.157-163, 2006.

AKPINAR, E.K. Determination of suitable thin layer drying curve model for some vegetables and fruits. **Journal of Food Engineering**, v. 73, p.75–84, 2006.

AKPINAR, E.K.; BICER, Y.; YILDIZ, C. Thin layer drying of red pepper. **Journal of Food Engineering**, v. 59, p. 99-104, 2003.

AL-MUHTASEB, A.H.; MCMINN, W.A.M.; MAGEE, T.R.A. Moisture Sorption Isotherm Characteristics of Food Products: A Review. **Food and Bioproducts Processing**, v.80, n.2, p.118-128, 2002.

ALVES, C. O. C. Pós obtidos da polpa de pequi (caryocar brasiliense camb.) liofilizada: higroscopicidade e microestrutura. 2007. 146p. **Dissertação** (Mestrado em Ciência dos Alimentos). Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.

ANDREWS, J. **Peppers: the domesticated Capsicums**. Austin: University of Texas Press. 1984. 170p.

ANSARI, S.; FARAHNAKY, A.; MAJZOBI, M.; BADI, F. Modeling the effect of glucose syrup on the moisture sorption isotherm of figs, **Food Biophysics**, v. 6, p.377-389, 2011.

ARTNASEAW, A.; THEERAKULPISUT, S.; BENJAPIYAPORN, C. Development of a vacuum heat pump dryer for drying chilli. **Biosystems engineering**, v. 105, p. 130 – 138, 2010.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (AOAC). **Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists**, Arlington: A.O.A.C.,1995.

ASTA - AMERICAN SPICE TRADE ASSOCIATION. **Official analytical methods of the american spice trade association**. Englewood Cliffs, N.J.: ASTA. 1985. 54p.

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

AZEREDO, H. M. C. **Fundamentos de estabilidade de alimentos**. Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2004. 195 p.

AZUARA, E.; BERISTAIN, C.I. Enthalpy and entropic mechanisms related to water sorption of yogurt. **Dry Technology**, v.24, p. 1501-1507, 2006.

BANOUT, J.; EHL, P; HAVLIK, J.; LOJKA, B.; POLESNY, Z.; VERNER, V. Design and performance evaluation of a double-pass solar drier for drying of red chilli (*Capsicum annuum* L.). **Solar Energy**, v.85, p. 506-525, 2011.

BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. et al. **Water activity in foods: fundamentals and applications**. Ames: Blackwell Publishing Profesional, 2007. 100 p.

BARBERO GF; LIAZID A; PALMA M; BARROSO CG. Ultrasound-assisted extraction of capsaicinoids from peppers. **Talanta**, v.75, p. 1332-1337, 2008.

BASU, S., SHIVHARE, U. S., MUJUMDAR, A. S. Models for sorption isotherms for foods: a review. **Drying Technology**, Singapore, v. 24, n. 8, p. 917-930, 2006.

BIANCHINI, R.; PENTEADO, M.V.C. Carotenóides de pimentões amarelos (*Capsicum annuum* L.). Caracterização e verificação de mudanças com o cozimento. **Ciência e Tecnologia dos Alimentos**, v.18, n.3, p. 283-288, 1998.

BERISTAIN, C.I.; GARCIA, H.S.; AZUARA, E. Enthalpy-Entropy Compensation in Food Vapor Adsorption. **Journal of Food Engineering**, v.30, p. 405-415, 1996.

BOBBIO, F. O.; BOBBIO, P. A. **Introdução a Química de Alimentos**. São Paulo: Varela, 1992, 223 p.

BOGUSZ JUNIOR, S. et al. Analysis of the volatile compounds of Brazilian chilli peppers (*Capsicum* spp.) at two stages of maturity by solid phase micro-extraction and gas chromatography-mass spectrometry. **Food Research International**, v. 48, p. 98-107, 2012.

BOSLAND, P.W. Breeding for quality in *Capsicum*. **Capsicum and Eggplant Newsletter**, v.12, p.25-31, 1993.

BOSLAND, P.W.; VOTAVA, E.J. **Peppers: vegetable and spice Capsicums**, New York: CABI Publishing, 1999. 204p.

BRUNAUER, S.; EMMET, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in mul- timolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**, v.60, n.2, p.309-319, 1938.

BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W.E.; TELLER, E. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 62, p. 1723-1732, 1940.

CAMARA, B.; BARDAT, F.; MONEGER, R. Sites of biosynthesis of carotenoids in *Capsicum*. **Chromoplasts European Journal of Biochemistry**, v.127, p.255-258, 1982.

CANO-CHAUCA, M.; STRINGHETA, P. C.; RAMOS, A. M.; CAL-VIDAL, J. Effect of the carriers on the microstructure of mango powder obtained by spray drying and its functional characterization. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v.5, n.4, p.420-428, 2005.

CARLESSO, V. O., BERBERT, P. A., SILVA, R. F., VIANA, A. P., DETMANN, E., DIONELLO, R. G. Secagem de sementes de maracujá em camada delgada. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v.27, n.3, p.444-448, 2005.

CARNEIRO, P.A.V.; SILVA, F.S.; PORTO, A.G. **Análise da cinética de secagem de pimenta variedade dedo de moça**. In: Congresso de Iniciação Científica, 4ª. (JC), 2011, Cáceres/MT. Anais... Cáceres/MT: Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação - PRPPG, 2011. Vol. 7 (2011). Cód. 5241. ISSN ONLINE 2237-9258. CDROM 2178-7492.

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

CARVALHO, S.I.C.; BIANCHETTI, L.B.; BUSTAMANTE, P.G., SILVA, D.B. Catálogo de germoplasma de pimentas e pimentões (*Capsicum* spp) da Embrapa Hortaliças, p. 49, Brasília, DF, 2003.

CASALI, V.W.; COUTO, F.A.A. Origem e botânica de *Capsicum*. **Informe Agropecuário**, v.10, n.11, p.8-10, 1984.

CHANDY, E.; ILYAS, S.M.; SAMUEL, D.V.K.; SINGH, A. Effect of some physical treatments on drying characteristics of red chillies. **Proceedings of the International Agricultural Engineering Conference**, Bangkok, Thailand, p. 489-498, 1992.

CLEMENTE, G., BON, J., GARCIA-PÉREZ, J. V., MULET, A. Natural convection drying at low temperatures at previously frozen salted meat. **Drying Technology**, New York, v. 25, n. 11, p. 1885-1891, 2007.

COOPER, T.H.; GUZINSKI, J.A.; FISHER, C. Improved high-performance liquid chromatography method for determination of major capsaicinoids in *Capsicum* oleoresins. **Journal of Agriculture Food Chemistry**, v.39, p.2253-2256, 1991.

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

CRANK, J. (1975). *The Mathematics of Diffusion*, 2nd ed., 414 p., Clarendon Press, Oxford.

DIAZ, J.; POMAR, F.; BERNAL, A.; MERINO, F. Peroxidases and metabolism of capsaicin in *Capsicum annuum* L. **Phytochemistry Reviews**, v.3, p.141-157, 2004.

DIOSADY, L.L.; RIZVI, S.S.H.; CAI, W.; JAGDEO, D.J. Moisture sorption isotherms of canol meals, and applications to packaging. **Journal of Food Science**, v. 61, p. 204-208, 1996.

DUARTE, C.; MOLDÃO-MARTINS, M.; GOUVEIA, A.F.; COSTA, S.B.; LEITÃO, A.E.; BERNARDO-GIL, M.G. Supercritical fluid extraction of red pepper (*Capsicum frutescens* L.). **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 30, p. 155- 161, 2004.

DUTRA, F. L.A; BRANCO I.G; MADRONA G.S.; HAMINIUK C. W.I. **Avaliação Sensorial e Influência do Tratamento Térmico no Teor de Ácido Ascórbico de Sorvete de Pimenta**. Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial.v. 04, n. 02: p. 243-251, 2010.

EMBRAPA HORTALIÇAS. In: _____. **Capsicum: Pimentas e Pimentões do Brasil**. Disponível em: <<http://www.cnph.embrapa.br/capsicum/index.htm>>. Acesso em: 23/06/2013.

EROL, A.; GULER, A.; ZAFER, D. Moisture sorption isotherms of dried apricot, fig and raisin at 20°C and 36°C. **Journal of Food Science**, v.55, n.6, p.1591–1593, 1990.

ESTRADA, B.; DIAZ, J.; MERINO, F.; BERNAL, M.A. The effect of seasonal changes on the pungency level of Padrón pepper fruits. **Capsicum and Eggplant Newsletter**, v.18, p.28-31, 1999a.

ESTRADA, B.; POMAR, F.; DIAZ, J.; MERINO, F.; BERNAL, M.A. Pungency level in fruits of the Padrón pepper with different water supply. **Scientia Horticulturae**, v.81, p.385-396, 1999b.

ESTRADA, B.; POMAR, F.; DIAZ, J.; MERINO, F.; BERNAL, M.A. Effects of mineral fertilizer supplementation on fruit development and pungency in Padrón pepper. **Journal of Horticultural Science and Biotechnology**, v.73, p.493-497, 1998.

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

FORSON, F. K. et al. Desing of mixed-mode natural convection solar crop dryers: application of principles and rules of thumb. **Renewable Energy**, Oxford, v. 32, n. 14, p. 2306-2319, 2007.

FORUM PIMENTAS. Pimentas desidratadas.
<https://www.pimentas.org/forum/viewtopic.php?f=16&t=16338> acesso em 20 de julho de 2012.

FOUST, A.S., WENZEL, L.A., CLUMP, C.W., ANDERSON, L.B. **Princípios das Operações Unitárias**, Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 2008.

FRAIFE FILHO, G.A. **Pimenta**. Disponível em:<http://www.ceplac.gov.br/radar/pimenta.htm>
Acesso em: 02/07/2012.

GABAS, A.L.; TELIS, V.R.N.; SOBRAL, P.J.A.; TELIS-ROMERO, J. Effect of maltodextrin and arabic gum in water vapor sorption thermodynamic properties of vacuum dried pineapple pulp powder. **Journal of Food Engineering**, v. 82, p. 246-252, 2007.

GAIOTTO, M.C.; PINTO, C. M. F.; PINTO, C. L. O. **Conservação de pimentas (capsicum sp.) em diferentes formulações e qualidade microbiológica durante o armazenamento**. EMBRAPA/EPAMIG- Viçosa, MG, 1999.

GARCÍA, C. F.; MOYANO, P. C.; PEDRESCHI, F. Enthalpy-entropy compensation for water loss of vegetable tissues during air drying. **Drying Technology**, New York, v. 26, n. 10-12, p. 1563-1569, 2008.

GARCÍA-PÉREZ, J. V., CÁRCEL, J. A., CLEMENTE, G., MULET, A. Water sorption isotherms for lemon peel at different temperatures and isosteric heats. **Food Science Technology**, London, v. 41, n. 1, p. 18-25, 2008.

GONELLI, A.L.D.; CORREA, P.C.; OLIVEIRA, G.H.H.; AFONSO-JUNIOR, P.C. Water sorption properties of coffee fruits, pulped and green coffee. **LWT – Food Science Technology**, v.50, p. 386-391, 2013.

GONELLI, A.L.D.; CORREA, P.C.; OLIVEIRA, G.H.H.; GOME,S C.F.; BOTELHO, F.M. Water sorption isotherms and thermodynamic properties of pearl millet grain. **Journal of Food Science and Technology**, v.45, p. 828-838, 2010.

GOULA A, KARAPANTSIOS T, ACHILIAS D, ADAMOPOULOS K. Water sorption isotherms and glass transition temperature of spray dried tomato pulp. **Journal of Food Engineering**, v. 85, n.1, p. 73-83, 2008.

GUPTA, A.; SHIVHARE, U. S.; BAWA, A. S.; SINGH, S. Equilibrium moisture content of okra. **Journal of the Institution of Engineers (India)**, v.80, p. 9–11, 1999.

HA J; SEO H; SHIN Y; SEO D; SEOG H; ITO M; NAKAGAWA H. Determination of capsaicinoids in foods using ultra high performance liquid chromatography. **Food Science and Biotechnology**, v.19, p. 1005-1009, 2010.

HALL, C. W. **Drying and storage of agricultural crops**. Westport: AVI Publishing Company, 1980. 100 p.

HALL, C. W. **Handbook of industrial drying**. Montreal: Taylor & Francis Group, 2006. 110 p.

HELDMAN, D. R.; LUND, B. L. **Handbook of Food Engineering**, New York: Marcel Dekker, 1992, 756 p.

HEYROVSKY, J. Determination of isokinetic temperature. **Nature**, 227, 66-7, 1970.

HOFFMAN, P.G.; LEGO, M.C.; GALETTO, W.G. Separation and quantitative of red pepper major heat principles by reverse-phase high pressure liquid chromatography. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.31, p.1326-1330, 1983.

HOSSAIN, M.A.; BALA, B.K. Drying of hot chilli using solar tunnel drier. **Solar Energy**, v. 81, p. 85–92, 2007.

IGLESIAS, H.A.; CHIRIFE, J. Prediction of the effect of temperature on water sorption isotherm of food materials. **Journal of Food Technology**, v. 11, n.2, p. 109-116, 1976.

IGLESIAS, H.A.; CHIRIFE, C. **Handbook of Food Isotherms** (Academic Press, New York, USA), 1982.

ISHIKAWA, K.; JANOS, T.; SAKAMOTO, S.; NUNOMURA, O. The contents of capsaicinoids and their phenolic intermediates in the various tissues of the plants of *Capsicum annuum* L. **Capsicum and Eggplant Newsletter**, v.17, p.22-25, 1998.

JINOROSE, M.; ASSAWARACHAN, R. EFFECTS OF DIFFERENT SOLAR DRYING METHODS ON GALIANG BIRD'CHILLI (*CAPSICUM FRUTESCENS* LINN.). In: **II Southeast Asia Symposium on Quality Management in Postharvest Systems 1088**. 2013. p. 595-598.

KAEWKIEW, J.; NABNEAN, S. JANJAI, S. Experimental investigation of the performance of a large-scale greenhouse type solar dryer for drying chilli in Thailand. **Procedia Engineering**, v. 32, p. 433 - 439, 2012.

KALEEMULLAH, S; KAILAPPAN, R. Drying Kinetics of Red Chillies in a Rotary Dryer. **Biosystems Engineering**, v.92, n.1, p.15-23, 2005.

KALEEMULLAH, S.; KAILAPPAN, R. Moisture Sorption Isotherms of Red Chillies. **Biosystems Engineering**, v.88, n.1, p.95-104, 2004.

KALEEMULLAH, S (2002). Studies on engineering properties and drying kinetics of chillies. **PhD Thesis**, Tamil Nadu Agricultural University, Coimbatore, India, 2002.

KAR, S., CHEN, X. D., ADHIKARI, B. P., LIN, S. X. Q. The impact of various drying kinetics models on the prediction of sample temperature-time and moisture content-time profiles during moisture removal from stratum corneum. **Chemical Engineering Research and Design**, London, v. 86, p. 1-17, 2008.

KARATHANOS, V. T., BELESSIOTIS, V. G. Sun and artificial air drying kinetics of some agricultural products. **Journal of Food Engineering**, v. 31, n.1, p.35–46, 1997.

KAYMAK-ERTEKIN, F. Drying and rehydrating kinetics of green and red peppers. **Journal of Food Science**, v. 67 n. 1, p. 168-175, 2002.

KAYMAK-ERTEKIN, F.; SULTANGLU, M. Moisture sorption isotherm characteristics of peppers. **Journal of Food Engineering**, v. 47, p.225-231, 2001.

KEEY, R. B. **Drying: principles and practice**. Oxford: Pergamon Press, 1975. 150 p.

KIRANOUDIS, C. T.; MAROULIS, Z. B.; TSAMI, E.; MARINOS-KOURIS, D. Equilibrium Moisture Content and Heat of Desorption of Some Vegetables. **Journal of Food Engineering**, v. 20, p.55-74, 1993.

KROKIDA, M.K.; KARATHANOS, V.T.; MAROULIS, Z.B.; MARINOS-KOURIS D. Drying kinetics of some vegetables. **Journal of Food Engineering**, v. 59, p. 391- 403, 2003.

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

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

LEFFLER, J. E. The Enthalpy-entropy relationship and its implications for organic chemistry. **Journal of Organic Chemistry**, v. 20, p. 1202-1231, 1955.

LEWICKI, P. P. The applicability of the GAB model to food water sorption isotherms. **International of Food Science and technology**, n. 32, p. 553-557, 1997.

LUO, X.J., PENG J., LI, Y.J. Recent advances in the study on capsaicinoids and capsinoids. **European Journal of Pharmacology**. 650, n. 1, p. 1–7, 2011.

MANARA, A. S.; LINS, A. F.; HECK, R.M.; BARBIERI, R. L..**Uso Terapêutico da Pimenta Malagueta (*capsicum frutescens*) na Periferia de Bagé, RS**. Programa de Pós Graduação em Enfermagem e Obstetrícia – FEO/UFPel Embrapa Clima Temperado (Pelotas-RS).Jun/Jul 2009.

MADAMBA, P. S.; DRISCOLL R. H.; BUCKLE, K. A. Enthalpy-Entropy compensation models for sorption and browning of garlic. **Journal of Food Engineering**, v.28, p.109-119, 1996.

MARTIN, F.D.; SANTIAGO, J.; COOK, A.A. The peppers, *Capsicum* species. **Agricultural Research**, v.16, p.200-218, 1979.

MARTINS, E. A.S. **Dimensionamento e experimentação de um secador de leito fixo para a secagem de produtos agrícolas**. 2015. 123p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados.

MAZZA, G.; LEMAGUER, M. Water sorption properties of yellow globe onion (*Allium cepa*, L.). **Canadian Institute Food Science Thecnology Journal**, v. 11, p. 189-193, 1978.

MCMINN, W. A. M.; AL-MUHTASEB, A. H.; MAGEE T.R.A. Enthalpy–entropy compensation in sorption phenomena of starch materials. **Food Research International**, v. 38, p. 505–510, 2005.

MERCK. **Catálogo de produtos: capsaicina**. Disponível em http://www.merckmillipore.com/brazil/life-science-research/capsaicin/EMD_BIO211275/p_uuid?ProductID=AOGsHfETKmAAAAE5MzYJixF.&SEO_ErrorPageOccurred=true&PortalCatalogID=merck4biosciences. Acesso em 15 de novembro de 2012.

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

MOREIRA, G.R.; CALIMAN, F.R.B.; SILVA, D.J.H.; RIBEIRO, C.S.C. Espécies e variedades de pimenta. **Informe Agropecuário**, v.27, n.235, p.16-29, 2006.

MUJUMDAR, A. S. **Handbook of industrial drying**. Nova Iorque, editora Marcel Dekker, 2nd ed. v. 1. p. 20-63, 1995.

MULET, A., GARCÍA-REVERTER, J., SANJUÁN, R., BON, J. Sorption isosteric heat determination by thermal analysis and sorption isotherms. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 64, p. 64-68, 1999.

MUNDE, A. V. Moisture adsorption characteristics of chilli powder. **Journal of Maharashtra Agricultural Universities**, v.25, n.1, p.55–59, 2000.

MWITHIGA, G.; OLWAL, J.O. The drying kinetics of kale (*Brassica oleracea*) in a convective hot air dryer. **Journal of Food Engineering**, v. 71, p. 373– 378, 2004.

NKOLO MEZE'E, Y.N.; NOAH NGAMVENG, J.; BARDET, S. Effect of enthalpy– entropy compensation during sorption of water vapour in tropical woods: The case of Bubinga (*Guibourtia Tessmanii* J. Léonard; *G. Pellegriniana* J.L.). **Thermochimica Acta**, v.468, n.1-2, p.1-5, 2008.

NUEZ, F.; ORTEGA, R.G.; COSTA, J. **El cultivo de pimientos, chiles y ajies**. Madri:Mundi-Prensa, 1996. 607 p.

NUNES, C.; RIBEIRO, N. Análise de pigmentos de pimenta malagueta por cromatografia em papel. **II Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica**, João Pessoa – PB, 2007.

NWOKEM, C.O.; AGBAJI, E.B.; KAGBU, J.A.; EKANEM, E.J. Determination of capsaicin content and pungency level of five different peppers grown in Nigeria. **New York Science Journal**. v.3, n.9, p.17-21, 2010.

OCHOA-ALEJO, N.; RAMÍREZ-MALAGÓN, R. *In vitro* pepper biotechnology. **In Vitro Cellular Development Biology - Plant**, v.37, p.701-729, 2001.

OKOS, M. R.; NARSIMHAN, G.; SINGH, R. K.; WEITNAUER, A. C. **Handbook of food engineering**, New York: Marcel Dekker, 1992. 756 p.

OLIVEIRA, A.M.C. **Caracterização química, avaliação da atividade antioxidante *in vitro* e atividade antifúngica de pimentas do gênero *Capsicum* spp.** 2011. 82 p. Dissertação (Mestrado em Alimentos e Nutrição). Universidade Federal do Piauí, UFPI, Teresina, 2011.

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.

PANDEY, M. C.; AICH, J. C. Equilibrium moisture content of dehydrated mushroom. **Journal of Food Science and Technology**, v.26, n.2, p.108–109, 1989.

PARRISH, M. Liquid chromatographic method for determining capsaicinoids in *Capsicum* and their extractives: collaborative study. **Journal of AOAC International**, v.79, n.3, p.738-745, 1996.

PASSAMAI, V.; SARAVIA, L. Relationship between a solar drying model of red pepper and the kinetics of pure water evaporation. II. **Drying Technology**, v. 15, n. 5, p. 1433-1457, 1997.

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

PÉREZ-ALONSO, C.; BERISTAIN, C. I.; LOBATO-CALLEROS, C.; RODRÍGUEZ HUEZO, M.E.; VERNON-CARTER, E.J. Thermodynamic analysis of the sorption isotherms of pure and blended carbohydrate polymers. **Journal of Food Engineering**, v. 77, n. 4, p. 753-760, 2006.

PERUCKA, I.; OLESZEK, W. Extraction and determination of capsaicinoids in fruit of hot pepper *Capsicum annuum* L. by spectrophotometry and high-performance liquid chromatography. **Food Chemistry**, v. 71, p. 287-291, 2000.

PETER, M.Z. EFEITOS DA TEMPERATURA DE SECAGEM SOBRE FITOQUÍMICOS DE PIMENTA (*Capsicum baccatum* L. var. *pendulum*). **Tese de Doutorado**. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Agroindustrial da Faculdade de Agronomia “Eliseu Maciel”. Pelotas, RS. 2007.

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, Campina Grande, v.11, n.2, p.143-148, 2009.

PORDESIMO, L.O.; LI, H.; REDDICK, B.B.; HABERA L.F. Effects of drying procedure, cultivar, and harvest number on capsaicin levels in dried jalapeño peppers. ASAE Meeting Presentation, n. 01-6084, USA, 2001.

QUEIROZ, D. M., PEREIRA, J. A., MELO, E. C. Modelos matemáticos de simulação de secagem de grãos. Viçosa: Centro Nacional de Treinamento em Armazenagem, 1985. 59 p.

RAHMAN, S. **Food Properties Handbook**. CRC Press, 1995.

RATHORE, M.S.; SHEKHAWAT, N.S. Incredible spices of India: from traditions to cuisine. **American-Eurasian Journal of Botany**, v.1, n.3, p.85-89, 2008.

RATTI, C. **Advances in food dehydration**. New York: Taylor & Francis Group, 2009. 50 p.

REIFSCHNEIDER, F.J.B. (Org.) **Capsicum: pimentas e pimentões no Brasil**. Brasília: Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia. Embrapa Hortaliças, 2000. 113p.

RIBEIRO, C.S.C.; LOPES, C.A.; CARVALHO, S.I.C.; HENZ, G.P.; REIFSCHNEIDER, F.J.B. **Pimentas *Capsicum***. Brasília: Embrapa Hortaliças, 2008. 200p.

RIBEIRO, A.; COSTA, C.P. Inheritance of pungency in *Capsicum chinense* Jacq. (Solanaceae). **Revista Brasileira de Genética**, v.13, n.4, p.815-823, 1990.

RIZVI, S. S. H. Thermodynamic properties of foods in dehydration. In: RAO, M. A.; RIZVI, S. S. H.; DATTA, A. K.: **Engineering properties of foods**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2005. 340 p.

ROBERTS, J. S., KIDD, D. R., PADILLA-ZAKOUR, O. Drying kinetics of grape seeds. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 89, p. 460-465, 2008.

RUFINO, J.L.S.; PENTEADO, D.C.S. Importância econômica, perspectivas e potencialidades do mercado para pimenta. **Informe Agropecuário**, v.27, n.235, p.7-15, 2006.

SÁNCHEZ, E. S., JUAN, N. S., SIMAL, S., ROSSELLÓ, C. Calorimetric techniques applied to the determination of isosteric heat desorption for potato. **Journal of the Science Food and Agriculture**, London, v. 74, p. 57-63, 1997.

SANTOS J.A.B.; SILVA G.F.; OLIVEIRA L. C. **Avaliação dos Capsaicinóides em Pimentas Malagueta**. Revista Eletrônica da FJAV. Ano I, nº 2, ISSN 1983-1285, 2008.

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

SAMAPUNDO, S. et al. Sorption isotherms and isosteric heats of sorption of whole yellow dent corn. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 79, p. 168-175, 2007.

SCALA, K.; CRAPISTE, G. Drying kinetics and quality changes during drying of red pepper. **Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie**, v.41, p. 789–795, 2008.

SILVA, H.W., RODOVALHO, R.S. VELASCO, M.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.

SILVA, W.P.; SILVA, C.M.D.P.S. **Prescribed Adsorption-Desorption**. Campina Grande, PB, disponível em: <http://zeus.df.ufcg.edu.br/labfit/Prescribed.htm>, 2008.

SIMAL, S., FEMENIA, A., CASTELL-PALOU, Á., ROSSELLÓ, C. Water desorption thermodynamic properties of pineapple. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 80, p. 1293-1301, 2007.

SHIVHARE, U.S.; SINGH, B.P.N.; SAXENA, R.P. Drying characteristics of chillies. **Proceedings of the National Seminar on Post Harvest Technology of Fruits**, University of Agricultural Sciences, Bangalore, India, p. 401-407, 1995.

SOUZA, S. **Obtenção de Figos Secos por Desidratação Osmótica e Secagem Convectiva**. 2008. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, 2008.

STRUMILLO, C., JONES, P. L., ZYLLA, R. **Energy aspects in drying**. In: MUJUMDAR, A. S. *Handbook of industrial drying*. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 2006. 120 p.

SURH, Y.J.; LEE, E.; LEE, J.M. The capsaicin study. **Mutation Research**, v.41, p.259-267, 2002.

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

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

TEWKSBUURY, J.J.; MANCHEGO, C.; HAAK, D.C.; LEVEY, D.J. Where did the chili gets its spice? Biogeography of capsaicinoid production in ancestral wild chili species. **Journal of Chemical Ecology**, v.32, n.3, p.547-564, 2006.

TIB – TRADE INFORMATION BRIEF *Capsicum*. South African Development Community Trade Development: Pretoria. 2005. 44p.

TIMMERMANN, O.; CHIRIFE, J.; IGLESIAS, H. A. Water sorption isotherms of foods and foodstuffs: BET or GAB parameters? **Journal of Food Engineering**, v.48, p. 19–31, 2001.

TOGRUL, I.T.; PEHLIVAN, D. Modeling of drying kinetics of simple apricot. **Journal of Food Engineering**, v.58, p.23–32, 2003.

TREYBAL, R.E. **Mass transfer Operations**. 3^a ed. Auckland: McGraw-Hill, 1980, 784 p.

TSAMI, E. Net isosteric heat of sorption in dried fruits. **Journal of Food Engineering**, Essex, v. 14, p. 327-335, 1991.

TUNDE-AKINTUNDE, T.Y. Effect of pretreatment on drying time and quality of chilli pepper. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 34, 595–608, 2010.

TUNDE-AKINTUNDE, T.Y. Mathematical modeling of sun and solar drying of chilli pepper. **Renewable Energy**, v. 36, p. 2139-2145, 2011.

VALENZUELA, H. Farm and forestry production and marketing profile for chilli pepper (*Capsicum annuum*). In: ELEVITCH, C.R. (Ed.). Specialty crops for pacific island agroforestry. Permanent Agriculture Resources. Holualoa, Hawai'i. Disponível em <http://agroforestry.net/scps> Acesso em 15 de novembro de 2012.

VAN DEN BERG, C. Development of B.E.T. like models for sorption of water of foods; theory and relevance. In D. Simatos & J.L. Multon (Eds). **Properties of water in foods**. (pp. 119-135). Dordrecht: Martinus Nijhoff Publishers, 1985.

VEGA-GÁLVEZ, A.; LEMUS-MONDACA, R.; BILBAO-SÁINZ, C.; YAGNAM, F.; ROJAS, A. Mass transfer kinetics during convective drying of red pepper var. Hungarian (*Capsicum annuum* l.): mathematical modeling and evaluation of kinetic parameters. **Journal of Food Process Engineering**, v. 31, p.120–137, 2008.

VIOLLAZ, P.E.; ALZAMORA, S.M. **Food Dehydration**. Food Engineering, v.3. Unesco

VISHWAKARMA, R.K.; SHIVHARE, U.S.; NANDA, S.K. Moisture adsorption of guar (*Cyamopsis tetragonoloba*) grain and sugar gum splits. **LWT – Food Science Technology**, v.44, p.960-975, 2011.

WAGNER, C.M., Variabilidade e base genética da pungência e de caracteres do fruto: implicações no melhoramento de uma população de *Capsicum annuum* L., **Tese de Doutorado**, Universidade de São Paulo, Brasil, 2003.

WANG, N.; BRENNAN, J. G. Moisture sorption isotherm characteristics of potatoes at four temperatures. **Journal of Food Engineering**, v. 14, p.269-282, 1991.

WESLEY, B. J.; CHAKRAVERTY, A.; SUKUMARAN, C. R. Equilibrium moisture content of chillies. **The Andhra Agricultural Journal**, v.47, n.3–4, p.254–257, 2000.

WOLF, W.; SPIESS, W.; JUNG, G. **Sorption isotherms and water activity of food material**. 1. ed. London: Elsevier Science Publishing Co. 1985. 239 p.

YALDIZ, G.; OZGUVEN, M.; SEKEROGLU, N. Variation in capsaicin contents of different *Capsicum* species and lines by varying drying parameters. **Industrial Crops and Products**, v.32, p.434–438, 2010.

YANG, W. H., CENKOWSKI, S. Latent heat of vaporization for canola as affected by cultivar and multiple drying rewetting cycles. **Canadian Agricultural Engineering**, v. 35, p. 195–198, 1993.

ZEWDIE, Y.; BOSLAND P.W. Capsaicinoid profiles are not good chemotaxonomic indicators for *Capsicum* species. **Biochemical Systematics and Ecology**, v. 29, p. 161-169, 2001.

APÊNDICE

Tabela A1: Teores de umidade da pimenta malagueta ao longo das 5 horas de secagem nas 4 temperaturas estudadas (40, 50, 60 e 70°C) a 1,6 m/s de velocidade do ar em secador de leito fixo.

Tempo (minutos)	Umidade (X) em base seca (g de água/g de sólido seco, b.s.)			
	40°C	50°C	60°C	70°C
0	2,2446	2,2446	2,2446	2,2258
10	2,1764	2,1243	2,0785	1,8058
20	2,1321	2,0410	1,9302	1,5308
30	2,0819	1,9585	1,7722	1,3125
40	2,0532	1,8851	1,6549	1,1576
50	2,0260	1,8052	1,5196	0,9896
60	2,0038	1,7112	1,3844	0,8436
70	1,9751	1,6468	1,2557	0,7073
80	1,9480	1,5710	1,1416	0,5953
90	1,9208	1,4918	1,0268	0,4914
100	1,8937	1,4135	0,8916	0,4046
110	1,8674	1,3335	0,8117	0,3105
120	1,8395	1,2618	0,7180	0,2553
130	1,8124	1,1942	0,6292	0,1961
140	1,7819	1,1282	0,5519	0,1499
150	1,7565	1,0622	0,4745	0,1133
160	1,7277	0,9930	0,4052	0,0833
170	1,7014	0,9286	0,3490	0,0671
180	1,6768	0,8569	0,2985	0,0501
190	1,6505	0,8074	0,2537	0,0363
200	1,6242	0,7695	0,2122	0,0290
210	1,5970	0,7217	0,1779	0,0217
220	1,5740	0,6516	0,1429	0,0184
230	1,5461	0,6178	0,1242	0,0111
240	1,5239	0,5790	0,1103	0,0127
250	1,4951	0,5403	0,0965	0,0079
260	1,4738	0,5032	0,0745	0,0062
270	1,4491	0,4611	0,0574	0,0054
280	1,4302	0,4372	0,0574	0,0054
290	1,4031	0,4116	0,0541	0,0054
300	1,3792	0,3877	0,0443	0,0054

Figura A1: Umidades de equilíbrios versus atividades de água ajustadas de acordo com o modelo de Iglesias-Chirife para as amostras de pimenta secas a 40, 50, 60 e 70°C nas 4 temperaturas de isotermas.

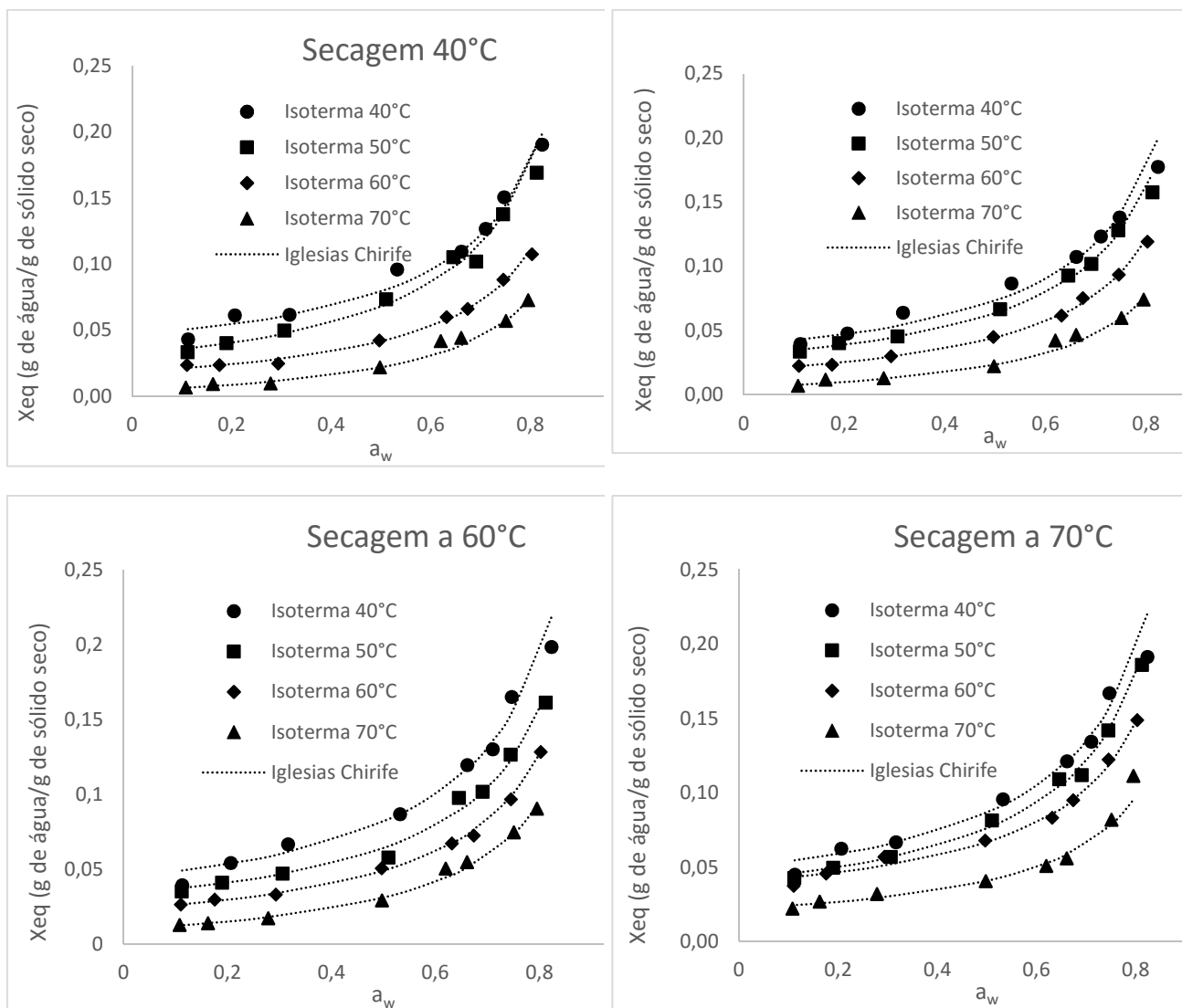


Figura A2: Umidades de equilíbrios versus atividades de água ajustadas de acordo com o modelo de Oswin para as amostras de pimenta secas a 40, 50, 60 e 70°C nas 4 temperaturas de isotermas.

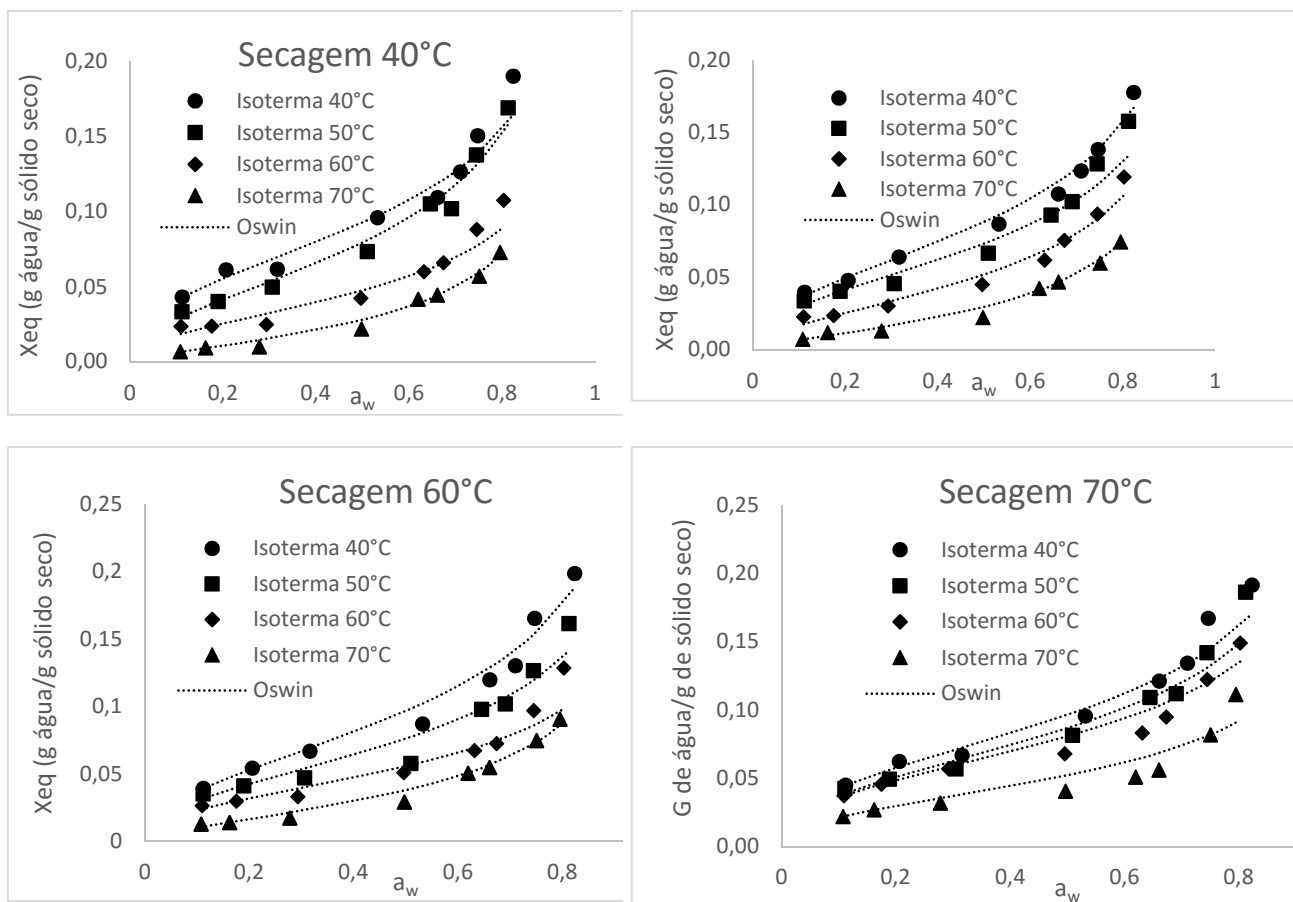


Figura A3: Umidades de equilíbrios versus atividades de água ajustadas de acordo com o modelo de Peleg para as amostras de pimenta secas a 40, 50, 60 e 70°C nas 4 temperaturas de isotermas.

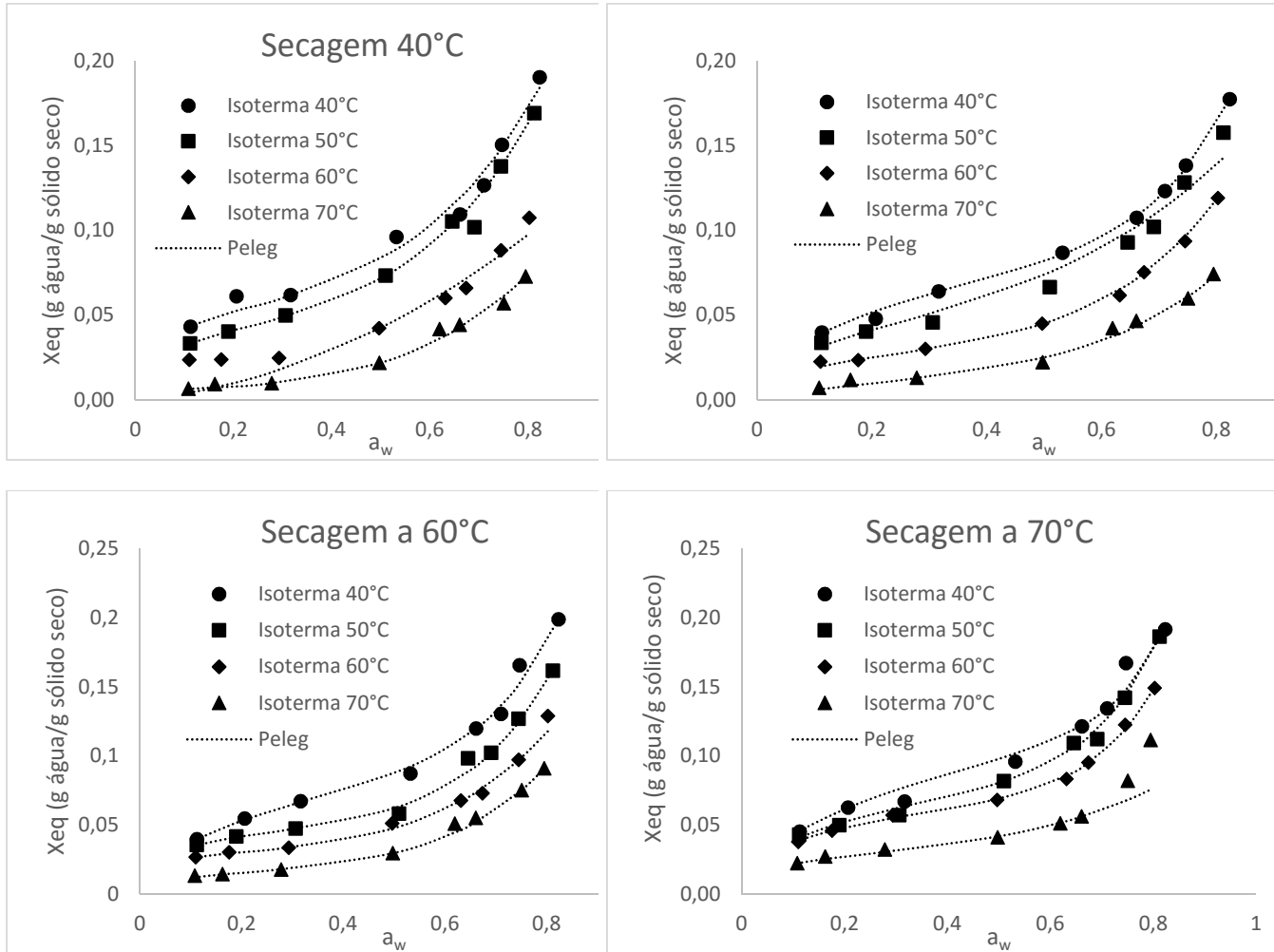


Figura A4: Umidades de equilíbrios versus atividades de água ajustadas de acordo com o modelo de halsey modificado para as amostras de pimenta secas a 40, 50, 60 e 70°C nas 4 temperaturas de isotermas.

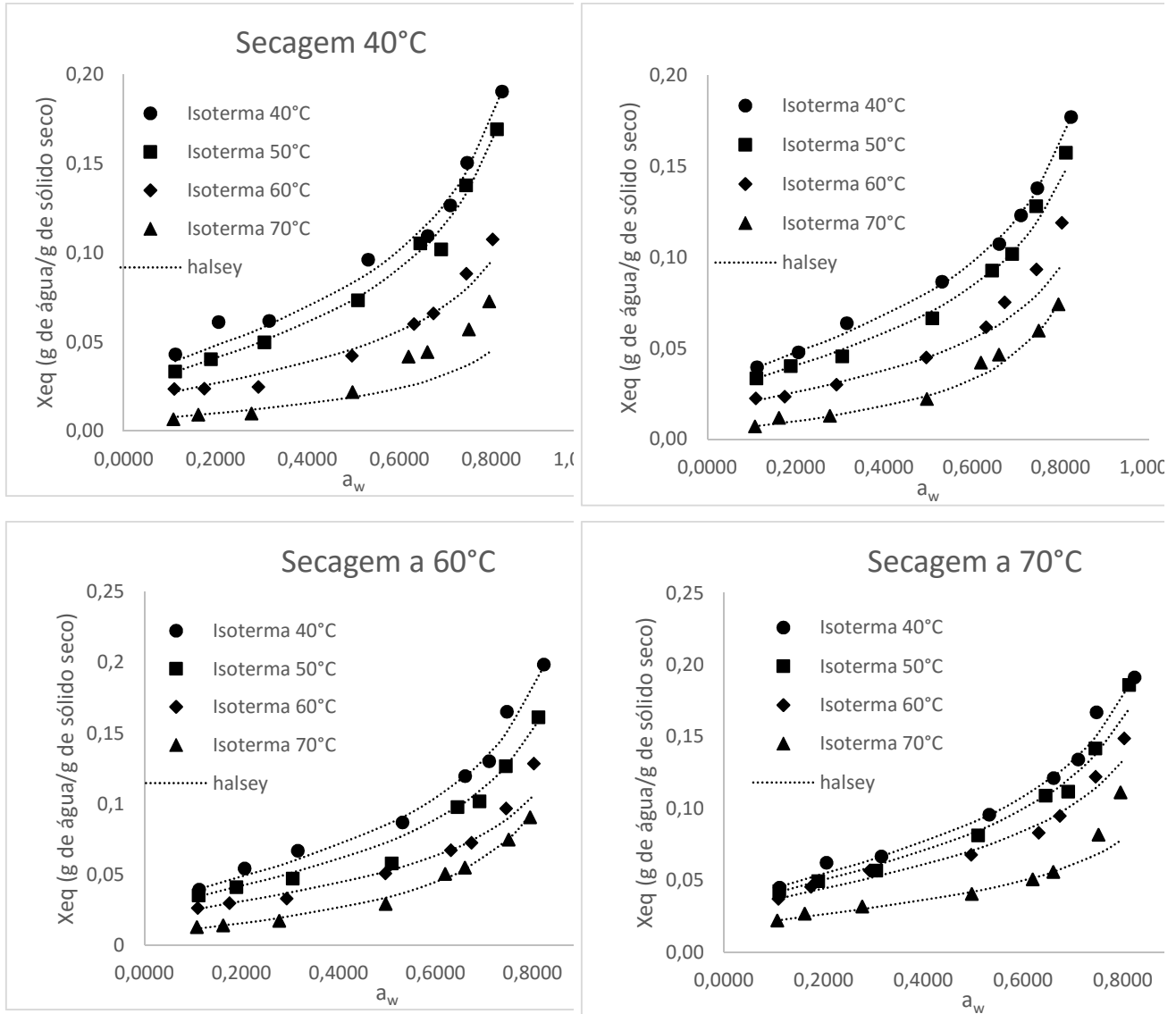
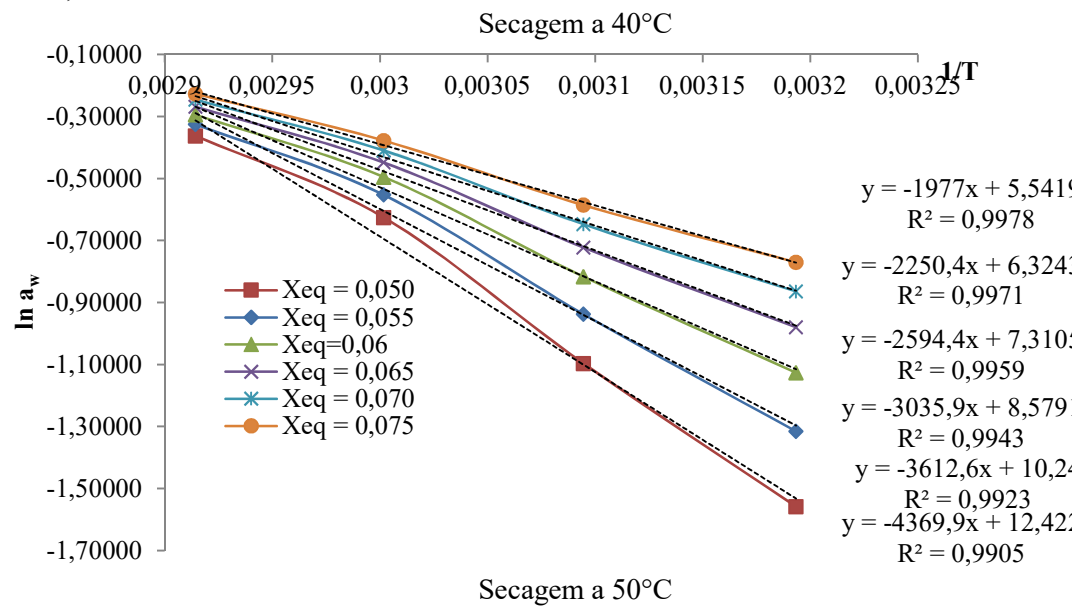
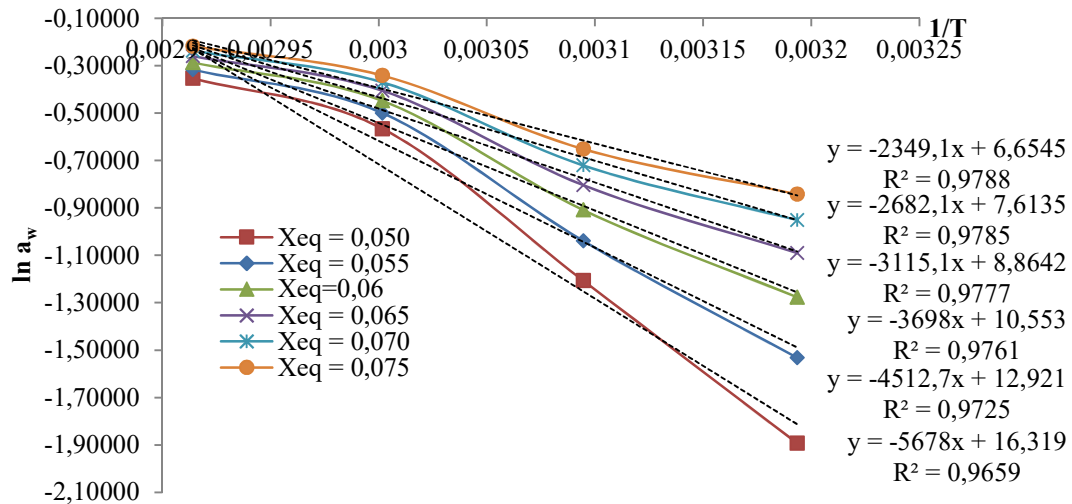
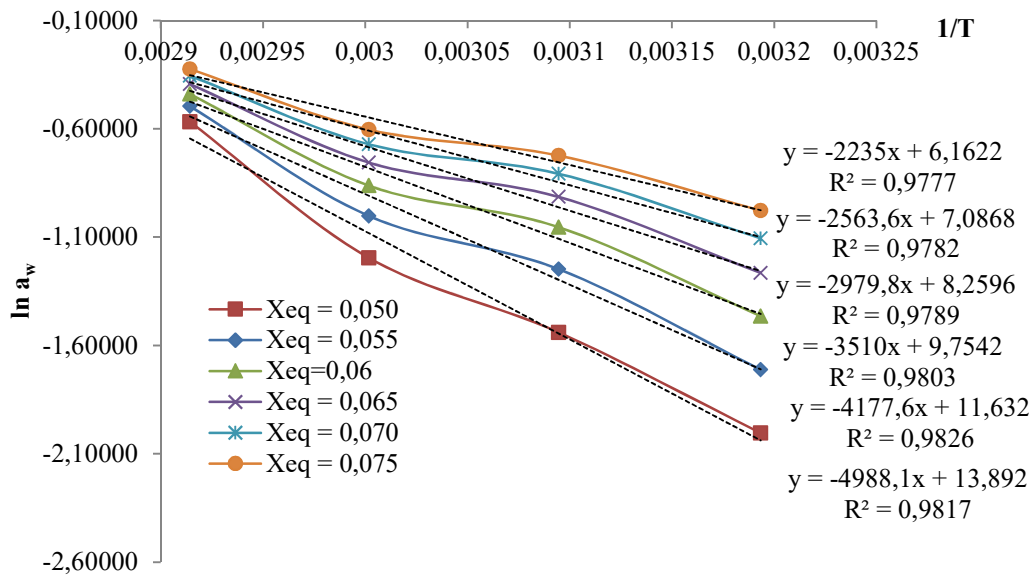


Figura A5: Curva de $\ln a_w$ versus $1/T$ (K^{-1}) para o cálculo do calor líquido isostérico de sorção com linha de tendência, coeficientes angular e linear, e coeficiente de determinação (R^2) para amostras de pimentas secas a 40, 50 e 70°C.





Secagem a 70°C