

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**SECAGEM DE PIMENTA-DO-REINO PRETA (*Piper
nigrum* L.) EM SECADOR DE LEITO FIXO**

DANILO APARECIDO SERAFIM ALVES

São Carlos, SP
2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**SECAGEM DE PIMENTA-DO-REINO PRETA (*Piper
nigrum* L.) EM SECADOR DE LEITO FIXO**

DANILO APARECIDO SERAFIM ALVES

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

**Orientador: Prof. Dr. José Teixeira Freire
Co-orientador: Prof. Dr. Fábio Bentes Freire**

São Carlos – SP

2015

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

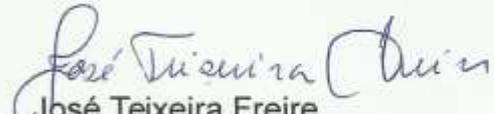
A474s Alves, Danilo Aparecido Serafim
Secagem de pimenta-do-reino preta (*Piper nigrum*
L.) em secador de leito fixo / Danilo Aparecido
Serafim Alves. -- São Carlos : UFSCar, 2015.
74 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de
São Carlos, 2015.

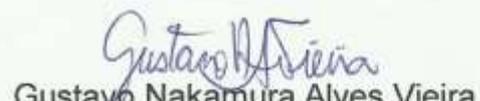
1. Secagem. 2. Transferência de calor e massa. 3.
Encolhimento. 4. Leito fixo. 5. Pimenta-do-reino. I.
Título.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE
DANILO APARECIDO SERAFIM ALVES APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE
SÃO CARLOS, EM 27 DE AGOSTO DE 2015.

BANCA EXAMINADORA:


José Teixeira Freire
Orientador, UFSCar


Maria do Carmo Ferreira
UFSCar


Gustavo Nakamura Alves Vieira
UNIFAL

Esse trabalho é dedicado à minha futura esposa Alice.

AGRADECIMENTOS

À Deus acima de tudo, que me conduz, me guia, me abençoa e me ilumina.

À minha graciosa noiva Alice, que esteve ao meu lado em todos os momentos difíceis, e acreditou em mim, me apoiando, auxiliando e esquentando meu coração. Sua presença em minha vida foi fundamental para chegar onde estou.

À minha família, que sempre acompanhou minha trajetória de estudos, me ensinando que a educação é o único bem que nunca ninguém pode tirar de você.

À família da minha noiva, que ofereceu apoio incondicional para que eu pudesse realizar esse sonho.

Às minhas avós Bina, Catarina e Madalena que no céu oram por mim, e são fonte de motivação para permanecer no caminho correto.

Ao meu avô Dilson, que não pôde ver esse trabalho até o fim, mas a motivação e apoio que me deu, foram essenciais para chegar até aqui. Meu grande amigo. Sinto sua voz em cada palavra aqui escrita.

À minha avó Ermelinda, pela garra, brincadeiras e alegrias que passamos cada dia juntos. Acordar e conversar com você deixam todos os meus dias mais felizes.

Ao meu orientador, Professor José Teixeira Freire, que mais que um orientador, foi minha fonte de inspiração durante esses anos do mestrado. Depositou em mim uma confiança que busco todos os dias retribuir. Ajudou não só em minha formação científica, como também na formação do meu caráter. Sentimentos de gratidão que não cabem aqui.

Ao meu co-orientador, Professor Fábio Bentes Freire, pela parceria e amizade desde a graduação.

À Professora Maria do Carmo Ferreira, que acompanhou minha evolução desde a graduação, quando o mestrado ainda era um sonho distante. Sempre demonstrando carinho em seus ensinamentos e no dia a dia.

Ao Professor Hugo Perazzini, pelas aulas particulares durante o mestrado e auxílio na obtenção de dados estatísticos desse trabalho. Além do apoio técnico e moral, e os socorros antes de congressos.

Ao Professor Robson Costa de Sousa, pelos ensinamentos, auxílios, e amizade ao longo desses anos.

Ao Professor Gustavo Dias Maia, por tantas noites no departamento, nos bate papos, me ensinando como usar vários equipamentos e direcionando esse trabalho como membro da qualificação.

Ao Professor Gustavo Nakamura Alves Vieira, por se disponibilizar a ler, avaliar e viajar para a defesa deste trabalho.

À amiga Gisele, por ter sido fundamental nas atividades de laboratório e pela companhia em longas jornadas de experimentos, além do comprometimento com este trabalho.

Aos demais professores da área de Sistemas Particulados do DEQ/UFSCar, Ronaldo Guimarães Corrêa, Thiago Faggió Pádua, Demerval José Mazzini Sartori e Rodrigo Béttega.

Aos meus colegas do Centro de Secagem e do DEQ/UFSCar, por tantas histórias e momentos inesquecíveis.

RESUMO

A pimenta do reino preta é a mais importante especiaria comercializada mundialmente, sendo o Brasil um dos maiores produtores no mundo. Mesmo assim, poucos estudos para otimização do processo produtivo dessa *commodity* poucos foram encontrados na literatura. O objetivo desse trabalho foi estudar a secagem dos grãos de pimenta-do-reino preta. Foi realizada a caracterização físico-química do material com umidades variadas, medindo-se as dimensões lineares (diâmetro de Sauter, diâmetros mínimo, médio e máximo, e perímetro), da área superficial, volume, esfericidade, e ainda a massa específica aparente, real e *bulk*, e as porosidades dos grãos. Realizaram-se experimentos de secagem em estufa a diferentes temperaturas. Foram realizados ensaios no secador de leito fixo para determinação da camada fina. Os experimentos de cinética de secagem foram realizados em camada fina, em um secador de convecção forçada com temperatura variando de 50 a 70°C, e com velocidade do ar de 1,0, 2,0 e 4,0 m/s. Com esses dados, fizeram-se ajustes das equações de Lewis, Page e Overhults, e do modelo Difusivo com hipóteses simplificadoras para a difusividade. Os resultados obtidos mostram que o modelo difusivo foi o mais adequado. Também foi realizada a extração do óleo essencial dos grãos e os resultados estão compatíveis com os da literatura.

ABSTRACT

The black pepper is the most important spice commercialized globally, with Brazil being one of the main producers in the world. Yet few studies to optimize the production of this commodity process have been found in the literature. The objective of this work was to study the drying the black pepper grains. The physicochemical characterization of the material with varying humidity, measuring linear dimensions (mean Sauter diameter, minimum, average and maximum diameter, and perimeter) was performed, as well as surface area, volume, sphericity, and also the bulk density, real and bulk, porosity and grain. Drying experiments were conducted in a hothouse at different temperatures. Assays were carried out a fixed-bed dryer for determination of the thin layer. Drying kinetics experiments were performed on a thin layer in a dryer with forced convection temperature ranging from 50 to 70 °C, and air velocity of 1.0, 2.0 and 4.0 m/s. With these data, there have been adjustments of Lewis, Page and Overhults equations, and the Forward model with simplifying assumptions for the diffusivity. The results obtained show that the diffusive model was the most suitable. It also promoted the essential oil extraction of the grains and the results are consistent with the literature.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Imagem das estruturas dos ramos da pimenta-do-reino (<i>Piper nigrum</i> L.)	3
Figura 2.2: Perfume que utiliza pimenta-do-reino em sua composição (Poison).....	5
Figura 2.3: Bebida que utiliza pimenta-do-reino em sua constituição (Dr. Pepper).....	6
Figura 2.4: Vidros de pickles.....	7
Figura 2.5: Pimenteira-do-reino exibindo sintomas de desfolha e necrose das folhas, decorrentes da infecção por <i>Fusarium solani</i> f. sp. <i>Piperis</i>	8
Figura 2.6: Sintoma de podridão do colo em pimenteiras-do-reino, observado quando a infecção das raízes por <i>Fusarium solani</i> f. sp. <i>piperis</i> está em estágio avançado.	9
Figura 2.7: Sintomas observados na parte aérea de pimenteira-do-reino, cultivar Guajarina, com desfolha, murcha e amarelecimento das folhas, causados por <i>Fusarium oxysporum</i>	10
Figura 2.8: Secagem ao sol (Pará).....	11
Figura 2.9: Grão de pimenta-do-reino. (a) Corte transversal; (b) Grão sem o corte transversal; (c) Imagem em tamanho real do grão.....	12
Figura 2.10: Modelo Difusivo e modelos empíricos.	21
Figura 3.1: Sistema de medidas para determinação da condutividade térmica.	30
Figura 3.2: Sistema de Clevenger modificado, utilizado para extração de óleo essencial por arraste à vapor (DQ - UFSCar).	31
Figura 3.3: Estufa utilizada para secagem dos grãos de pimenta-do-reino.	32
Figura 3.4: Secador de leito fixo (DEQ - UFSCar).	33
Figura 3.5: Esquema do secador de leito fixo.....	34
Figura 3.6: Célula utilizada para obtenção da distribuição de temperatura no leito.	35
Figura 3.7: Célula acoplada ao secador de leito fixo para ensaio de secagem em camada fina.	36
Figura 4.1: Histograma da distribuição granulométrica dos grãos para umidades de 10 e 50% (b.u.).	40

Figura 4.2: Dados experimentais da cinética de secagem em estufa para temperatura de 50°C.....	44
Figura 4.3: Dados experimentais da cinética de secagem em estufa para temperatura de 60°C.....	44
Figura 4.4: Dados experimentais da cinética de secagem em estufa para temperatura de 70°C.....	45
Figura 4.5: Comparativo dos dados experimentais da cinética de secagem para as temperaturas de 50, 60 e 70°C.....	46
Figura 4.6: Temperatura em função do tempo para diferentes espessuras de meio.	47
Figura 4.7: Dados experimentais de cinética de secagem em experimentos distintos para as mesmas condições operacionais ($T=70^{\circ}\text{C}$, $v_{\text{ar}}=4,0$ m/s).....	49
Figura 4.8: Dados experimentais de cinética de secagem parametrizados na temperatura do ar.	50
Figura 4.9: Taxa de secagem em função da umidade adimensional parametrizados na temperatura do ar ($v_{\text{ar}}=4\text{m/s}$).....	51
Figura 4.10: Dados experimentais de cinética de secagem parametrizados na velocidade do ar ($T=70^{\circ}\text{C}$).	52
Figura 4.11: Curva de secagem ajustada pelos modelos de Lewis, Page e Overhults.....	53
Figura 4.12: Curvas de secagem ajustadas pelo Modelo Difusivo.	55
Figura 4.13: Imagens dos grãos de pimenta-do-reino durante o processo de secagem.....	56
Figura 4.14: Adimensional de diâmetro médio em função do tempo de secagem ($T=50^{\circ}\text{C}$, $v_{\text{ar}}=2,0$ m/s).....	57
Figura 4.15: Adimensional de diâmetro mínimo em função do tempo de secagem ($T=50^{\circ}\text{C}$, $v_{\text{ar}}=2,0$ m/s).....	57
Figura 4.16: Adimensional de diâmetro máximo em função do tempo de secagem ($T=50^{\circ}\text{C}$, $v_{\text{ar}}=2,0$ m/s).....	58
Figura 4.17: Adimensional de perímetro em função do tempo de secagem ($T=50^{\circ}\text{C}$, $v_{\text{ar}}=2,0$ m/s).....	58
Figura 4.18: Adimensional de área superficial em função do tempo de secagem ($T=50^{\circ}\text{C}$, $v_{\text{ar}}=2,0$ m/s).....	59

Figura 4.19: Adimensional de volume em função do tempo de secagem ($T=50^{\circ}\text{C}$, $v_{\text{ar}}=2,0$ m/s).....	59
Figura 4.20: A taxa de secagem e a redução do volume. ($v_{\text{ar}}=4,0$ m/s, $T=70^{\circ}\text{C}$,).....	60
Figura 4.21: Esfericidade em função do tempo ($T=50^{\circ}\text{C}$, $v_{\text{ar}}=2,0$ m/s).....	61
Figura 4.22: Volume dos grãos de pimenta-do-reino em função da umidade adimensional.	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Composição química do grão de pimenta-do-reino.	12
Tabela 4.1: Dimensões intrínsecas dos grãos de pimenta-do-reino in natura. ...	39
Tabela 4.2: Fração mássica de grãos retidos para as umidades de 10 e 50% (b.u.).....	40
Tabela 4.3: Diâmetro de Sauter dos grãos para umidades de 10 e 50% (b.u.).....	41
Tabela 4.4: Porosidades dos grãos de pimenta-do-reino.....	42
Tabela 4.5: K_{ef} para diferentes umidades da amostra de grãos de pimenta- do-reino.	43
Tabela 4.6: Dados estatísticos no comparativo dos pontos experimentais parametrizados na velocidade do ar em diferentes temperaturas.	52
Tabela 4.7: Resultados estatísticos da estimação por mínimos quadrados para a secagem a temperatura de 70°C e velocidade do ar de 4,0m/s.	54
Tabela 4.8: Valores da Difusividade Efetiva para a faixa de temperatura de secagem.....	55
Tabela 4.9: Teor extraído das amostras de pimenta-do-reino.....	63
Tabela 4.10: Composição química dos grãos de pimenta-do-reino.....	63

NOMENCLATURA

D_{ef} – difusividade efetiva mássica [m^2/min]

t – tempo [min]

MR – razão de umidade: $MR = \frac{\bar{M}(t) - M_{eq}}{M_0 - M_{eq}}$ [-]

X_{eq} – umidade do sólido, massa de água por massa de sólido seco [-]

$\frac{dX}{dt}$ – taxa de secagem

V – volume [mm^3]

V_d – volume aparente da amostra após a secagem [mm^3]

V_0 – volume aparente da amostra inicial [mm^3]

\bar{D} – diâmetro de Sauter [mm]

B – diâmetro da parte esférica [mm]

W – largura dos grãos [mm]

T – espessura dos grãos [mm]

L – comprimento dos grãos [mm]

S – área superficial dos grãos [mm^2]

ϕ – esfericidade dos grãos [-]

K – coeficiente de secagem

n – constante dos modelos

k_{ef} – condutividade térmica efetiva do leito [$Wm^{-1}K^{-1}$]

q – potência térmica por unidade de comprimento [$W m^{-1}$]

α – difusividade térmica [$m^2 s$]

b.u. – base úmida

ε_p – porosidade da partícula [-]

ε_b – porosidade *bulk* [-]

ε_t – porosidade total [-]

m_s – massa de sólido [g]

m – massa de partículas [g]

ρ_{ap} – massa específica aparente [g cm^{-3}]

ρ_r – massa específica real [g cm^{-3}]

ρ_b – massa específica *bulk* (volumétrica) [g cm^{-3}]

V_r – volume real [cm^3]

V_b – volume do leito empacotado [cm^3]

V_t – volume total [cm^3]

V_{poro} – volume de poros [cm^3]

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Generalidades sobre a pimenta-do-reino	3
2.1.1 Descrição	3
2.1.2 Importância socioeconômica	4
2.1.3 Finalidades da pimenta-do-reino	4
2.1.4 Doenças da cultura da pimenta-do-reino	7
2.2 O grão de pimenta-do-reino	11
2.3 Caracterização de grãos	13
2.3.1 Dimensões intrínsecas	13
2.3.2 Massa específica	14
2.3.3 Porosidade	15
2.3.4 Condutividade térmica efetiva	16
2.4 Secagem	17
2.4.1 Secagem de grãos	18
2.4.2 Secador de leito fixo	18
2.5 Cinética de secagem	19
2.5.1 Secagem em camada fina	20
2.5.2 Modelos utilizados na secagem em camada fina	21
2.5.3 Modelo difusivo	21
2.6 O fenômeno de encolhimento de grãos	24
2.7 Extração de óleo essencial	25
3 MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1 O grão de Pimenta-do-Reino	27
3.2 Caracterização dos grãos	27
3.2.1 Dimensões intrínsecas	27
3.2.2 Granulometria	28
3.2.3 A umidade	28
3.2.4 Massa específica aparente	28
3.2.5 Massa específica real	28
3.2.6 Densidade <i>Bulk</i>	29
3.2.7 Porosidades	29

3.2.8 Condutividade térmica	29
3.2.9 Extração de óleo essencial	31
3.3 Secagem	32
3.3.1 Secagem em estufa	32
3.3.2 O secador de leito fixo	33
3.3.3 Ensaio preliminares no secador de leito fixo	35
3.3.4 Determinação da espessura da camada fina	35
3.3.5 Secagem em leito fixo com camada fina	36
3.4 Estimativa de parâmetros	37
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
4.1 Caracterização	39
4.1.1 Dimensões intrínsecas	39
4.1.2 Granulometria	39
4.1.3 Massa específica aparente	41
4.1.4 Massa específica real	41
4.1.5 Densidade de <i>bulk</i>	42
4.1.6 Porosidades	42
4.1.7 Condutividade térmica efetiva	42
4.2 Secagem	43
4.2.1 Secagem em estufa	43
4.2.2 Determinação da camada fina	47
4.2.3 Secagem em leito fixo com camada fina	48
4.2.4 Encolhimento	56
4.3 Extração de óleo	62
5 CONCLUSÕES	65
6 SUGESTÕES	67
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68

1 INTRODUÇÃO

A pimenta-do-reino (*Piper nigrum* L.) é uma planta trepadeira originária da Índia, pertencente à família da *Piperaceae*, sendo a mais importante especiaria comercializada mundialmente. O Brasil é o 3º maior exportador mundial dessa *commodity* (IBGE, 2015).

No Brasil, a pimenta-do-reino foi introduzida por portugueses no século XVII, mas só se estabeleceu como cultivo racional após a introdução da cultivar Cingapura por imigrantes japoneses, na década de 1930, e desde então, tem sido o suporte econômico de pequenos e grandes produtores da região amazônica.

O principal uso da pimenta-do-reino é no preparo de alimentos industrializados, no consumo do grão *in natura*, na indústria farmacêutica, de cosméticos e perfumaria e como inseticida natural (RAVINDRAN et al., 2000).

Dentre as etapas da cadeia produtiva da pimenta-do-reino, o período de pós-colheita é o que apresenta os maiores índices de perdas, mais especificamente o processo de secagem, processo esse que desidrata os grãos até uma umidade entre 10 e 14% (b.u.) para facilitar o transporte e manutenção da qualidade física e fisiológica exigida para o grão.

Durante secagem, a pimenta-do-reino pode ser contaminada por *Salmonella* sp. e por coliformes fecais, que tornam o produto imprestável para a indústria. Ao ser exposta na secagem ao sol, a pimenta-do-reino pode ser contaminada por fezes e urina, tanto de animais domésticos como de cães, gatos, galinhas e porcos, quanto de animais silvestres.

A literatura é escassa de material sobre secagem e encolhimento deste grão. Logo, verifica-se a importância do conhecimento de técnicas e operações a serem empregadas na secagem de grãos de pimenta-do-reino.

É tradicional iniciar estudos de secagem em equipamentos e situações simples, como por exemplo, em estufas e em leito fixo em camada fina.

O estudo em leito fixo e camada fina é importante quando se trata de materiais para os quais as informações sobre o seu comportamento frente a diferentes condições de secagem são escassas.

O leito fixo constitui a base para compreensão dos fenômenos fundamentais que permeiam os estudos em outros leitos particulados. Os experimentos em camada fina, por possibilitarem o controle das condições operacionais, permitem o conhecimento da cinética de secagem e o ajuste de equações que auxiliam no entendimento do fenômeno de transferência de massa e, também, fornecem parâmetros para os estudos em camada espessa (PRADO, 1999).

Diante deste contexto, visando contribuir com os estudos sobre o processo de secagem de grãos, mais especificamente dos grãos de *Piper nigrum* L., este trabalho tem como objetivo a caracterização e o estudo da secagem dos grãos de pimenta-do-reino preta em um secador de leito fixo e camada fina.

Foram realizados inicialmente ensaios de caracterização do material, determinando propriedades físico-químicas (dimensões, massa, volume, forma, massa específica, porosidade, teor de óleo essencial), além da condutividade térmica efetiva. Ensaios de secagem em estufa foram realizados.

No secador de leito fixo, foram realizados ensaios para determinação da espessura da camada fina, foram feitos também experimentos de secagem dos grãos de pimenta-do-reino preta no secador de leito fixo em camada fina, fornecendo curvas experimentais de umidade em função do tempo. Com os dados obtidos, foram realizados ajustes de modelos semi-empíricos e do modelo difusivo. Também foi avaliado o encolhimento do grão durante o processo de secagem.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Generalidades sobre a Pimenta-do-Reino

2.1.1 Descrição

A pimenteira-do-reino (*Piper nigrum* L.) é uma espécie perene, semi-lenhosa, e trepadeira. O gênero *Piper* pertence à classe das dicotiledôneas, ordem *Piperales* e família *Piperaceae*. O caule é formado por duas partes distintas: a haste central que possui raízes adventícias, grampiformes, que se originam nos nós e aderem livremente no suporte (ramo ortotrópico); e as hastes laterais que são desprovidas de raízes aderentes e cujas gemas originam as flores e frutos (são chamados ramos de frutificação ou plagiotrópicos). As folhas são pecioladas e localizadas à altura dos nós existentes nos ramos (EMBRAPA, 2004).

Figura 2.1: Imagem das estruturas dos ramos da pimenta-do-reino (*Piper nigrum* L.)



Fonte: Embrapa, 2004.

2.1.2 Importância Socioeconômica

A pimenta-do-reino é um dos condimentos mais valorizados no mundo, e possuem grande valor econômico (LIMA et al., 2010) e atualmente o principal produtor é o Vietnã, seguido de Brasil, Indonésia, Índia, Malásia, Tailândia, Sri Lanka, China e outros. Desses países são membros da Comunidade Internacional da Pimenta-do-reino (IPC) a Índia, Indonésia, Brasil, Malásia e Sri Lanka (EMBRAPA, 2004).

Os principais destinos da pimenta-do-reino exportada a partir do Brasil são os Estados Unidos, seguido pela Alemanha, Espanha e Holanda (DESER, 2008).

De acordo com o IBGE, o Estado do Pará é responsável por quase 84% da produção brasileira. Depois deste, o Espírito Santo responde por mais 10% desta produção, com o restante sendo distribuído em diversos Estados (LOURINHO, 2014).

Tal *commodity* apresenta grande importância socioeconômica como geradora de renda para famílias rurais, chegando a empregar cerca de 50 mil pessoas no período da safra, e divisas em torno de US\$ 50 milhões por ano através das exportações (EMBRAPA, 2004).

2.1.3 Finalidades da Pimenta-do-Reino

A pimenta-do-reino é uma das poucas especiarias com múltiplos usos, como na indústria de alimentos processados, na cozinha, na mesa de jantar como tempero, em perfumaria, indústrias, na medicina tradicional e até mesmo nos cuidados de beleza.

A pimenta-do-reino é valorizada pela sua pungência e sabor, fato que se deve principalmente ao alcaloide piperina e ao óleo volátil presente. O óleo é composto por um grande número de compostos, de modo que o sabor é o efeito total de todos eles.

A indústria de processamento de alimentos faz uso dos dois ingredientes (piperina e óleo), isoladamente ou em combinação. O óleo resina extraído através de extração por solvente contém tanto pungência como componentes aromáticos e, por conseguinte, é utilizado como tal na indústria de processamento alimentar. Avanços consideráveis foram alcançados no campo de agregação de valor de pimenta-do-reino. Pruthi (1997) lista os seguintes produtos diretos:

- Pimenta-do-reino preta em pó;
- Óleo resina;
- Óleo essencial;
- Produtos a partir dos resíduos;
- Na medicina;
- Na culinária.

A partir de tais produtos diretos, a indústria os utiliza para a manufatura de determinados produtos, feitos por solicitação do cliente. Podemos listar alguns:

- Perfumes: O óleo volátil da pimenta pode ser usado para dar aroma picante exclusivo. Algumas das marcas que contêm óleo de pimenta são a "Charlie" da Revlon, "Poison", de Christian Dior e os perfumes desenvolvidos na Malásia, "Sensai" e "Amila" (Ng, 1993).

Figura 2.2: Perfume que utiliza pimenta-do-reino em sua composição (Poison).



Fonte: Página da Dior na internet¹.

¹Disponível em: <http://www.dior.com/beauty/en_us/fragrance-and-beauty/fragrance/womens-fragrance/poison/fr-poisonfpl-poison.html> Acesso em jan.2015.

- Bebidas: A pimenta-do-reino preta é usada para dar sabor a certas bebidas e licores, tais como chá-pimenta, café, leite-pimenta aromatizado, bebidas alcoólicas, tais como a Dr.Pepper. A piperina e o óleo essencial são adicionados a certos licores, tais como alguns tipos de aguardente para conferir um sabor acre e um sabor exótico.

Figura 2.3: Bebida que utiliza pimenta do reino em sua constituição (Dr. Pepper).



Fonte: Página da Dr. Pepper na internet².

- Pimenta aromatizada: O *The Pepper Marketing Board of Malaysia* (PMBM) desenvolveu a pimenta sabor limão e a pimenta alho. A pimenta limão contém pó de lima ou limão, sal e pimenta em pó.
- Condimentos: A indústria de alimentos é a maior consumidora de pimenta do reino preta. Toda a carne e produtos da pesca, invariavelmente, utilizam pimenta como tempero para dar pungência e sabor. Há grande variedade de alimentos, sopas instantâneas, pickles e muitos outros produtos que utilizam os extratos da pimenta em pó.

²Disponível em: <<http://www.drpepper.com/>> Acesso em jan.2015.

Figura 2.4: Vidros de picles.



Fonte: Página da Comofas da internet³.

2.1.4 Doenças da cultura da Pimenta-do-Reino

As principais doenças da cultura da pimenta-do-reino são a fusariose (*Fusarium solani f. sp. piperis*) e a murcha amarela (*Fusarium oxysporum*) que diminuem a produção, a produtividade e a vida útil dos pimentais. Na etapa pós-colheita, destaca-se a contaminação dos grãos por salmonela (*Salmonella sp.*). A queima-do-fio (*Koleroganoxia*) e a antracnose (*Colletotrichum gloeosporioides*) são outras doenças de menor impacto nos pimentais. (TREMACOLDI, 2010).

Fusariose

A fusariose ocorre por meio de um fungo identificado por *Fusarium solani* também conhecido por podridão-do-pé, podridão-das-raízes e mal-de-mariquita, é a principal doença da pimenta-do-reino e de ocorrência restrita ao Brasil (Trindade & Poltronieri, 1997).

Constatada em 1960 no Pará, atualmente está disseminada no Amazonas, Rondônia, Paraíba, Mato Grosso, Bahia e Minas Gerais. No estado do Espírito Santo, a doença ocorre nos municípios de Linhares, São Mateus, Jaguaré, Nova Venécia, Colatina, Boa Esperança e Aracruz (Ventura & Milanez, (1983) *apud* SILVA et al., (2011)).

³Disponível em: < <http://comofas.com/como-fazer-picles/> > Acesso em jan.2015.

Figura 2.5: Pimenteira-do-reino exibindo sintomas de desfolha e necrose das folhas, decorrentes da infecção por *Fusarium solani* f. sp. *Piperis*.



Fonte: Tremacoldi, 2010.

A infecção geralmente inicia-se pelas raízes mais jovens e raízes secundárias, em plantas com mais de dois anos de idade, sendo o período chuvoso a fase de multiplicação do patógeno e de avanço da colonização dos tecidos das raízes em uma mesma planta, bem como da disseminação da doença entre plantas vizinhas. Nas condições de cultivo paraenses, é comum verificar a morte das plantas após dois ou três anos do início dos sintomas na parte aérea. No estágio avançado da sintomatologia, a podridão causada pelo patógeno alcança o colo da planta, causando o enegrecimento dos tecidos internos do caule (TREMACOLDI, 2010).

Figura 2.6: Sintoma de podridão do colo em pimenteiras-do-reino, observado quando a infecção das raízes por *Fusarium solani* f. sp. *Piperis* está em estágio avançado.



Fonte: Tremacoldi, 2010.

Murcha amarela

Doença que ocasiona sérios prejuízos à produção de pimenta-do-reino, principalmente para os produtores de pimenta branca, que preferem a cultivar Guajarina, a qual não apresenta resistência à murcha amarela (TREMACOLDI, 2010).

Figura 2.7: Sintomas observados na parte aérea de pimenteira-do-reino, cultivar Guajarina, com desfolha, murcha e amarelecimento das folhas, causados por *Fusarium oxysporum*.



Fonte: Tremacoldi, 2010.

É causada pelo fungo *Fusarium oxysporum*, que afeta plantas com mais de 4 anos de idade. Uma planta afetada apresenta amarelecimento intenso e queda prematura de folhas e de internódios. Na haste, surgem lesões, com a parte afetada apresentando metade verde e metade negra, sintoma característico da doença. O progresso da murcha-amarela resulta em morte parcial ou total da planta (EMBRAPA, 2006).

Salmonella

Durante o manuseio e a secagem, a pimenta-do-reino pode ser contaminada por *Salmonella* sp. e por coliformes fecais, que tornam o produto impróprio para consumo *in natura*. Essa contaminação ocorre principalmente durante a secagem (EMBRAPA, 2006).

No terreiro os grãos são esparramados a céu aberto, possibilitando o contato com aves e animais, selvagens ou domésticos, que usualmente circulam livremente pelo local, contaminando os grãos por intermédio de seus

dejetos. Sem dúvida, esta é a principal razão que leva à presença de salmonelas e outras enterobactérias nessa especiaria, levando à sua frequente rejeição nos mercados interno e externo. Assim sendo, a prevenção deste tipo de contaminação é a principal medida a ser implementada num programa de BPA (Boas Práticas Agropecuárias) para este cultivo (EMBRAPA, 2004).

Figura 2.8: Secagem ao sol (Pará).



Fonte: Página da Heyjennyb na internet⁴.

2.2 O grão de pimenta-do-reino

O grão de pimenta-do-reino caracteriza-se por possuir um alto teor de pungência, advindo de um de seus componentes, a piperina. Além dela, existem outras substâncias que compõem o grão de pimenta do reino. Eles são apresentados na Tabela 2.1.

⁴Disponível em: <<http://heyjennyb.com/2010/02/03/distractions/14-coffee-and-black-pepper-drying-in-the-sun/>> Acesso em jan.2015.

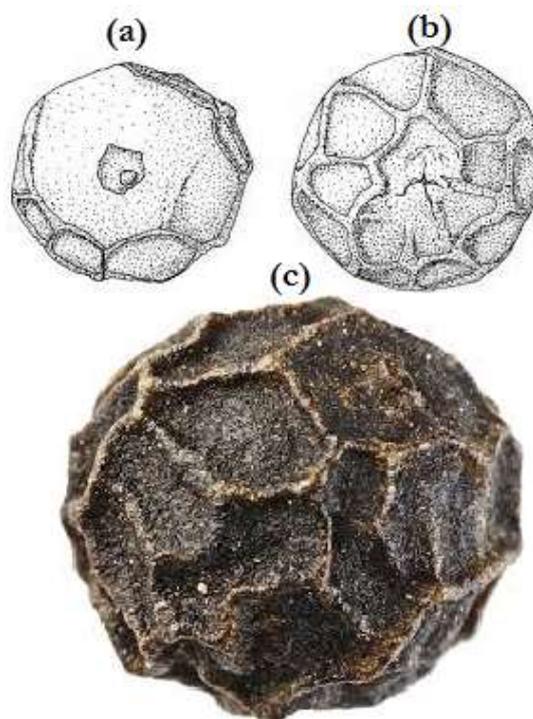
Tabela 2.1: Composição química do grão de pimenta-do-reino.

Componente químico	Teor encontrado no grão (%)
Amido	22,00 – 48,00
Cinza	5,00 – 6,00
Fibra crua	10,30 – 18,30
Óleo-resina	10,03 – 14,80
Óleos essenciais	2,37 – 5,70
Piperina	39,37 – 69,09
Resina	5,98 – 10,06
Umidade	12 – 14

Fonte: Embrapa, 2004.

O grão, quando retirado dos ramos, possui um formato muito próximo do esférico e durante o processo de secagem passa a apresentar nervuras protuberantes em sua superfície.

Figura 2.9: Grão de pimenta-do-reino. (a) Corte transversal; (b) Grão sem o corte transversal; (c) Imagem em tamanho real do grão.



Fonte: Página de WagonerSabroad na internet⁵.

⁵Disponível em: <<http://wagonsabroad.com/the-humble-peppercorn-kep-cambodia/>> Acesso em jan.2015.

Na Figura 2.9 (a) observa-se no corte transversal que o grão de pimenta-do-reino apresenta três regiões distintas: a fina camada superficial, uma densa camada média, e o interior.

2.3 Caracterização de grãos

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

Visto que as etapas de tratamento de vários produtos alimentícios são basicamente operações que envolvem fenômenos de transporte, é necessária a caracterização física destes produtos, de modo que possam ser aplicados modelos que descrevam a operação.

2.3.1 Dimensões intrínsecas

Existem muitas técnicas à disposição do pesquisador para determinar as dimensões de uma partícula, a escolha vai depender da partícula a ser analisada (PEREIRA, 2010). Alguns autores usaram mais de uma técnica nessas determinações.

Fumagalli (2007) e Almeida (2008) trabalharam com sementes de *B. brizantha* e brócolis, respectivamente, utilizando a técnica de peneiramento para efetuar uma análise granulométrica, classificando as sementes em diversos diâmetros, medindo a massa das sementes retidas em cada peneira e calculando o diâmetro médio de Sauter (\bar{D}) através da Equação 1.

$$\bar{D} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{\Delta x}{D_i}} \quad (1)$$

Onde x_i é a fração mássica das sementes retidas na peneira i e D_i é a abertura da peneira i .

Fumagalli (2007) após capturar as imagens das sementes de *B. brizantha* utilizou o software de análise de imagens Image Pró-Plus® para determinar os valores da área projetada, do diâmetro médio, do perímetro, do comprimento e da largura daquelas sementes.

Obtidos tais dados, pode-se calcular o volume, o diâmetro da parte esférica, a área superficial, e a esfericidade a partir das equações de Mohsenin (1970):

$$V = \frac{\pi B^2 L^2}{6(2L - B)} \quad (2)$$

$$B = \sqrt{WT} \quad (3)$$

$$S = \frac{\pi B L^2}{2L - B} \quad (4)$$

$$\phi = \frac{\sqrt[3]{WTL}}{L} \quad (5)$$

Onde V é o volume, B é o diâmetro da parte esférica, W é a largura, T é espessura, L é o comprimento, S é a área superficial, ϕ é a esfericidade.

2.3.2 Massa Específica

Podem ser encontradas na literatura três definições para massa específica de materiais porosos: massa específica aparente, real e massa específica do leito.

Segundo Mohsenin (1970), a massa específica aparente é definida como a razão entre a massa de sólido e o seu volume total, incluindo o volume de poros vazios do sólido:

$$\rho_{ap} = \frac{m_s}{V_t} \quad (6)$$

A definição da massa específica real baseia-se na relação entre a massa da amostra e seu volume real, isto é, o volume total excluindo o volume de poros da partícula:

$$\rho_r = \frac{m_s}{V_r} = \frac{m_s}{V_t - V_{poro}} \quad (7)$$

A massa específica *bulk* (volumétrica) baseia-se na relação entre a massa de partículas e o volume do leito empacotado:

$$\rho_b = \frac{m}{V_b} \quad (8)$$

Segundo Prado (2004) o volume *bulk* (V_b), além de depender do volume de sólido e de líquidos, depende do volume de poros dentro das partículas e dos espaços vazios entre as partículas no leito empacotado.

A massa específica dos grãos agrícolas pode ser determinada pelo método do deslocamento de líquidos (Moreira et al., 1985). Couto et al. (1999) utilizou o método de picnometria líquida para obtenção da massa específica aparente.

Perazzini (2014) determinou a massa específica real a partir da técnica de picnometria gasosa a hélio.

Para a determinação da massa específica *bulk*, Murthy et al. (1998) pesaram grãos de pimenta do reino bem empacotados a um volume conhecido.

2.3.3 Porosidade

Com base nas definições de massa específica, podemos distinguir três tipos de porosidade: porosidade da partícula, porosidade *bulk* e a porosidade total do leito (PRADO, 2004).

A porosidade da partícula é dada pela relação entre o volume de poros abertos e o volume total de partículas. Pode ser calculada usando a equação:

$$\varepsilon_p = 1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_r} \quad (9)$$

A porosidade *bulk* é dada pela relação entre o volume de vazios de ar interpartículas e o volume total do leito. Pode ser calculada pela equação:

$$\varepsilon_b = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_{ap}} \quad (10)$$

A porosidade total é dada pela relação entre o volume de poros abertos intrapartículas e de vazios de ar interpartículas e o volume total do leito. Pode ser calculada pela Equação 11.

$$\varepsilon_t = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_s} \quad (11)$$

2.3.4 Condutividade Térmica Efetiva

A condutividade térmica efetiva consiste na resistência do leito à transferência de calor em meios porosos, simplificando vários mecanismos de transferência de calor envolvidos como condução de calor no interior dos grãos e entre os grãos, convecção natural da fase fluida que percola as partículas, entre outras, a um único mecanismo efetivo que os representa (VIEIRA, 2012).

Os métodos para obtenção da condutividade térmica efetiva podem ser em regime transiente ou em regime permanente. Para experimentos com grãos é mais usual o método transiente.

Vários autores, dentre eles Pietrobon (1988), utilizam para obtenção da condutividade térmica efetiva o método da sonda linear, método em regime transiente.

O método transiente baseia-se no aumento da temperatura, em função do tempo, de um fio metálico embutido na amostra, quando este fio é

submetido a uma diferença de potencial elétrico constante, proporcionado pela fonte. Com a passagem da corrente elétrica, o fio é aquecido, ao mesmo tempo em que troca calor com o meio que o circunda, o qual se encontra a uma menor temperatura. O aumento da temperatura do fio é função das propriedades térmicas do meio. Este problema é equacionado através da equação da conservação da energia em coordenadas cilíndricas, para a difusividade térmica independente da temperatura e da posição (CARCIOFI et al., 2000).

Pietrobon (1988) aplica uma série de considerações para o equacionamento, resultando na Equação 12.

$$T - T_0 = -\frac{q}{2\pi k_{ef}} \left[\gamma + \ln \left(\frac{r^2}{4\alpha t} \right) + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{(-1)^i}{i(i!)} \left(\frac{r}{\sqrt{4\alpha t}} \right)^{2i} \right] \quad (12)$$

Quando o tempo é longo, a somatória tende a zero, dessa forma despreza-se a somatória em virtude do truncamento ser realizado no logaritmo natural. Sob essas condições, obtém-se a condutividade térmica a partir do coeficiente angular da reta de ajuste aos dados de temperatura em função do logaritmo do tempo: (VIEIRA, 2012):

$$\frac{\partial T}{\partial \ln(t)} \cong \frac{q}{4\pi k_{ef}} \quad (13)$$

2.4 Secagem

A secagem é uma operação muito importante da indústria, pois uma boa parte da energia consumida nos processos industriais destina-se às operações de secagem (KEEY, 1978).

A operação unitária de secagem é definida, geralmente, como a remoção de líquido de um sólido por evaporação. Nas operações de secagem, o material está em contato com o ar insaturado resultando na redução do

conteúdo de umidade do material e a umidificação do ar (COELHOKAREN, 2010).

Durante a operação de secagem, ocorrem dois processos simultâneos no material, a transferência de calor do meio circundante, resultando na evaporação do líquido no material e ainda a transferência de massa na forma de líquido ou vapor do interior do material para a superfície, e desta para a corrente do fluido de secagem (TEMPLE & VAN BOXTEL, 1999; AKPINAR, et al., 2003).

2.4.1 Secagem de grãos

Com o intuito de reduzir as perdas pós-colheita de grãos, a operação de secagem é largamente utilizada na indústria. Esse processo consiste na remoção de grande parte da água contida no produto a um determinado nível, originando condições desfavoráveis à continuidade de suas atividades metabólicas e ao desenvolvimento de microrganismos, aumentando sua conservação (MARTINAZZO et al., 2007).

Diversas vantagens podem ser atribuídas à desidratação: aumento da vida útil do produto; facilidade no transporte e comercialização, pois o alimento seco é leve, compacto e suas qualidades permanecem inalteradas por longos períodos (FELLOWS, 2006; CELESTINO, 2010).

A secagem de grãos pode ser feita de forma natural, que consiste em expor o material às condições ambiente ou, através de diferentes técnicas de secagem artificial, das quais uma das mais difundidas é aquela que submete uma camada de material à passagem forçada de ar quente (PRADO, 1999).

2.4.2 Secador de leito fixo

O secador de leito fixo foi criado para suprir a necessidade de secar grãos pós-colheita e propiciar o armazenamento. Esse tipo de secador torna-se interessante para a agricultura familiar por necessitar de pequeno investimento inicial, e também, por ser de fácil operacionalização.

A secagem em leito fixo é um processo no qual as partículas permanecem fixas no secador e o gás de secagem percola o leito transferindo o calor para a fase sólida e retirando água, mantendo no interior da camada gradientes de umidade e temperatura desprezíveis.

2.5 Cinética de secagem

O estudo de cinética de secagem é importante para a simulação e o projeto de secadores, além de serem indispensáveis na predição das equações de taxa de secagem utilizados na modelagem dos fenômenos de transferência de calor e massa (MASSARANI e SILVA TELLES, 1992).

Segundo Ferreira (2004), o estudo em camada fina é o mais empregado para a determinação da cinética de secagem. Nos experimentos em camada fina, em condições praticamente constantes de umidade e, o fluido escoava através de uma fina camada do material úmido e a variação de umidade destes é então observada em determinado período de tempo. Assim é possível a determinação de parâmetros de secagem e equações para a taxa de secagem.

Através de estudos de Lewis, Sherwood e outros pesquisadores, o processo de secagem ficou dividido em um período de taxa constante e um ou dois períodos de taxa decrescente (FORTES et al., 1980; CHIRIFE, 1983).

No período de taxa constante, apresentado durante o processo de secagem para alguns materiais, a água se comporta como se fosse água livre evaporando, à temperatura de bulbo úmido. Neste caso, as transferências de calor e massa sofrem resistência da corrente de ar e a taxa de evaporação de água não se altera em função do tempo (MUJUMDAR, 1995).

A duração do período constante depende dos coeficientes de transferência de calor e massa, área exposta, geometria, diferenças de temperaturas, velocidades e umidades entre o fluido de secagem e a superfície do sólido, além da constituição do próprio material a ser seco. O término deste período é alcançado quando a migração interna de água para a superfície não consegue mais suprir a taxa de evaporação da água livre da superfície, sendo

o valor de umidade deste estado denominado de umidade crítica (FORTES et al., 1980).

O período de taxa decrescente inicia quando a migração da umidade começa a controlar o processo de secagem, podendo ser constituído por duas ou mais fases, nas quais são propostos vários mecanismos para descreverem a transferência de umidade em produtos capilares porosos, entre as quais tem-se: escoamento capilar do líquido, difusão do vapor devido à diferença de concentração, difusão térmica de vapor, difusão de Knudsen e movimento do líquido e vapor devido à diferença de pressão total (PINTO, 1996).

Os cereais raramente apresentam o período de secagem à taxa constante, a menos que sejam colhidos imaturos ou sofram algum processo de umidificação excessiva. Sendo assim, é de se esperar que os mecanismos internos de transferência de umidade tenham bastante relevância na análise do processo de secagem (BARROZO, 1995)

Quando as informações sobre comportamento cinético da secagem de determinado material é escasso, o estudo em camada fina em leito fixo torna-se necessário para obtenção do comportamento cinético, pois permite o estudo da influência das variáveis do processo (PRADO, 1999).

2.5.1 Secagem em camada fina

Na secagem em camada fina o gradiente de temperatura ao longo do leito é bastante reduzido, considerando-se assim um processo no qual a temperatura varia somente no tempo, e não na posição (CHIRIFE, 1983).

Os modelos obtidos a partir da secagem em camada fina contribuem efetivamente para o conhecimento das características da secagem dos materiais. Os modelos de secagem em camada fina, podem ser distribuídos em três categorias principais, modelos teóricos, semi-teóricos e empíricos (LAHSASNI et al., 2004).

2.5.2 Modelos utilizados na secagem em camada fina

Na literatura são encontradas várias equações empíricas e semi-empíricas para descrever a curva característica da cinética de secagem de sementes. Geralmente, os estudos têm como objetivo a busca da representação da cinética de secagem que melhor se ajuste aos dados experimentais e, assim, obter as equações de taxa de secagem para utilização na modelagem do problema (MASSARANI et al., 1992).

As equações empíricas mais utilizadas na secagem de grãos e o Modelo Difusivo podem ser observados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Modelo Difusivo e modelos empíricos.

Modelo	Equação
Lewis	$MR = \exp(-Kt)$
Page	$MR = \exp(-Kt^n)$
Overhults	$MR = \exp[(-Kt)^n]$
Difusivo	$MR = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_{ef} t}{4L^2}\right)$

Acervo pessoal, 2014.

Em que: MR – umidade adimensional, adimensional; t – tempo, minutos; K – coeficiente de secagem; n – constante dos modelos; D_{ef} – difusividade efetiva, (m^2/m); L – espessura, metros.

2.5.3 Modelo Difusivo

A difusão pode ser definida como um processo físico de natureza aleatória pelo qual as heterogeneidades de concentração tendem a se reduzir. Dentro de um sólido homogêneo, a difusividade de massa corresponde ao transporte de átomos e de moléculas no interior do sólido, ocupando a posição de equilíbrio estável (SILVA, 2010).

Na secagem em camada fina, considera-se o tempo de residência pequeno o suficiente para atingir rapidamente o equilíbrio térmico, dessa forma, considera-se a variação de umidade e temperatura da fase gasosa em todo o leito desprezível, considerando para a modelagem do processo apenas o balanço de massa para a água contida na fase sólida.

Baseado na Teoria da Difusão, com a hipótese de sistema isotérmico e convertendo a concentração de soluto difundente no conteúdo de umidade do sólido em base seca, tem-se a Equação 14 como equação do balanço de massa.

$$\frac{\partial(\rho X)}{\partial t} = \nabla(D_{ef}\rho_s\nabla X) \quad (14)$$

O coeficiente D_{ef} denominado de difusividade efetiva envolve todos os possíveis mecanismos de transferência de massa, sendo, em geral, dependente da umidade do material e da temperatura do ar de secagem (CHIRIFE, 1983).

Assumindo a difusividade efetiva e as propriedades do sólido constantes, geometria cartesiana, a transferência de massa unidirecional (direção z), a Equação 14 fica reduzida a:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D_{ef} \frac{\partial^2 X}{\partial z^2} \quad (15)$$

A Equação 15 possui as seguintes condições inicial e de contorno:

$$\text{inicial:} \quad t = 0; \quad 0 \leq z \leq L \quad \rightarrow \quad X = X_0$$

$$\text{contorno:} \quad z = L \quad t > 0 \quad \rightarrow \quad X = X_{eq}$$

$$z = 0; \quad t > 0 \quad \rightarrow \quad \left(\frac{\partial X}{\partial z}\right) = 0$$

Aplicando as condições inicial e de contorno na Equação 15, tem-se sua solução analítica obtida por separação de variáveis (CRANK, 1975):

$$X_{(t)} = X_{eq} + (X_0 - X_{eq}) 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{\lambda_n} \cos(\eta \lambda_n) \exp\left(\lambda_n^2 \frac{D_{ef}}{L^2} t\right) \quad (16)$$

Em que L é o comprimento característico e λ_n os autovalores característicos. A umidade média é obtida pela Equação 17, pois nos estudos de camada fina o que se obtém é a concentração média espacial de umidade da célula de secagem ao longo do tempo.

$$\bar{X} = \frac{1}{L} \int_0^L X_{(z)} dz \quad (17)$$

Substituindo a Equação 16 na Equação 17 e realizando a integração, a umidade adimensional do meio homogêneo (MR) em função do tempo é dada por:

$$MR = \frac{\bar{X}_{(t)} - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-\left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \pi^2 \frac{D_{ef}}{L^2} t\right] \quad (18)$$

Essa teoria de migração de água por difusão, expressa em termos do gradiente de umidade, teve preferência no estudo da secagem de diferentes produtos alimentícios por vários pesquisadores, por apresentar uma concordância entre as distribuições de umidade experimental e a estimada pelo modelo (CHIRIFE, 1983).

As análises feitas com a utilização de uma equação similar a que vem da Lei da Fick enfocam principalmente o estudo dos efeitos globais do fenômeno interno, conseqüentemente não apresentando condições para uma descrição dos possíveis mecanismos internos de migração de umidade ou outro fenômeno físico, onde o coeficiente global denominado de difusividade efetiva engloba todos os efeitos internos (PINTO et al., 1992).

O modelo difusivo, entre várias possibilidades, pode ser desenvolvido com ou sem encolhimento acoplado a um modelo convectivo (MOREIRA, 2000).

2.6 O fenômeno de encolhimento de grãos

A redução do teor de umidade de água dos grãos e sementes influencia diretamente suas propriedades físicas durante o processo de secagem, além de provocar o encolhimento dos mesmos (RESENDE et al., 2005).

O encolhimento é um fenômeno característico da secagem de produtos agrícolas, principalmente os que possuem alta umidade, logo é necessário considerá-lo para a previsão de perfis de umidade do produto em estudo (KOÇ et al., 2008). Durante a secagem, o encolhimento causa modificações no estado físico do produto, além de afetar a qualidade final do material produzindo grandes alterações no volume (KUROZAWA et al., 2011).

Uma melhor compreensão do fenômeno de encolhimento é essencial para o aperfeiçoamento dos modelos de secagem (PRADO, 2004).

A remoção de água diminui a tensão exercida pelo líquido nas paredes celulares do produto, provocando uma contração volumétrica do material (FORTES et al., 1980).

O encolhimento (S) é normalmente expresso pela relação entre o volume da amostra antes e após a secagem. Em sua maioria, expressa em termos do volume aparente como representado na equação:

$$S = \frac{V_d}{V_0} \times 100 \quad (18)$$

O volume pode ser medido pelo princípio de Arquimedes ou por um número de técnicas de deslocamento onde V_d é o volume aparente da amostra após a secagem e V_0 é o volume aparente da amostra inicial (YAN et al., 2008).

Na literatura são encontradas diferentes abordagens para esse fenômeno que vão desde as teóricas, envolvendo leis mecânicas, onde são consideradas tensões e as deformações do material durante a secagem, até as experimentais, onde os estudos visam quantificar a dependência do volume dos materiais em função do seu teor de umidade (VÉRAS, 2010).

Ratti (1994) observou que a contração volumétrica de produtos vegetais durante a secagem não é função exclusiva do teor de água, mas é dependente também das condições do processo e da geometria do produto.

Hatamipour e Mowla (2002) relataram uma correlação linear de mudança de volume e relação empírica para a contração axial de cenouras durante a secagem em leito fluidizado.

Sokhansanj e Lang (1996) utilizaram as leis de mistura para desenvolver equações para descrever o encolhimento volumétrico de trigo e canola, em função da umidade.

Alguns autores indicam que não levar em conta o fenômeno de alteração volumétrica durante o processo de desidratação é uma das principais fontes de erros no desenvolvimento de modelos matemáticos para simular o processo de secagem de produtos agrícolas (Brooker et al., 1992; Lang e Sokhansanj, 1993).

O único trabalho encontrado na literatura consultada abordando a secagem de pimenta-do-reino *Piper nigrum* L. (KOURY, 1979) não analisou o fenômeno de encolhimento. Assim, surge a necessidade de se realizar essa análise.

2.7 Extração de óleo essencial

O óleo essencial extraído de grãos de pimenta-do-reino preta (*Piper nigrum* L.) é utilizado nas indústrias de embutidos, perfumaria e farmacêutica, cujos preços podem atingir até três vezes o valor obtido do produto comercializado na forma de grãos.

O termo “óleo essencial” é empregado para designar líquidos oleosos voláteis, dotados de aroma forte, quase sempre agradável, extraídos de plantas por alguns processos específicos, sendo o mais frequente a destilação por arraste de vapor d’água (MOUCHREK FILHO, 2000).

Na destilação por arraste de vapor d'água, os óleos voláteis são vaporizados quando o material que os contém é submetido a uma corrente de vapor, e a mistura dos vapores de óleo e água ao se condensar separa-se em fases distintas, pela diferença de densidade. Três processos distintos podem ser considerados: destilação com água, destilação com água e vapor d'água e, destilação direta com vapor d'água.

No processo de destilação com água, o material a ser destilado fica em contato direto com a água em ebulição, flutuando ou imerso no líquido, dependendo da densidade ou da quantidade de material que é colocado no recipiente de destilação (dorna). A água é posta em ebulição por aquecimento direto ou por outros meios como jaqueta ou serpentina interna conduzindo vapor d'água (KOKETSU et al., 1991).

Monteiro (2008) extraiu óleo essencial da pimenta dióica *Lindl* utilizando o método de extração de arraste por vapor d'água no sistema extrator de Clevenger, que caracteriza-se como processo de destilação com água.

Dado o valor econômico do óleo e a ausência de informação a cerca da influência da secagem de pimenta-do-reino preta (*Piper nigrum* L.) sobre o teor do mesmo, realizou-se a extração de óleo essencial em amostras com teores de umidade diferente da contida na literatura.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 O grão de Pimenta-do-Reino

O material utilizado neste trabalho foram grãos de pimenta-do-reino (*Piper Nigrum* L.), cultivar Bragantina. Os grãos foram oferecidos em lote único pela empresa Comercial Sacconi, que possui plantações na cidade de São Mateus, Espírito Santo.

3.2 Caracterização dos grãos

Os grãos de pimenta-do-reino foram transportados da cidade de São Mateus pela própria empresa fornecedora até a cidade de Rio Claro, e foram retiradas no menor tempo possível. Ao chegar no Centro de Secagem da UFSCar, foram debulhadas. Nesse momento, a umidade obtida por experimento foi de 65% em base úmida.

A caracterização das dimensões dos grãos foi feita em função da umidade para todas as medidas descritas a seguir.

3.2.1 Dimensões intrínsecas

Inicialmente, as amostras foram selecionadas aleatoriamente e colocadas sobre um papel toalha para retirar a água em excesso. Os grãos foram distribuídos sobre papel milimetrado com distância mínima de 5 mm, para facilitar o tratamento dos dados. Para tirar imagens, foi utilizada uma câmera digital Sony Cybershot 16,2 Megapixels, fixada em uma pinça a uma altura de 20 cm acima do papel milimetrado, e com o auxílio de nível de bolha, ajustou-se a câmera paralela ao chão. Durante os processos de secagem foram obtidas imagens dos grãos em intervalos de 30 minutos, obtendo-se dados para diferentes umidades, respeitando-se o procedimento com a câmera acima descrito.

As imagens foram carregadas no computador e iniciou-se o tratamento de dados com auxílio do software *Image Pro Plus*[®], obtendo-se os seguintes

parâmetros: área projetada, diâmetro mínimo, diâmetro máximo, diâmetro médio e perímetro projetado. Encontrados tais valores, pode-se calcular pela Equação 3 o diâmetro da parte esférica, pela Equação 2 o volume, pela Equação 4 a área superficial e pela Equação 5 a esfericidade.

3.2.2 Granulometria

Para a análise granulométrica foi empregada a técnica do peneiramento agitado utilizando o agitador da marca Retsch AS 200 control, a fim de se classificar determinada quantidade de grãos, utilizando peneiras com aberturas de 3,35, 4,00, 4,76, 5,66 mm. Amostras entre 165 e 185 g com umidades distintas foram separadas pelas peneiras. Em seguida, a massa contida em cada peneira foi pesada numa balança digital (Gehaka BK400), obtendo-se assim as frações mássicas, e a partir da Equação 1, obteve-se o diâmetro de Sauter (\bar{D}).

3.2.3 A umidade

A umidade dos grãos de pimenta-do-reino preta foi determinada pelo método de estufa a $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ por 24 horas, referenciado pela Association of Official Analytical Chemist (AOAC, 2002).

3.2.4 Massa específica aparente

A massa específica aparente foi determinada por picnometria líquida com tolueno em um picnômetro previamente calibrado com água purificada. Utilizou-se a metodologia da AOAC (2002). Foram realizados quatro repetições para cada umidade.

3.2.5 Massa específica real

A massa específica real foi determinada por picnometria gasosa a hélio, utilizando o picnômetro Ultracycnometer 1000 da Quantachrome Instruments,

cujo princípio de operação se baseia no deslocamento de gás pelo sólido (Princípio de Arquimedes).

Os grãos de pimenta-do-reino preta permaneceram em estufa (Modelo 315 SE, Fanem) por 72 horas a fim de eliminar resíduos de água que podem gerar erros nos dados e também danificar o equipamento. O material foi levado ao picnômetro dentro de um dessecador. Foram realizadas duas repetições do experimento com material do mesmo lote.

3.2.6 Densidade *Bulk*

A amostra de partículas foi empacotada em uma proveta de 100 ml, com auxílio de um funil para derramar as sementes no interior do recipiente (PEREIRA, 2010). Para melhorar a acomodação dos grãos, algumas batidas na base da proveta foram efetuadas (ZOTIN,1985). Utilizaram-se amostras com umidades de 10 e 50% em base úmida, sendo cada experimento realizado com quatro réplicas.

Através da razão entre massa de partículas e o volume da proveta foi possível determinar a densidade *bulk* pela Equação 8.

3.2.7 Porosidades

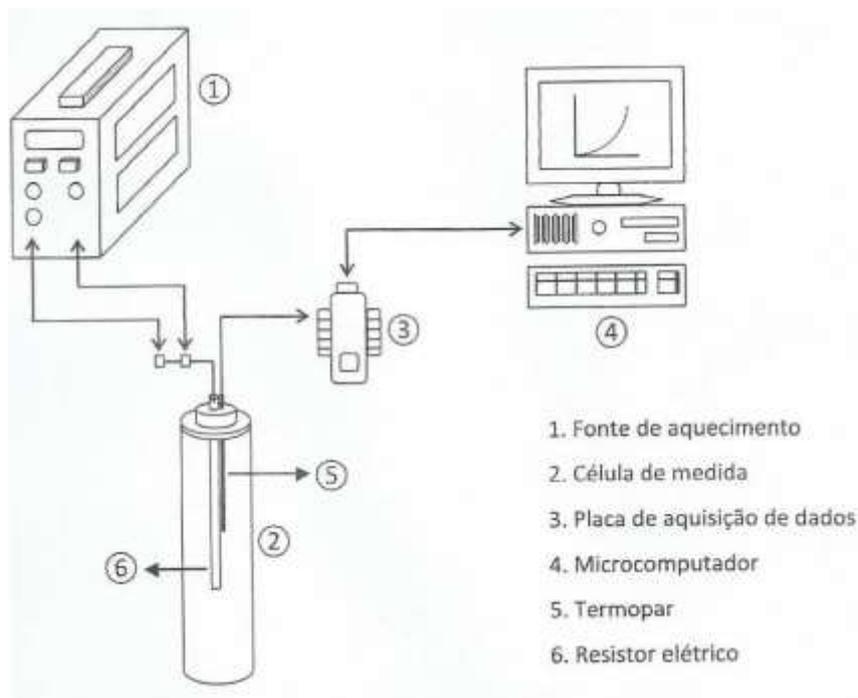
Utilizando-se os dados das massas específicas, pode-se calcular as porosidades. A porosidade da partícula foi estimada através da Equação 9, que relaciona a massa específica aparente com a real. A porosidade *bulk*, ou fração de vazios do leito fixo constituído pelas sementes secas, foi estimada pela Equação 10. A porosidade total do leito ou fração de vazios total do leito de sementes secas foi estimada pela Equação 11.

3.2.8 Condutividade térmica

O procedimento para determinar a condutividade térmica do leito de partículas consistiu em realizar medidas de temperatura ao longo do tempo,

durante o aquecimento do leite no equipamento desenvolvido por Pietrobon (1988) no Centro de Secagem do DEQ/UFSCar (Figura 3.1).

Figura 3.1: Sistema de medidas para determinação da condutividade térmica.



Fonte: Luccas et al., 2002.

O equipamento possui uma célula de PVC com altura de 0,27 m e 0,10 m de diâmetro, sendo a base e o topo termicamente isolados. No interior da célula, uma sonda foi acoplada (0,20 m de comprimento e 0,01 m de diâmetro) composta por uma resistência (220 volts e 600 W de potência) e um termopar de chromel-alumel ($1,5 \times 10^{-3}$ m de diâmetro). A resistência foi ligada a uma fonte elétrica e o termopar conectado a uma placa de aquisição de dados da marca Ibtech, modelo Personal Daq/55, que converteu os sinais analógicos de temperatura em sinais digitais. O módulo de aquisição foi conectado a um microcomputador, onde dados foram salvos e coletados por intermédio do software Personal Daq View Plus (PERAZZINI, 2014). A sonda foi acoplada à célula de medida contendo o leite de pimenta-do-reino, empacotados através do procedimento de empacotamento com batidas verticais, e com o auxílio da fonte elétrica aplicou-se uma tensão de $(9,75 \pm 0,15)$ V e uma intensidade de corrente de 0,13 A.

Dessa forma, foram obtidos dados da variação de temperatura ao longo do tempo em dois experimentos distintos. Para calcular a condutividade térmica, ajustou-se os dados experimentais à Equação 22.

$$K_{ef} = \frac{q/4 \cdot \pi}{d\Delta T/d \ln T} \quad (22)$$

3.2.9 Extração de óleo essencial

O sistema de extração de óleo essencial foi baseado no de Clevenger modificado (Figura 3.2), que realiza a extração do óleo essencial por arraste de vapor d'água.

Figura 3.2: Sistema de Clevenger modificado, utilizado para extração de óleo essencial por arraste à vapor (DQ - UFSCar).



Fonte: Acervo pessoal, 2014.

O óleo essencial foi extraído de 20 g de frutos da espécie *Piper nigrum* L., previamente triturados e secos, com 300 mL de água destilada por hidrodestilação (arraste a vapor) no sistema de Clevenger modificado, mantendo-se a temperatura a 100°C.

Posteriormente, o óleo foi seco por meio da percolação em Na₂SO₄ anidro. Essas operações foram realizadas em triplicata e as amostras foram armazenadas em frascos de vidro sob refrigeração, para evitar possíveis

perdas de constituintes voláteis. Em seguida esses óleos foram submetidos às análises.

O rendimento foi calculado na relação massa/massa pela medida da densidade, observando o volume obtido no próprio sistema de extração.

3.3 Secagem

3.3.1 Secagem em estufa

As amostras foram primeiramente selecionadas aleatoriamente e colocadas sobre um papel toalha para retirar a água em excesso. Pesaram-se placas de petri vazias, e os valores foram anotados.

Os grãos foram distribuídos sobre 5 placas de petri, de maneira a formar uma monocamada de grãos de pimenta do reino, preenchendo toda a placa. A temperatura da estufa foi mantida no primeiro experimento a 60°C.

Antes de iniciar a secagem, as placas foram pesadas em balança semi-analítica marca Gehaka (BK 400) e os valores anotados. Também, foram colocados sobre o papel milimetrado e foram tiradas 3 fotografias. As placas foram colocadas sobre a bandeja, e posteriormente, dentro da estufa (Figura 3.3). Iniciou-se a contagem do tempo.

Figura 3.3: Estufa utilizada para secagem dos grãos de pimenta-do-reino.



Fonte: Acervo pessoal, 2015.

Após 5 minutos, as amostras foram retiradas, pesadas uma a uma, e os valores foram anotados. Depois, as amostras voltaram para a estufa e iniciou-se novamente o cronômetro. As medidas foram realizadas em intervalos de 5 minutos nos 120 primeiros minutos, depois, foram realizadas em intervalos de 10 minutos. Nas medidas múltiplas de 30 minutos, o procedimento de fotografar foi o mesmo.

Os valores foram anotados até a diferença de massa entre duas medidas ser pouco significativa. Para as temperaturas de 50 e 70°C o procedimento foi o mesmo, a diferença foi no equipamento utilizado, invés da estufa utilizou-se uma mufla, por estar disponível para os experimentos.

3.3.2 O secador de leito fixo

O sistema de secagem com secador de leito fixo utilizado pode ser observado na Figura 3.4. O equipamento está localizado no Departamento de Engenharia Química da UFSCar.

Figura 3.4: Secador de leito fixo (DEQ - UFSCar).

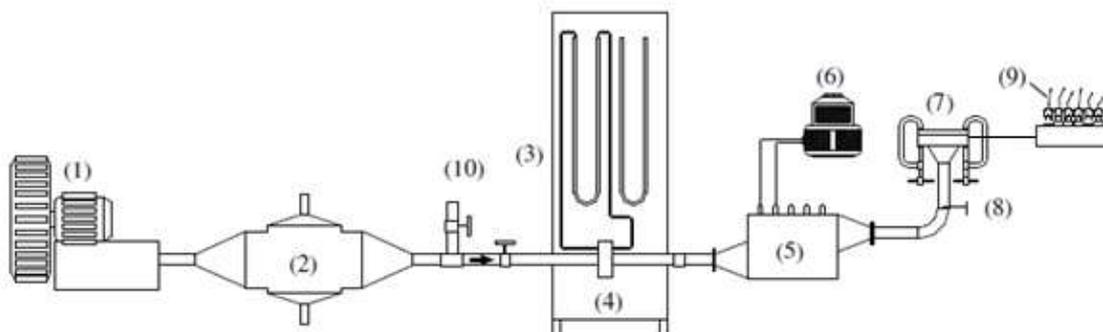


Fonte: Acervo pessoal, 2014.

O esquema da linha experimental pode ser observado na Figura 3.5.

Figura 3.5: Esquema do secador de leito fixo.

- | | | |
|-----------------------|-----------------------------|---------------------|
| (1) Soprador de ar | (5) Aquecedor | (8) Válvula |
| (2) Resfriador | (6) Variador de voltagem | (9) Termopar |
| (3) Manômetro | (7) Local de acoplamento da | (10) Chave seletora |
| (4) Placa de orifício | célula de secagem | |



Fonte: Lima, 2013.

No sistema apresentado, o ar era fornecido por um soprador (1) de 0,75 HP e a vazão do ar era regulada utilizando-se duas válvulas tipo gaveta instaladas na saída do soprador. A vazão alimentada era medida através da leitura da diferença da pressão em um manômetro de água tipo U (3), conectado a um medidor de vazão do tipo dupla placa orifício (4) previamente calibrado.

O ar de secagem era aquecido em um aquecedor elétrico (5) de 2500 W, ligado a um variador de voltagem (6), escoando, em seguida, através de uma tubulação metálica de 5,0 cm de diâmetro. Ao final desta tubulação havia uma expansão cônica metálica com o objetivo de aumentar o diâmetro da tubulação de 5,0 para 10,0 cm. A célula adequada ao tipo de ensaio a ser efetuado era, então, acoplada na extremidade do duto (7).

A umidade relativa do ar de secagem foi medida com o uso de um termohigrômetro de Cole-Parmer, modelo 37950-00 (precisão de $\pm 3\%$) calibrado. Uma válvula (8) existente na linha foi aberta, direcionando parte do fluxo de ar para uma estreita tubulação, onde o termohigrômetro era posicionado. Para as medidas de temperatura no leito foram utilizados termopares de cobre-constantan (9) conectados a uma chave seletora de termopares (10).

3.3.3 Ensaios preliminares no secador de leito fixo

Com o intuito de melhorar as condições operacionais como temperatura e velocidade do escoamento de ar foram feitos ensaios preliminares de secagem no secador de leito fixo.

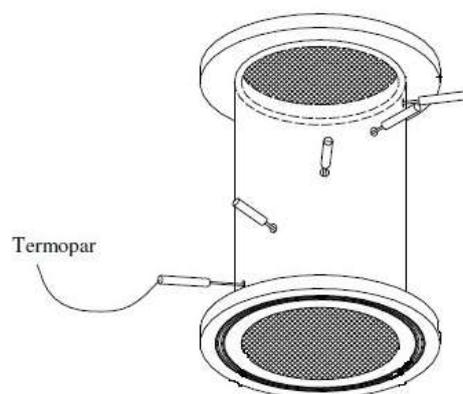
A legislação vigente no país (BRASIL, 2006) limita a umidade máxima de 14% (base úmida) ao grão de pimenta-do-reino preta, assim, para a menor velocidade de escoamento do ar (1,0 m/s) e menor temperatura (50°C), configuração que demanda o maior tempo de secagem, determinou-se que o tempo de 700 minutos era suficiente para atingir tal umidade.

Escolheu-se as velocidades do ar de 1,0, 2,0 e 4,0 m/s por serem valores muito distintos. Escolheu-se também as temperaturas de 50, 60 e 70°C em virtude do sistema possibilitar uma temperatura mínima estável de 50° e, 70°C ser uma temperatura que não altera as propriedades fisiológicas da pimenta-do-reino.

3.3.4 Determinação da espessura da camada fina

Utilizou-se para determinar a espessura da camada fina a célula esquematizada na Figura 3.6, acoplando ao equipamento apresentado na Figura 3.5.

Figura 3.6: Célula utilizada para obtenção da distribuição de temperatura no leito.



Fonte: Adaptado de Lima, 2013.

Segundo Perazzini (2014), verificando a aproximação da camada fina a partir dos dados de umidade em função do tempo para diferentes alturas do leito é possível determinar a espessura da camada fina.

Aplicou-se tal metodologia, utilizando as alturas de leito de 1 e 2 cm.

3.3.5 Secagem em leito fixo com camada fina

Após determinada a camada fina, iniciou-se os testes utilizando-se o sistema de secagem com secador de leito fixo esquematizado na Figura 3.5.

Para os ensaios em camada fina, foi acoplada uma célula de camada fina, que pode ser observada na Figura 3.7.

Figura 3.7: Célula acoplada ao secador de leito fixo para ensaio de secagem em camada fina.



Fonte: Acervo pessoal, 2015.

Previamente, a célula foi pesada e seu valor anotado. A célula foi preenchida com os grãos de pimenta-do-reino na espessura de camada fina, e pesada em uma balança semi-analítica com precisão de 1×10^{-2} g.

A temperatura foi ajustada através do variador de voltagem (6) para o primeiro valor de 50°C . A velocidade do ar foi ajustada pela válvula do soprador para a velocidade de 2,0 m/s.

Quando o sistema entrou em regime permanente, a temperatura e a velocidade estabilizaram, a célula foi acoplada e, com o auxílio de 2 grampos foi fixada no sistema (7).

Tanto a temperatura quanto a velocidade do ar foram observadas durante todos os experimentos.

Com o auxílio do cronômetro digital, no intervalo de 10 minutos, a célula era desacoplada do sistema e pesada na balança digital. Após anotar o valor, a célula rapidamente era reacoplada ao sistema, e o cronômetro reiniciado. As medidas foram obtidas até a variação de pesagem entre duas amostras consecutivas estar dentro do erro experimental.

Os ensaios foram realizados para as temperaturas de 50, 60 e 70°C, com velocidade do ar de 1,0, 2,0 e 4,0 m/s, totalizando 9 experimentos.

Realizou-se a repetição para o sistema à temperatura de 70°C e velocidade do fluxo de ar de 4,0 m/s, analisando a reprodutibilidade dos dados.

Com os dados obtidos, foi possível determinar a umidade adimensional (MR) em função do tempo de secagem, a partir da Equação 23.

$$MR = \frac{\bar{X}_t - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} \quad (23)$$

Sendo: \bar{X}_t a umidade das amostras em um dado tempo “t”; X_{eq} a umidade de equilíbrio dinâmico; e X_0 a umidade média da amostra no tempo “0”.

3.4 Estimativa de parâmetros

Barrozo (1995) analisa algumas inferências estatísticas são especialmente úteis na discriminação de modelos. Foram obtidos o coeficiente de correlação quadrático (R^2), o erro quadrático da média (MSE), a raiz do erro quadrático da média (RMSE) e o chi-quadrado (χ^2), sendo os três últimos determinados pelas equações a seguir.

$$MSE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_{pred,i} - x_{exp,i}) \quad (24)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_{pred,i} - x_{exp,i})^2} \quad (25)$$

$$x^2 = \frac{1}{N-p} \sum_{i=1}^N (x_{pred,i} - x_{exp,i})^2 \quad (26)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização

4.1.1 Dimensões intrínsecas

Na tabela 4.1 estão apresentados os dados obtidos por análise de imagens das dimensões dos grãos de pimenta-do-reino e do teor de umidade ao chegarem ao Centro de Secagem do DEQ/UFSCar.

Tabela 4.1: Dimensões intrínsecas dos grãos de pimenta-do-reino in natura.

Dimensões Intrínsecas	Unidade	Amostra
Umidade em base úmida	$X_{bu}[\%]$	65,0%
Umidade em base seca	X_{bs}	2,06±0,01
Comprimento	L [mm]	7,40±0,12
Largura	W[mm]	7,19±0,12
Espessura	T[mm]	7,09±0,12
Diâmetro Mínimo	$D_{min}[\text{mm}]$	7,19±0,12
Diâmetro Máximo	$D_{máx}[\text{mm}]$	7,40±0,12
Diâmetro Médio	$D_m[\text{mm}]$	7,24±0,12
Perímetro	P[mm]	23,72±0,74
Área Projetada	$A_p[\text{mm}^2]$	44,86±2,24
Área Superficial	$S[\text{mm}^2]$	160,26±7,19
Volume	$V[\text{mm}^3]$	190,59±9,44
Esfericidade	$\varphi [-]$	0,97

Fonte: Acervo pessoal, 2015.

4.1.2 Granulometria

As frações mássicas obtidas da distribuição granulométrica dos grãos de pimenta-do-reino preta, com 50 e 10% de umidade (base úmida) podem ser observadas na Tabela 4.2.

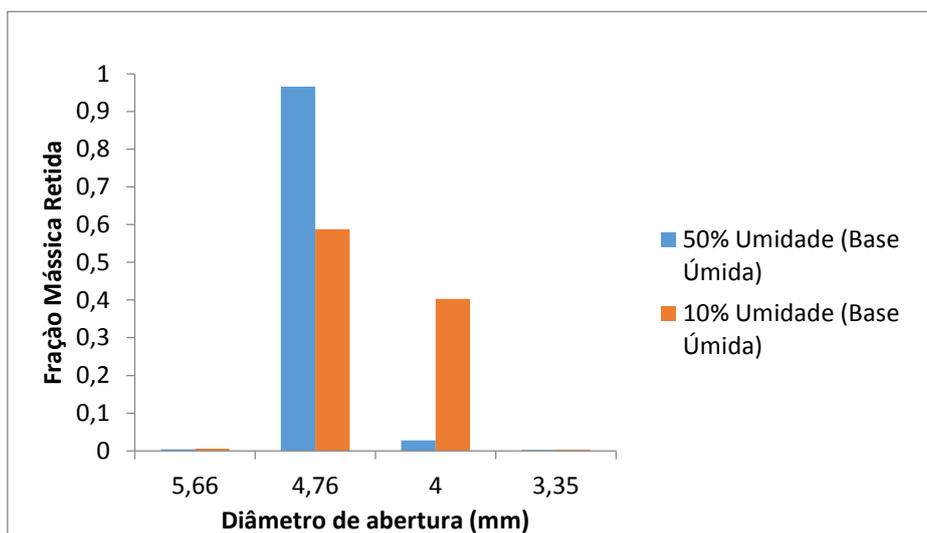
Tabela 4.2: Fração mássica de grãos retidos para as umidades de 10 e 50% (b.u.).

Diâmetro Médio [mm]	Fração mássica retida (%)	
	10% (b.u.)	50% (b.u.)
5,66	0,60	0,39
4,76	58,74	96,62
4,00	40,31	2,78
3,35	0,34	0,21

Fonte: Acervo pessoal, 2015.

Através dos dados acima, pode-se construir um histograma (Figura 4.1).

Figura 4.1: Histograma da distribuição granulométrica dos grãos para umidades de 10 e 50% (b.u.).



Fonte: Acervo pessoal, 2015.

Pode-se observar que, para a umidade inicial (50% b.u.), 97,02% dos grãos de pimenta-do-reino apresentam diâmetro superior a 4,76 mm. Observa-se também que para a umidade final (10% b.u.), 99,05% dos grãos possuem diâmetro entre 4,00 e 5,65 mm. Tais dados são semelhantes aos dados presentes no trabalho de Murthy et al. (1998).

Observa-se que os valores estão abaixo do esperado em virtude da camada externa dos grãos estarem chochas no momento do experimento.

O diâmetro médio de Sauter, para os diferentes teores de umidade podem ser observados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Diâmetro de Sauter dos grãos para umidades de 10 e 50% (b.u.).

Umidade Base Úmida	\bar{D} (mm)
10%	4,42
50%	4,73

Fonte: Acervo pessoal, 2015.

É possível verificar a redução do diâmetro de Sauter com a diminuição do teor de umidade do grão, que representa um processo de encolhimento durante a secagem da pimenta-do-reino.

4.1.3 Massa específica aparente

Após a realização dos experimentos de picnometria líquida em tolueno, obteve-se o valor da massa específica aparente para a umidade de 10% (b.u.) de 0,95 g/cm³, e para umidade de 50% (b.u.) de 1,05 g/cm³.

Com a redução do teor de umidade, o valor da densidade aparente diminuiu. Isso indica que, ao se reduzir a umidade da amostra de grãos, a sua massa é reduzida mais rapidamente que o volume. Foi relatado esse comportamento no trabalho de Couto et al.(1999).

4.1.4 Massa específica real

As amostras utilizadas nesse experimento tinham umidade de 10% (b.u.). A partir de três repetições, encontrou-se o valor médio da massa específica real de 1,016±0,003 g/cm³.

Não foram encontrados dados na literatura para comparar com os obtidos. Em comparação com a massa específica aparente, a massa específica real foi maior, o que era esperado.

4.1.5 Densidade *bulk*

Para a densidade *bulk* à umidade de 10% (b.u.), após 100 batidas realizadas segundo a metodologia, obteve-se um leito com altura média de 96 cm³, e utilizando a massa de amostra de 59,36 g, o que resultou em um valor de densidade *bulk* igual a 0,62 g/cm³.

Para umidade de 55% (b.u.), obteve-se após 100 batidas numa altura média de leito de 160 cm³, e com a massa de amostra de 111,99 g, o que resultou num valor de densidade *bulk* igual a 0,70 g/cm³.

4.1.6 Porosidades

A partir dos dados obtidos com os ensaios de picnometria líquida em tolueno, de picnometria gasosa a hélio e dos testes em proveta, pode-se calcular a porosidade da partícula, a porosidade de *bulk* e a porosidade total. Pode-se observar os resultado na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Porosidades dos grãos de pimenta-do-reino.

Porosidade	Umidade (b.u.)	
	10%	55%
ε_p	0,021	0,019
ε_b	0,347	0,333
ε_t	0,361	0,346

Fonte: Acervo pessoal, 2015.

Para a variação de umidade de 10% a 55% (b.u.), todas as porosidades tiveram variação inferior a 10%.

4.1.7 Condutividade térmica efetiva

Na tabela 4.5 estão apresentados os dados obtidos de K_{ef} dos grãos de pimenta-do-reino na umidade inicial (55% b.u.) e para umidade de 10% (b.u.).

Tabela 4.5: K_{ef} para diferentes umidades da amostra de grãos de pimenta-do-reino.

Umidade (b.u.)	K_{ef} (W/m.K)
10%	0,024±0,007
55%	0,034±0,007

Fonte: Acervo pessoal, 2015.

De acordo com os dados da Tabela 4.5, no intervalo de 10 a 55% da umidade (b.u.), o K_{ef} dos leitos de grãos de pimenta do reino variou de 0,024 a 0,034 W/m.K, um crescimento de 39,3%.

Tal redução do valor da condutividade térmica deve-se ao fato de que quanto menor a umidade, menor é a densidade de *bulk*, dessa forma, há maior quantidade de ar (mal condutor térmico) no sistema, reduzindo a condução térmica. Porém, tal fato é menos significativo em relação ao fato de que os grãos com umidade de 10% b.u. são muito rígidos, fazendo com que a área de contato entre eles seja pequena. Os grãos com umidade de 50% possuem flexibilidade na camada externa, aumentando a área de contato, favorecendo a condutividade térmica.

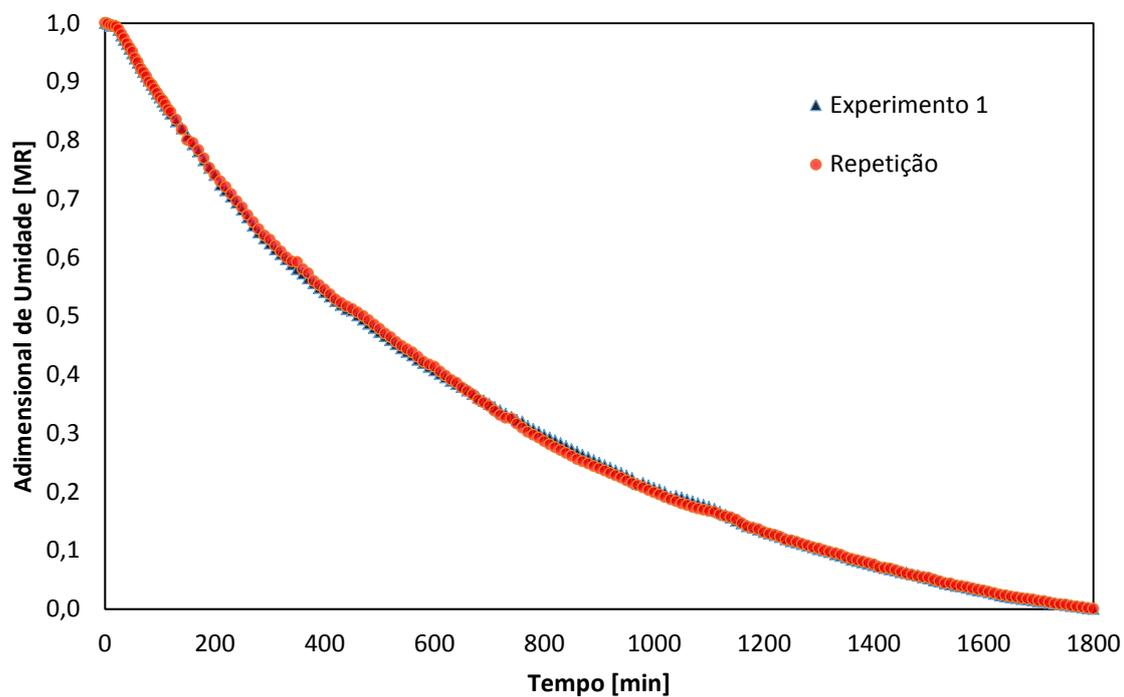
4.2 Secagem

4.2.1 Secagem em estufa

Através dos dados de umidade e tempo obtidos ao longo de cada experimento, variando-se a temperatura, traçaram-se as curvas de umidade adimensional (MR) em função do tempo de secagem com a respectiva repetição.

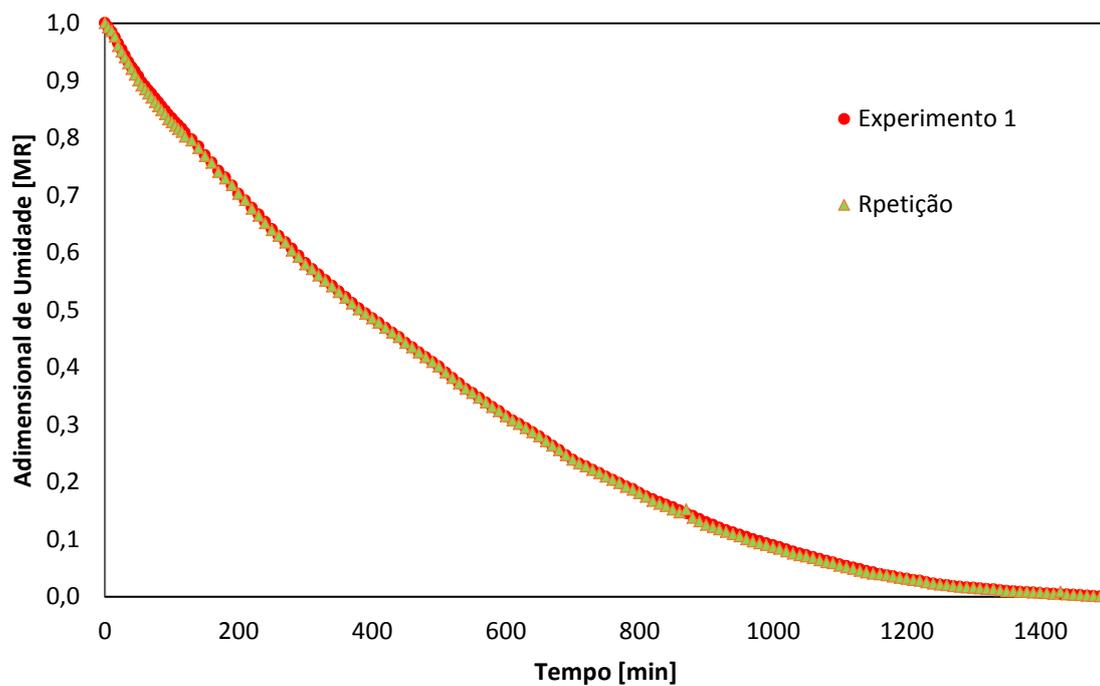
O adimensional de umidade (MR) foi obtido a partir da Equação 23. As figuras 4.2 a 4.4 apresentam os dados experimentais de Adimensional de Umidade pelo tempo para as temperaturas de 50 a 70°C.

Figura 4.2: Dados experimentais da cinética de secagem em estufa para temperatura de 50°C.



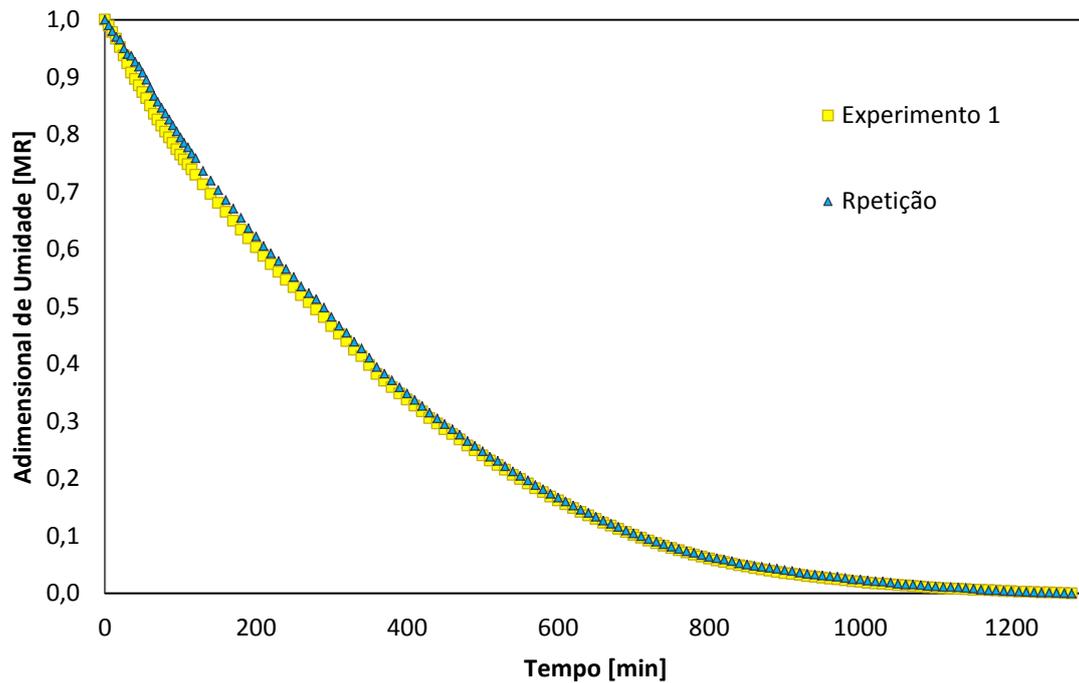
Fonte: Acervo pessoal, 2015.

Figura 4.3: Dados experimentais da cinética de secagem em estufa para temperatura de 60°C.



Fonte: Acervo pessoal, 2015.

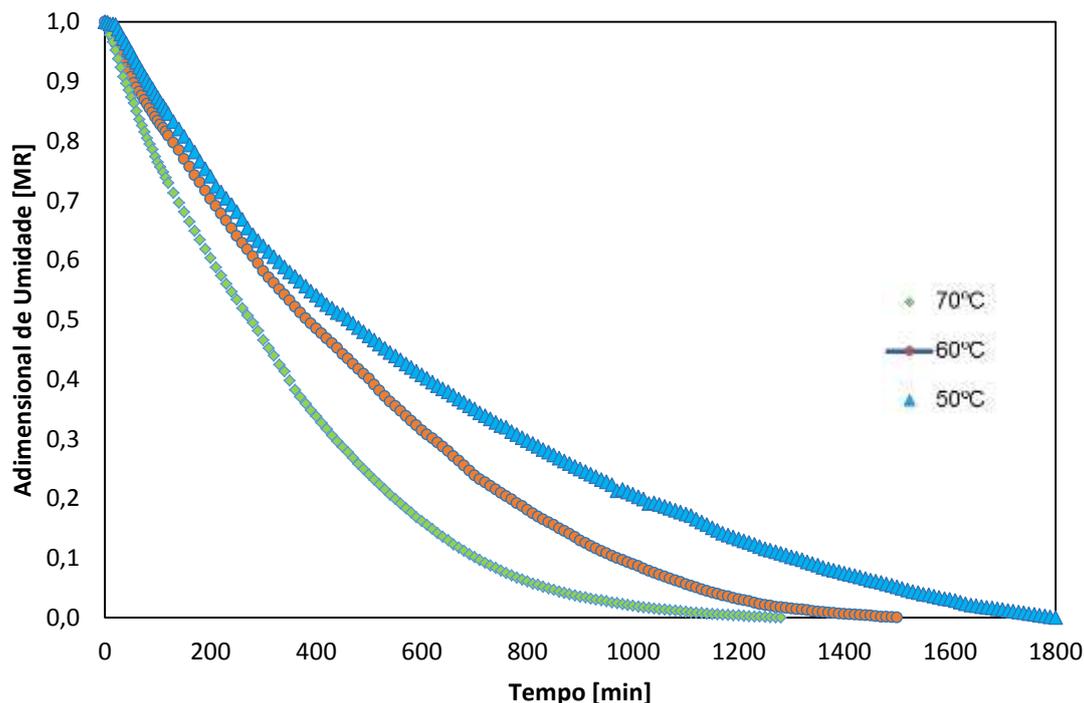
Figura 4.4: Dados experimentais da cinética de secagem em estufa para temperatura de 70°C.



Fonte: Acervo pessoal, 2015.

Em uma primeira análise estatística, para todas as temperaturas os valores do coeficiente de correlação (R^2) foram maiores que 0,999, e o valor do erro parcial médio (MSE) inferior a 1×10^{-3} entre experimentos a mesma temperatura, evidenciando a reprodutibilidade da secagem em estufa para os grãos de pimenta-do-reino.

Figura 4.5: Comparativo dos dados experimentais da cinética de secagem para as temperaturas de 50, 60 e 70°C.



Fonte: Acervo pessoal, 2015.

Os gráficos de umidade adimensional em função do tempo mostrados na figura 4.5 permitem uma observação visual dos efeitos da temperatura sobre a secagem dos grãos de pimenta-do-reino preta.

Pode-se observar que, com o aumento da temperatura, o tempo de secagem para obter o adimensional de umidade igual a 0 foi maior para a temperatura de $T=50^{\circ}\text{C}$; de forma intermediária para a secagem a temperatura de $T=60^{\circ}\text{C}$; e a secagem para temperatura de $T=70^{\circ}\text{C}$ a mais rápida, como esperado.

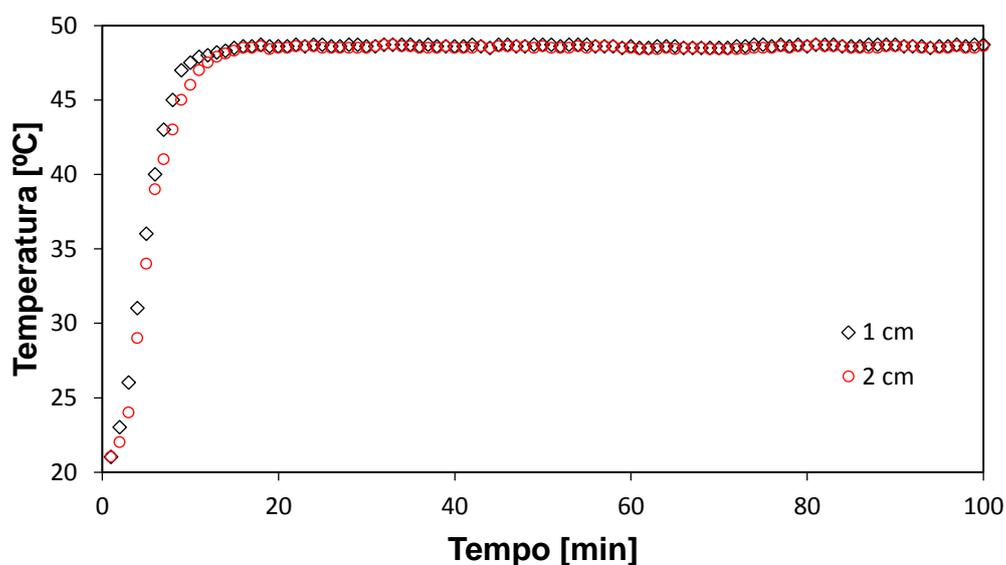
Tal comportamento evidencia a influência da temperatura no processo de secagem dos grãos de pimenta-do-reino, permitindo obter-se quantitativamente informações úteis para análise da secagem e projetos futuros.

4.2.2 Determinação da camada fina

Através das medidas de temperatura ao longo da célula da Figura 3.6, na página 35, foram determinadas as distribuições de temperatura para o leito de grãos de pimenta-do-reino preta.

Os ensaios foram realizados na temperatura de 50°C e com alta velocidade do ar (4,0 m/s), com o intuito de que a transferência de calor convectiva entre a superfície do meio poroso e o ar seja grande o suficiente para que este fenômeno seja considerado desprezível em relação à condução de calor, sem comprometimento das análises (PERAZZINI, 2014). Foram geradas as distribuições de temperatura representadas na Figura 4.6.

Figura 4.6: Temperatura em função do tempo para diferentes espessuras de meio.



Fonte: Acervo pessoal, 2015.

A célula antes de ser acoplada ao secador de leito fixo possuía a mesma temperatura em todas as posições medidas. Quando acoplada ao sistema, iniciava o processo de transferência de calor entre o ar e o leito até o tempo de 100 minutos, tempo previamente verificado para estabilização da temperatura nos pontos.

Pode-se verificar que a partir das medidas realizadas pelos termopares em diferentes alturas do leito, que a espessura que apresentou diferença

inferior a $0,5^{\circ}\text{C}$, denotando condição de camada fina, foi a de aproximadamente 2,0 cm. Tal espessura corresponde assim, ao menor elemento de volume representativo do sistema. Dessa forma, adotou-se a espessura de 1 cm para este trabalho, por facilitar os procedimentos experimentais.

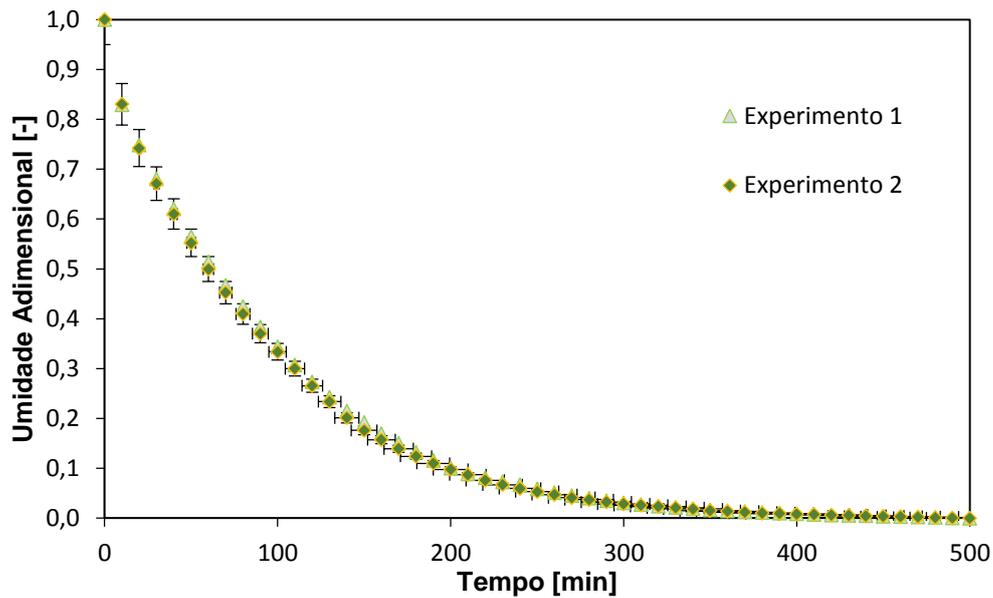
Tal técnica propiciou a obtenção da espessura da célula de medida no estudo de cinética de secagem em leito fixo e camada fina.

4.2.3 Secagem em leito fixo com camada fina

Neste item será apresentada a análise de cinética de secagem em camada fina dos grãos de pimenta-do-reino, em que se considera constante as condições externas, ou seja, admite-se que o ar de secagem encontra-se em condições constantes de umidade, temperatura e velocidade. Dessa forma, foi possível observar a variação da umidade dos grãos de pimenta-do-reino no intervalo de tempo utilizado.

Os dados de secagem foram reprodutíveis, uma vez que a diferença entre os dados obtidos no experimento inicial e nas repetições são inferiores aos erros das medidas. A partir da Figura 4.7 observa-se a proximidade das repetições dentro do erro padrão. Tais resultados confirmam a reprodutibilidade dos dados de secagem obtidos e auxiliam na verificação da metodologia experimental utilizada.

Figura 4.7: Dados experimentais de cinética de secagem em experimentos distintos para as mesmas condições operacionais ($T=70^{\circ}\text{C}$, $v_{\text{ar}}=4,0\text{ m/s}$).

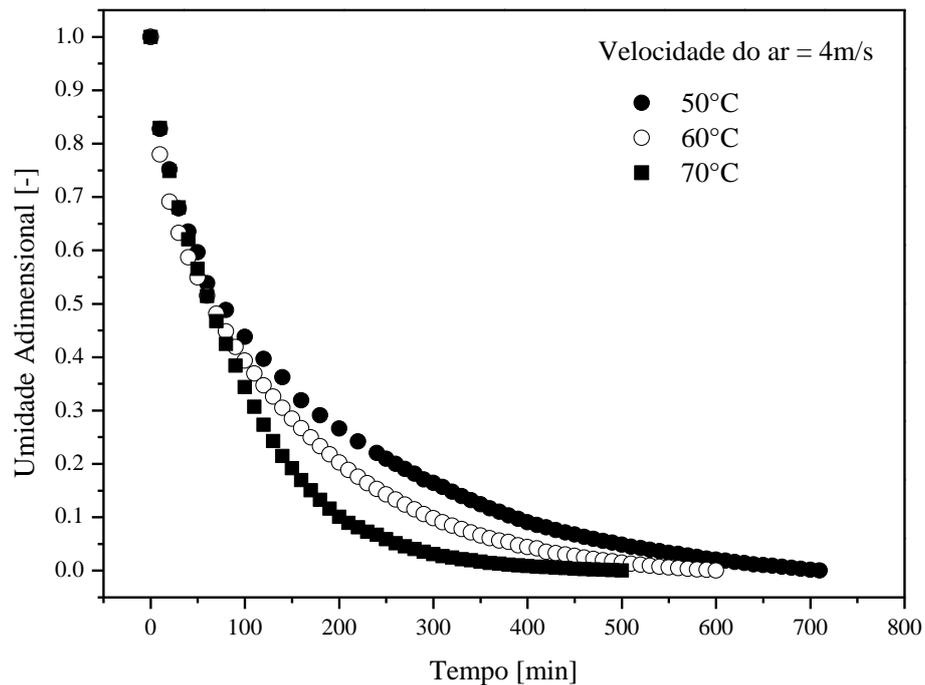


Fonte: Acervo pessoal, 2015.

Os gráficos de umidade adimensional em função do tempo foram construídos com o objetivo de permitir a observação visual dos efeitos da temperatura e da velocidade do ar na cinética de secagem dos grãos de pimenta-do-reino preta em camada fina.

Na Figura 4.8 pode-se verificar os dados experimentais da cinética de secagem de grãos de pimenta-do-reino nas temperaturas de 50, 60 e 70°C, expressos pela umidade adimensional em função do tempo de secagem.

Figura 4.8: Dados experimentais de cinética de secagem parametrizados na temperatura do ar.



Fonte: Acervo pessoal, 2015.

Pode-se observar pela Figura 4.8, que nos primeiros 100 minutos de experimento, a temperatura não exerce influência significativa na secagem. Isso se deve ao fato da água retirada neste intervalo de tempo ser fracamente ligada ao substrato. Dessa forma, pequenas quantidades de energia são suficientes para a retirada da água do material. A partir de tal tempo, pode-se claramente observar que o tempo de secagem é menor para a temperatura de 70°C, intermediário para 60°C e maior para 50°C, ou seja, com o aumento da temperatura ocorreu diminuição do tempo de secagem. Uma temperatura mais elevada significa maior fornecimento de energia no sistema com base na equação de calor sensível, descrita na equação 27:

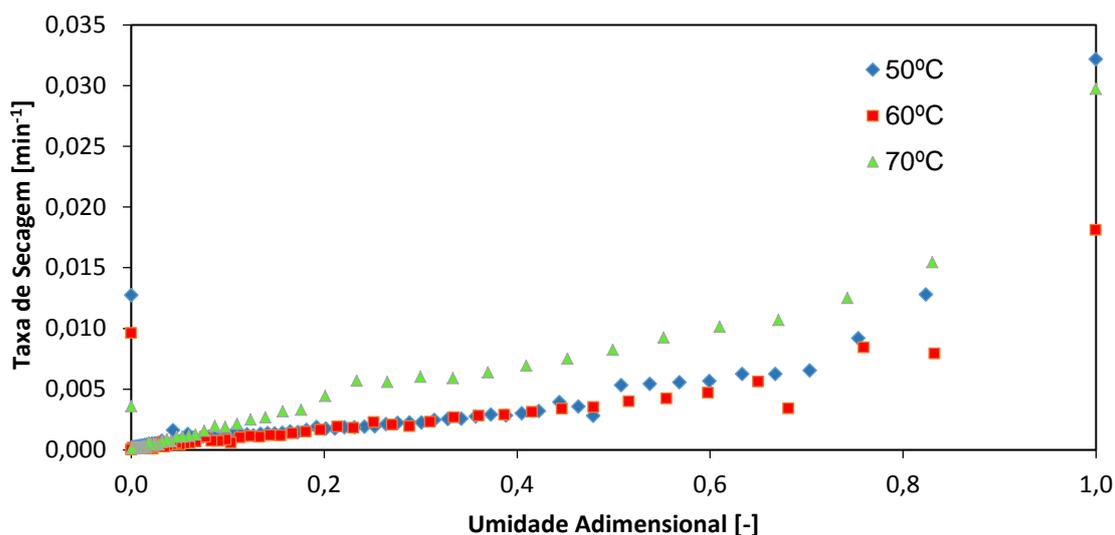
$$Q = m \cdot c_p \cdot \Delta T \quad (27)$$

Como $\Delta T = (T - T_{ref})$, admitindo-se determinado T_{ref} , quanto maior for a temperatura fornecida ao leito, maior será a quantidade de energia térmica no processo, sendo m e c_p constantes (ar atmosférico). Ao fornecer mais energia ao sistema, a remoção de água do leito entre 100 e 400 minutos aumentou significativamente (visível no gráfico), ou seja, os grãos de pimenta-do-reino

apresentaram taxa de secagem mais elevada, o que caracteriza o favorecimento da difusão interna a temperaturas maiores.

A cinética de secagem da pimenta-do-reino preta apresenta as mesmas características da maioria dos grãos agrícolas (ALMEIDA et al., 2009), ou seja, existe uma clara dependência da taxa de secagem com a temperatura do ar, conforme pode-se observar na Figura 4.9. Deve-se ter cuidado ao aumentar-se a temperatura, pois segundo Peske et al. (2003), a utilização de temperaturas elevadas permite uma secagem mais rápida, porém, pode provocar diferença de teor de água entre a periferia e o centro da semente, gerando um gradiente de pressão possível de causar danos mecânicos.

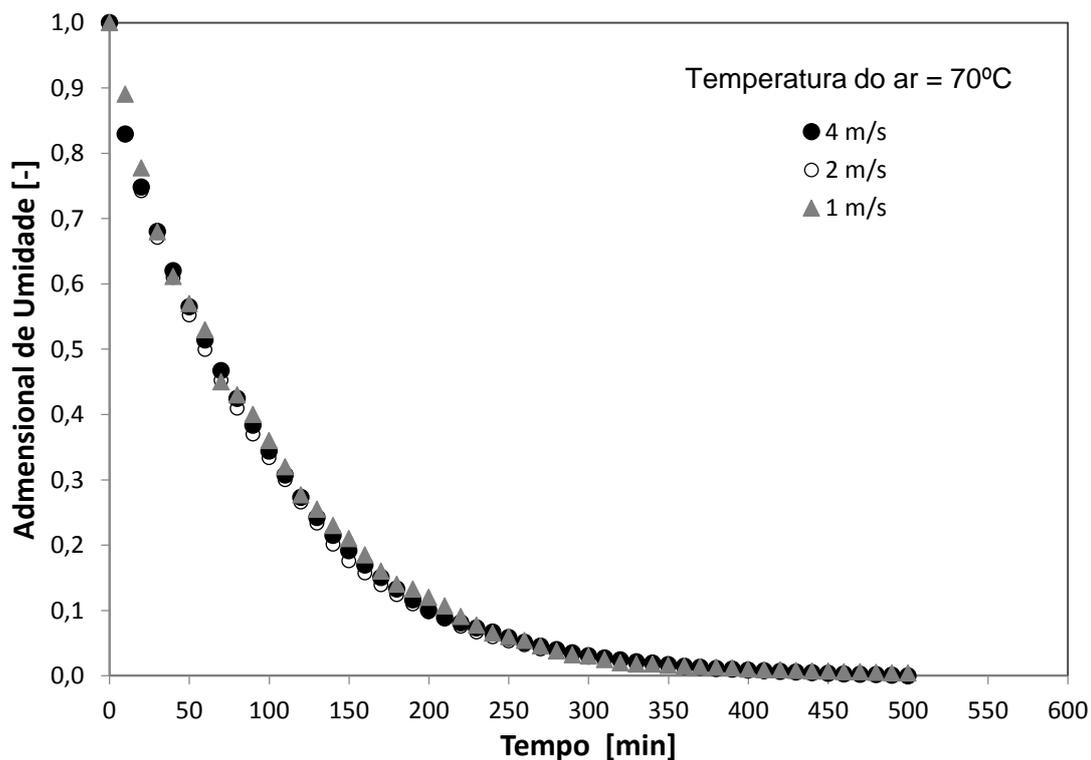
Figura 4.9: Taxa de secagem em função da umidade adimensional parametrizados na temperatura do ar ($v_{ar}=4m/s$).



Fonte: Acervo pessoal, 2015.

Na Figura 4.10 são mostrados os dados obtidos nos experimentos de cinética de secagem, sendo expressos pela umidade adimensional em função do tempo de secagem, fixando a mesma temperatura e variando a velocidade do ar em 1,0, 2,0 e 4,0 m/s, respectivamente.

Figura 4.10: Dados experimentais de cinética de secagem parametrizados na velocidade do ar ($T=70^{\circ}\text{C}$).



Fonte: Acervo pessoal, 2015.

De forma visual, observa-se que a velocidade do ar, entre 1,0 e 4,0 m/s, não exerce influência significativa no processo de secagem, ou seja, o efeito convectivo é desprezível para a camada fina, o que era esperado para um material biológico. Estatisticamente também pode-se verificar essa afirmação, conforme a Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Dados estatísticos no comparativo dos pontos experimentais parametrizados na velocidade do ar em diferentes temperaturas.

T [$^{\circ}\text{C}$]	R^2	MSE	RMSE	χ^2
50	0,9987	0,0083	0,0111	1,37E-04
60	0,9956	0,0174	0,0207	4,51E-04
70	0,9984	0,0140	0,0168	2,96E-04

Fonte: Acervo pessoal, 2015.

Os valores de R^2 foram elevados ($R^2 > 0,99$) para todas as temperaturas. Além disso, os valores calculados de MSE, RMSE e χ^2 foram baixos, representando proximidade no comportamento dos pontos experimentais para

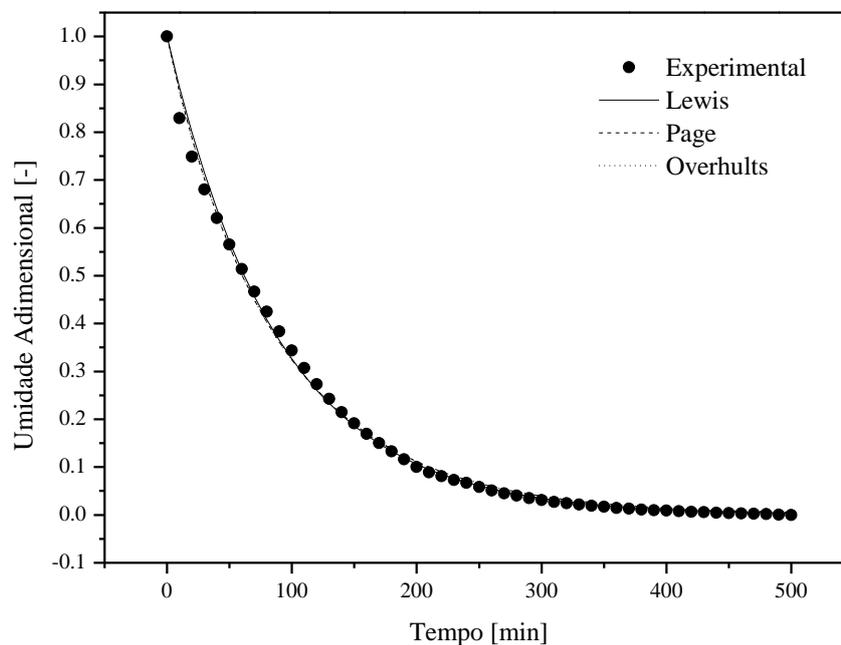
velocidades do ar diferentes, comprovando a não influência desse parâmetro na secagem de pimenta-do-reino preta.

Este efeito sugere que a resistência externa não influencia a secagem e nas condições de operação utilizadas, o fenômeno que controla a secagem da pimenta-do-reino é a difusão interna.

Uma das formas utilizadas para descrever a secagem de grãos em camada fina é através de modelos semi-empíricos e empíricos. Os dados experimentais obtidos foram submetidos à análise de regressão, com a finalidade de obter o modelo matemático que melhor representasse o processo de secagem dos grãos de pimenta-do-reino. Aos dados experimentais de secagem foram ajustados os modelos de Page, Lewis e Overhults e o Difusivo (Tabela 2.2).

Na Figura 4.11 pode-se visualizar os modelos ajustados aos pontos experimentais.

Figura 4.11: Curva de secagem ajustada pelos modelos de Lewis, Page e Overhults.



Fonte: Acervo pessoal, 2015.

Observando o ajuste dos modelos aos pontos experimentais, há dificuldade em selecionar o modelo que represente o melhor ajuste aos dados, dessa forma, utiliza-se ferramentas estatísticas com este objetivo.

O coeficiente de determinação (R^2) foi o primeiro critério estatístico utilizado para selecionar a melhor correlação, como nos trabalhos de Prado (1999), Martins (2000) e Afonso Júnior et al. (2000).

Madamba et al. (1996) ressaltam que o coeficiente de determinação (R^2), isolado, não é capaz de determinar satisfatoriamente o melhor modelo, sendo necessário analisar outros coeficientes.

Assim, aplica-se outras ferramentas de análise estatística, como o erro quadrático da média (MSE) da Equação 24, a raiz do erro quadrático da média (RMSE) da Equação 25 e o chi-quadrado (χ^2) da Equação 26.

Segundo Pereira (2010), quanto maior o valor de R^2 e menor os valores de MSE, RMSE e χ^2 , melhor será a representatividade do modelo em relação aos pontos experimentais.

Os valores obtidos para cada análise estatística no experimento de 70°C e velocidade do ar de 4,0 m/s podem ser visualizados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Resultados estatísticos da estimação por mínimos quadrados para a secagem a temperatura de 70° e velocidade do ar de 4,0m/s.

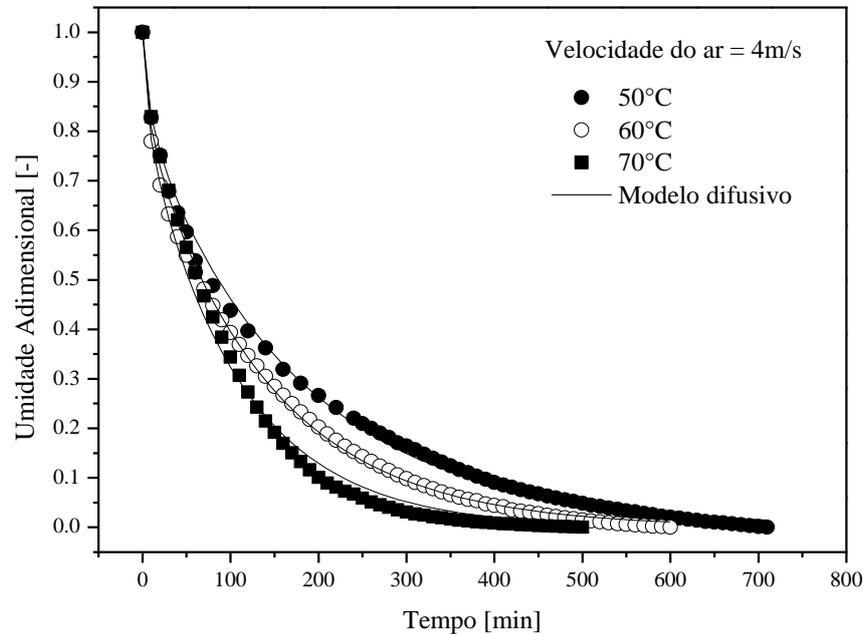
Modelo	R^2	MSE	RMSE	χ^2
Lewis	0,9967	0,0077	0,0143	10,1779
Page	0,9986	0,0096	0,0132	8,3555
Overhults	0,9971	0,0096	0,0132	8,3558
Difusivo	0,9905	0,0019	0,0023	7,4216

Fonte: Acervo pessoal, 2015.

Pode-se verificar a partir dos dados estatísticos presentes na Tabela 4.4 que o Modelo Difusivo possui valor de coeficiente de determinação próximo a um e dentre todos os modelos, apresenta os menores valores do erro parcial médio, da raiz quadrada do erro médio e de chi-quadrado. Dessa forma, o Modelo Difusivo com D_{ef} constante é o mais adequado para representar a cinética dos grãos de pimenta-do-reino preta. Isso implica que os mecanismos difusivos de transferência de massa e a umidade interna dos grãos difundem através da estrutura porosa do material até ser evaporada na superfície, o que ocasiona a diminuição da taxa de secagem.

Na Figura 4.12 observar-se claramente o bom ajuste do Modelo Difusivo aos pontos experimentais.

Figura 4.12: Curvas de secagem ajustadas pelo Modelo Difusivo.



Fonte: Acervo pessoal, 2015.

Como esperado, os valores do coeficiente de difusividade efetiva determinados pelo modelo difusivo aumentaram com o aumento da temperatura, evidenciando a diminuição da resistência interna, o que facilita a difusão de umidade dentro do grão. Tais valores são verificados na Tabela 4.8. A utilização do modelo para altas temperaturas pode não apresentar o mesmo ajuste, pois a rápida perda de umidade pode contrair as células superficiais do grão, contraindo mais do que o interior. Quando esta tensão, induzida pelo estresse provocado pelo gradiente de umidade, for superior ao esforço suportado pelo grão, ocorrem trincas (SARKER et al., 1996).

Tabela 4.8: Valores da Difusividade Efetiva para a faixa de temperatura de secagem.

T(°C)	D_{ef} (m ² /min)
50	$5,71 \times 10^{-8}$
60	$7,28 \times 10^{-8}$
70	$9,30 \times 10^{-8}$

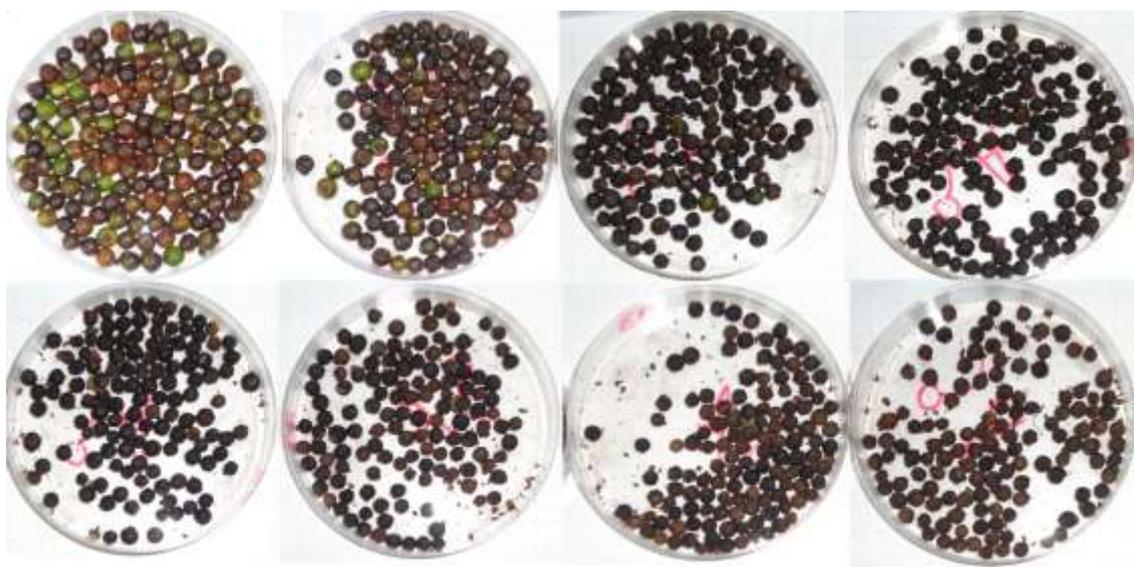
Fonte: Acervo Pessoal, 2015.

4.2.4 Encolhimento

Para avaliar o efeito da secagem na mudança de forma e encolhimento do fruto, bem como dos seus subsistemas, foi realizada a tomada de imagens durante todo o processo de secagem para cada parte estudada. As imagens foram analisadas com o auxílio do software Image Pro Plus[®], para constatar o efeito da secagem sobre o encolhimento dos grãos de pimenta-do-reino preta.

Na Figura 4.13 observa-se as imagens dos grãos de pimenta-do-reino que foram fotografadas no ângulo superior durante o processo de secagem no secador de leito fixo e posteriormente foram analisadas pelo software Image Pro Plus[®],

Figura 4.13: Imagens dos grãos de pimenta-do-reino durante o processo de secagem.

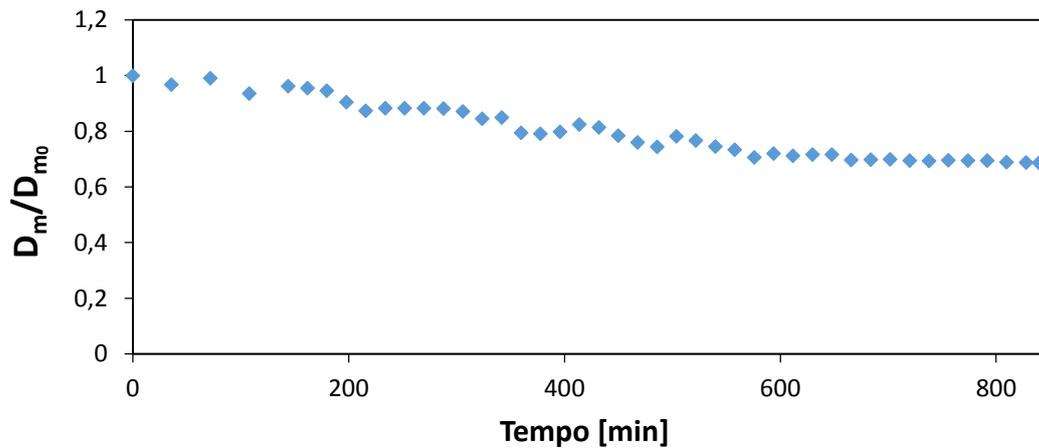


Fonte: Acervo pessoal, 2015.

Após a análise de imagens pelo software, foram utilizadas as Equações 2, 3, 4 e 5 para calcular os valores do diâmetro médio da partícula, volume, área superficial, perímetro e esfericidade durante o processo de secagem dos grãos de pimenta-do-reino preta.

Nas Figuras de 4.14 a 4.21 são apresentados os resultados dos dimensionais de diâmetro médio, diâmetro mínimo, diâmetro máximo, perímetro, área superficial, volume e esfericidade durante o processo de secagem.

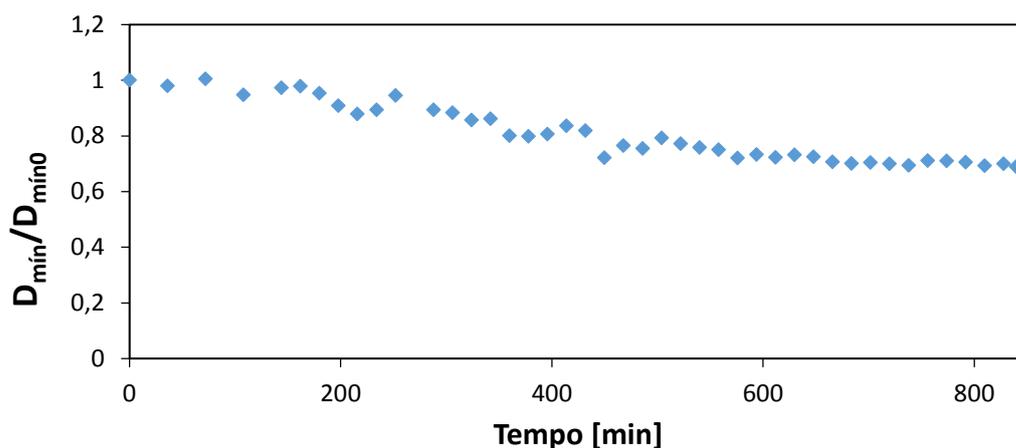
Figura 4.14: Adimensional de diâmetro médio em função do tempo de secagem ($T=50^{\circ}\text{C}$, $v_{\text{ar}}=2,0 \text{ m/s}$).



Fonte: Acervo pessoal, 2015.

O diâmetro médio dos grãos de pimenta-do-reino foi reduzido a 68% do diâmetro médio inicial durante o processo de secagem. Do início do processo até o tempo de 600 minutos, pode-se notar diminuição do diâmetro médio da amostra até 70% do valor inicial. Dos 600 minutos até o final do experimento, a variação do diâmetro médio adimensional foi de apenas 2%. Nesse último período do experimento, os grãos estão enrijecidos pelo processo de secagem, e o encolhimento é reduzido significativamente.

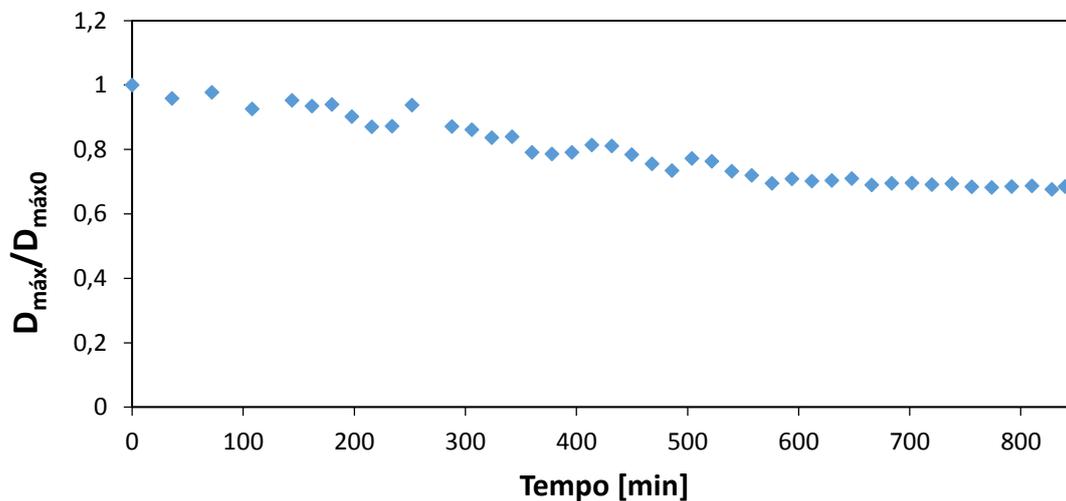
Figura 4.15: Adimensional de diâmetro mínimo em função do tempo de secagem ($T=50^{\circ}\text{C}$, $v_{\text{ar}}=2,0 \text{ m/s}$).



Fonte: Acervo pessoal, 2015.

O diâmetro mínimo praticamente acompanha o comportamento apresentado pelo diâmetro médio. Durante o experimento, o diâmetro mínimo foi reduzido a 69% do valor inicial.

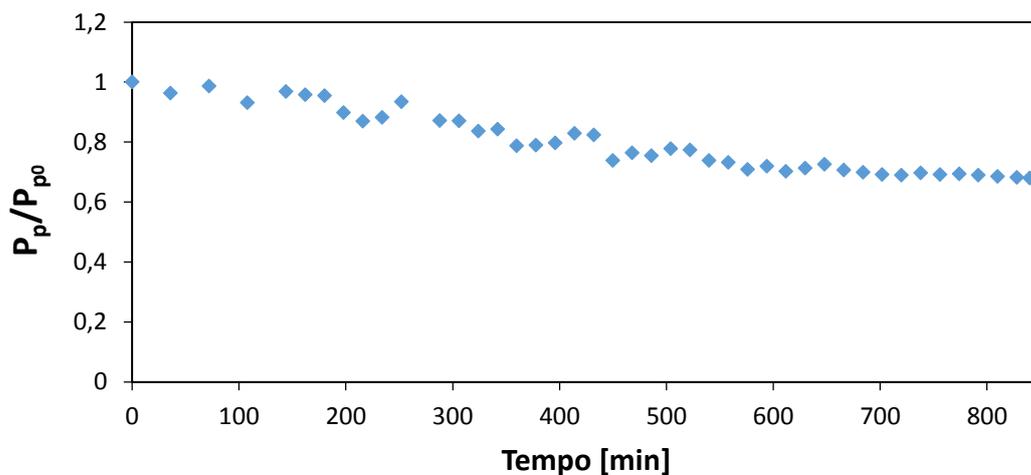
Figura 4.16: Adimensional de diâmetro máximo em função do tempo de secagem (T=50°C, v_{ar}=2,0 m/s).



Fonte: Acervo pessoal, 2015.

O diâmetro máximo segue o comportamento observado nos dois gráficos anteriores. O diâmetro médio diminuiu a 69% do valor inicial.

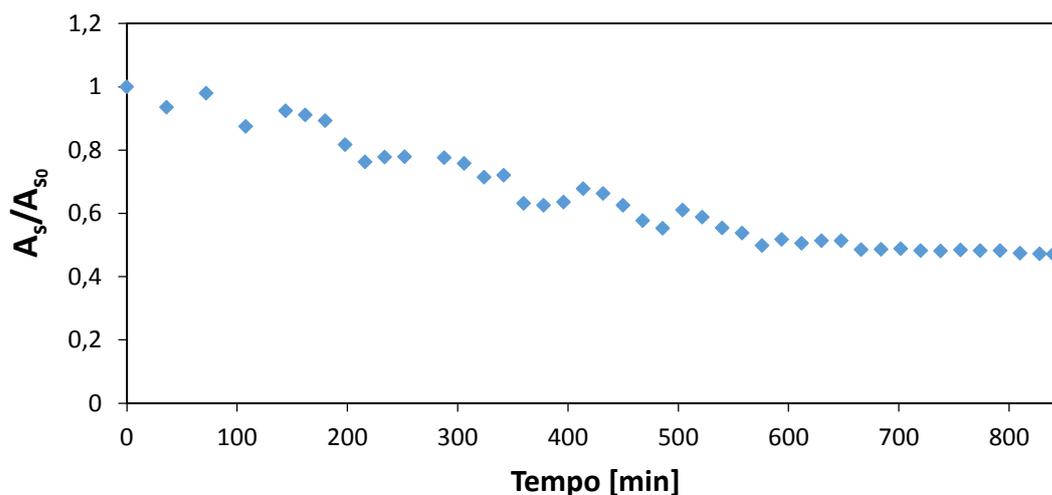
Figura 4.17: Adimensional de perímetro em função do tempo de secagem (T=50°C, v_{ar}=2,0 m/s).



Fonte: Acervo pessoal, 2015.

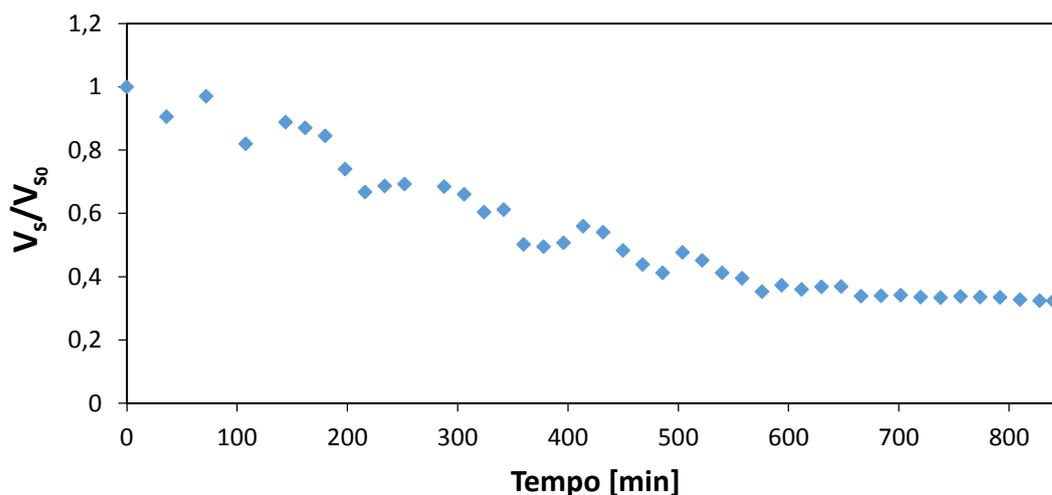
Na figura 4.17 nota-se o comportamento do adimensional de perímetro durante o processo de secagem nas condições experimentais dadas. A redução do perímetro foi de 34% durante o experimento. Até 650 minutos de experimento, a variação de perímetro foi de 33%, e após esse momento, de apenas 1% em relação ao perímetro inicial. Novamente, o enrijecimento do material diminui o encolhimento.

Figura 4.18: Adimensional de área superficial em função do tempo de secagem ($T=50^{\circ}\text{C}$, $v_{\text{ar}}=2,0 \text{ m/s}$).



Fonte: Acervo pessoal, 2015.

Figura 4.19: Adimensional de volume em função do tempo de secagem ($T=50^{\circ}\text{C}$, $v_{\text{ar}}=2,0 \text{ m/s}$).



Fonte: Acervo pessoal, 2015.

A redução de volume foi a mais acentuada entre as medidas realizadas. O volume reduziu-se em 68% do volume inicial. A redução de volume até o

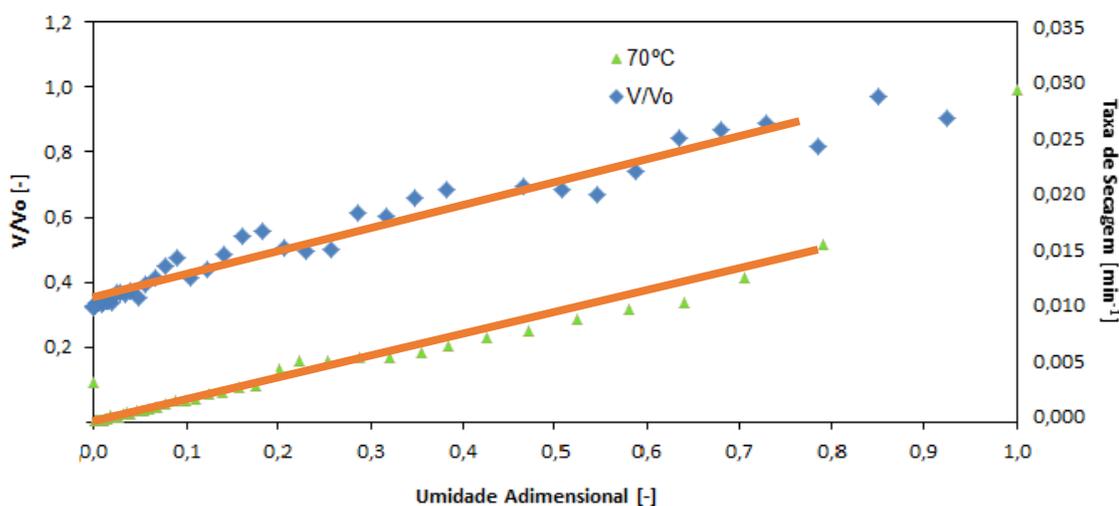
tempo $T = 660$ minutos foi também, de 68%, evidenciando o enrijecimento do material e interrupção do encolhimento durante o experimento.

Segunda Embrapa (2004) a redução do volume do material é de 2/3 com relação ao inicial (67%), portanto os dados obtidos experimentalmente estão coerentes com os informados na literatura.

Observa-se nas Figuras 4.16 e 4.17 que a área superficial diminui durante o processo de secagem, com comportamento similar ao do volume. Segundo Macminn et al. (1997), tal fato ocorre em consequência das modificações estruturais associadas às alterações celulares do produto, devido a retirada de água durante o processo de secagem. A desidratação dos grãos reduz os espaços intercelulares e entre constituintes, modificando as suas dimensões e, por conseguinte, o seu volume, e sua área da superfície. Com isso os espaços anteriormente ocupados por água foram preenchidos pela matéria seca do grão.

Mayor et al.(2004) argumentam que o encolhimento de materiais biológicos aumenta com o aumento do volume de água removida, uma vez que, quanto maior a quantidade de água removida do material, maiores serão as tensões de contração originadas no interior do mesmo.

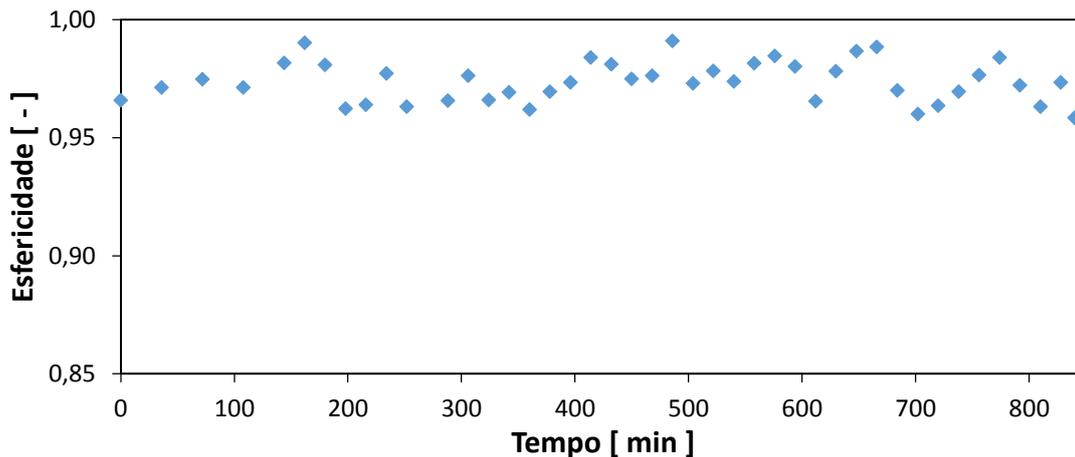
Figura 4.20: A taxa de secagem e a redução do volume. ($v_{ar}=4,0$ m/s, $T=70^{\circ}\text{C}$)



Fonte: Acervo pessoal, 2015.

Na figura 4.20 tem-se em uma só figura a taxa de secagem a temperatura de 70°C e o adimensional de volume de um mesmo experimento. O comportamento de ambos é o mesmo, constatando que o encolhimento do grão ocorre a partir da taxa de retirada de água, ou seja, o encolhimento do grão compensa a retirada de água durante o processo de secagem.

Figura 4.21: Esfericidade em função do tempo (T=50°C, $v_{ar}=2,0$ m/s).



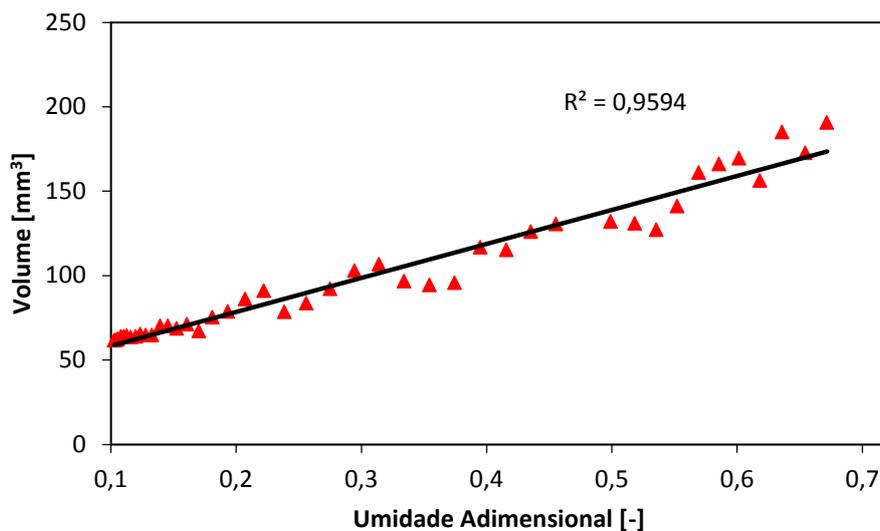
Fonte: Acervo pessoal, 2015.

A variação de esfericidade permaneceu entre 0,95 e 1,00 durante todo o processo de secagem. A proximidade ao valor unitário indica a manutenção da geometria esférica durante o experimento. Dessa forma, pode-se inferir que não há deformação do produto. Além disso, para futuras modelagens, pode-se realizar o equacionamento dos fenômenos de transferência envolvidos em geometria esférica.

Em todas as figuras (Figuras de 4.14 a 4.20), observam-se oscilações periódicas durante o encolhimento, tal fato, provavelmente, ocorre em virtude da formação de nervuras na superfície do grão (relevos superficiais), gerando uma superfície bastante irregular, que pode ser visualizada nas Figuras 2.9.

Na Figura 4.22, observa-se o volume da amostra em função da umidade. Sobre os pontos foi inserida uma linha de tendência linear e calculado o valor do coeficiente de determinação.

Figura 4.22: Volume dos grãos de pimenta-do-reino em função da umidade adimensional



Fonte: Acervo pessoal, 2015.

Pode-se observar que o encolhimento foi linear, gerando considerável concordância entre os dados experimentais e os previstos por ajuste linear ($R^2 = 0,9594$). O encolhimento linear foi também observado no trabalho de Lopéz et al. (2012) que estudou o encolhimento de chuchu na secagem com temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C, e no trabalho de Lopes (2013) que estudou o encolhimento de fatias de abacaxi com secagem de 40, 50, 55 e 70°C. Isto indica que é um comportamento observado para vários produtos agrícolas.

Observa-se também que no período final da secagem, em que a umidade (b.u.) possui valores inferiores a 0,15 (b.u.), a curva obtida indica uma estabilização do volume, que corresponde ao enrijecimento das amostras em umidades muito baixas. Tal análise também é feita nos trabalhos de Lopes (2013), Hatamipour (2002) e Nicoletti (2001).

4.3 Extração de óleo

Após a realização dos experimentos de extração, obteve-se as quantidades de óleo essencial do material com umidade de 10% b.u. (Tabela 4.9).

Tabela 4.9: Teor extraído das amostras de pimenta-do-reino.

Amostra	Massa da Amostra [g]	Teor de Óleo Essencial [%]
1	5,08	2,59
2	10,12	5,06
3	14,97	4,80
4	15,13	4,51
5	15,08	4,90
6	20,03	4,73
7	20,11	4,25
8	25,08	4,68

Fonte: Acervo pessoal, 2015.

O desvio padrão dos teores de óleo essencial apresentado por essa amostragem foi de 0,79.

A extração de óleo essencial ocorre no pós-colheita enquanto os grãos estão úmidos. Segundo a Embrapa (2004), as quantidades de óleo essencial podem ser vistas na Tabela 4.10 para a cultivar Bragantina, calculada com base no material seco.

Tabela 4.10: Composição química dos grãos de pimenta-do-reino.

Componente Químico	Teor encontrado no grão [%]
Óleos Essenciais	4,75
Oleorresina	14,01
Resina	10,06
Piperina	41,56

Fonte: Embrapa, 2004.

Observa-se que os valores obtidos no processo de extração estão condizentes aos valores da literatura, exceto a amostra 1. Acredita-se que a amostra 1 possui valor discrepante do conjunto em virtude da pequena quantidade utilizada, elevando os erros envolvidos.

Pode-se verificar que a condição pressuposta para os cálculos de umidade de retirada de um único componente, a água, fica comprovada, uma vez que, comparando os teores de óleo essencial do produto com alta umidade (chocho) e o produto seco, ambos possuem quantidades semelhantes de óleo essencial.

Também, a partir desses dados, pode-se afirmar que realizando a extração de óleo essencial da pimenta-do-reino a partir do produto seco torna-se uma alternativa para diminuir a dependência da produção do óleo à sazonalidade das colheitas dessa *commodity*.

5 CONCLUSÕES

Com base nos objetivos propostos, nos resultados obtidos e nas condições operacionais estudadas, podem ser feitas as seguintes conclusões.

A espessura da camada fina dos grãos no secador de leito fixo foi de 1cm, necessária para o estudo da cinética de secagem.

Na secagem no secador em leito fixo, observa-se que nos 100 primeiros minutos a secagem não foi significativamente influenciada pela temperatura. A partir desse instante, a influência da temperatura foi muito significativa e a velocidade do ar de secagem não apresentou influência relevante.

Como esperado, os valores da difusividade efetiva obtidos aumentaram com o aumento da temperatura do ar de secagem de $5,71 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{min}$ a 50°C para $9,30 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{min}$ a 70°C .

Através de análise estatística, todos os modelos ajustados obtiveram ajustes significativos na cinética de secagem. Dentre eles, o modelo Difusivo forneceu melhor ajuste aos dados experimentais.

O encolhimento foi observado em todas as condições de processo experimentais adotadas, com comportamento próximo ao linear até o enrijecimento da superfície do grão. As oscilações observadas ocorridas durante o encolhimento podem ser associadas à formação de nervuras na superfície dos grãos.

O óleo essencial extraído dos grãos de pimenta-do-reino apresentou valores próximos aos resultados da literatura, para umidades distintas das apresentadas, evidenciando a manutenção do óleo essencial durante o processo de secagem.

A partir dos resultados apresentados nesse trabalho, acredita-se que seja base para outras pesquisas com a pimenta-do-reino preta a fim de reduzir as perdas no pós-colheita aumentando a produtividade brasileira. Nota-se que nem a caracterização do material realizada a partir das técnicas de análise granulométrica, empacotamento, picnometria líquida com tolueno, picnometria

gasosa a hélio, sonda linear transiente e análise de imagens propiciaram dados úteis, não facilmente encontrados na literatura.

6 SUGESTÕES

Com base nos resultados obtidos nesse trabalho, ficam como sugestões para trabalhos futuros:

- A realização de experimentos em leito fixo e camada espessa.
- Analisar a superfície dos grãos a partir de ensaios em MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) com o intuito de identificar a dinâmica de formação das nervuras.
- O desenvolvimento de estudos da secagem de pimenta-do-reino preta em outros secadores, mais especificamente no secador tipo esteira.
- Análise de outros parâmetros do processo de secagem não estudados nesse trabalho, como por exemplo, num secador esteira, a velocidade da esteira.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFONSO JÚNIOR, P. C. ; CORRÊA, P. C. ; SAMPAIO, C. P. ; CARDOSO, J. B. Estudo do Encolhimento do Fruto de Café Durante o Processo de Secagem. In: **I Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil**. Brasília: EMBRAPA CAFÉ - MINASPLAN, v. 2. p. 1138-1141. 2000.

ALMEIDA, D. P.; RESENDE, O.; COSTA, L. M.; MENDES, U. C.; SALES, J. F. Cinética de secagem do feijão adzuki (*Vigna angularis*). **Global Science and Technology**, v.2, p.72-83. 2009.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists**. 17 ed. Gaithersburg, Maryland: AOAC, 2002, Vol. 2. Cap. 30, método 981.05, p. 4.

BARROZO, M. A. S. **Transferência de calor e massa entre o ar e sementes de soja em leito deslizante e escoamentos cruzados**. 1995. p.163. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – PPGEQ, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1995.

BRASIL. **Instrução normativa nº 10, de 15 de maio de 2006**. Aprova o regulamento técnico de identidade e qualidade da pimenta-do-reino. Brasília, DF, 2006.

BROOKER, D. B., BAKKER-ARKEMA, F. W., HALL, C. W. **Drying and storage of grains and oil seeds**. Westport: AVI, p. 450. 1992.

CARCIOFI, B. A. M.; LAURINDO, J. B. **Construção de uma sonda quente para a determinação da condutividade térmica de alimentos**. Projeto FUNGRAD/UFSC, Florianópolis, 2000.

CHIRIFE, J. **Fundamentals of the drying mechanism during air dehydration of foods**. In: MUJUMDAR, A. (Ed) *Advances in drying*. Washington/ New York/ London: Ed. Hemisphere Publishing Corporation, v.3, p. 73-102, 1983.

CELESTINO, S. M. C. **Princípios de secagem de alimentos**. – Planaltina. DF: Embrapa Cerrados, p.10, 2010.

COELHO, K. D. **Secagem de tomate (*Lycopersicon esculentum Mill*) em camada delgada: avaliação das características físico-químicas**. 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências de Alimentos) – FURG, Rio Grande, 2010.

COUTO, S.M., MAGALHÃES, A. C., QUEIROZ, D. M., BASTOS, I. T. Massa específica aparente e real e porosidade de grãos de café em função do teor de umidade. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v.3, n.1, p.61-68. 1999.

CRANK, J. **The Mathematics of Diffusion (Second Edition)**, Claredon Press, ISBN 0-19-853344-6, Inglaterra, 1975.

DESER. **Departamento de estudos socioeconômicos**. Secretaria de Agricultura Familiar. Curitiba, novembro, 2008.

EMBRAPA. **Manual Segurança e Qualidade para a Cultura da Pimenta-do-Reino**, EMBRAPA/SEDE, Brasília, 2004.

EMBRAPA. **A cultura da pimenta-do-reino**. Embrapa Informação Tecnológica, ed.2, p.56, Brasília, 2006.

FERREIRA, M. M. P. **Desenvolvimento caracterização e secagem de sementes com cobertura artificial**. 235f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2004.

FELLOWS, P. J. **Tecnologia do Processamento de Alimentos – Princípios e Prática**. Editora Artmed S.A. São Paulo-SP, p. 602, 2006.

FORTES, M.; OKOS, M.R. Changes in physical properties of corn during drying. **Transaction of the ASAE**, St. Joseph, v.23, n.4, p.1004-1008, 1980.

FUMAGALLI, F. **Estudo da secagem das sementes de *Brachiara brizantha***. 2007. 149 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – UFSCar, São Carlos, 2007.

HATAMIPOUR, M.S., MOWLA, D. Shrinkage of carrots during drying in an inert medium fluidized bed. **Journal of Food Engineering**. 55 (3), 247-252, 2002.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola: Pesquisa Mensal de Previsão e Acompanhamento das Safras Agrícolas no Ano Civil**. Rio de Janeiro: IBGE, v.26 n.1 p.1-83. Janeiro. 2015.

KEEY, R.B., **Introduction to Industrial Drying Operations**. Pergamon Press: New York, 1978.

KOÇ, B; EREN, I.; ERTEKIN, K. Modelling bulk density, porosity and shrinkage of quince during drying: The effect of drying method. **Journal of Food Engineering**, v.85, p.340–349, 2008.

KOKETSU, M., GONÇALVES, S. L. **Óleos essenciais e sua extração por arraste a vapor**. Embrapa-CTAA, 24 p. Rio de Janeiro, 1991.

KOURY, R.N.S. **Secadores de Pimenta do Reino Utilizando Energia Solar**, Unicamp, 1979.

KUROZAWA, I. E.; HUBINGER, M. D.; PARK, K. J. Glass transition phenomenon on shrinkage of papaya during convective drying. **Journal of Food Engineering**, 2011.

LAHSASNI, S.; KOUHILA, M.; MAHROUZ, M.; JAOUHARI, J.T. Drying kinetics of prickly pear fruit (*Opuntia ficus-indica*). **Journal of Food Engineering**, v.61, p. 173-179, 2004.

LANG, W.; SOKHANSANJ, S. Bulk volume shrinkage during drying of wheat and canola. **Journal of Food Process Engineering**, Trumbull, v.16, n.4, p.305-314, 1993.

LIMA, J. S. S.; OLIVEIRA, R. B.; ROCHA, W.; OLIVEIRA, P. C.; QUARTEZANI, W.Z. **Análise espacial de atributos químicos do solo e da produção da cultura pimenta-do-reino (*Piper nigrum* L.)**. IDESIA (Chile), v.28, nº 2, p. 31-39, Maio - Agosto, 2010.

LIMA, R. A. B. **Análise da secagem convectiva de folhas de manjeriço (*Ocimum basilicum* L.)**. 2013. 169 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2013.

LOPES, F. J. **Estudo do fenômeno de encolhimento na secagem convectiva de abacaxi com aplicação de micro-ondas**. 2013. 84-85 p. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal) – UENF, Universidade Estadual Norte Fluminense, Campo dos Goytacazes, 2013.

LÓPEZ, I.I. R., ESPINOSA H. R., LOZADA P. A., POZOS, M.E. B., ALVARADO M.A. G. Analytical model for variable moisture diffusivity estimation and drying simulation of shrinkable food products. **Journal of Food Engineering**, 108 (3): 427–435. 2012.

LOURINHO, M.P.; COSTA, C.A.S.; SOUZA, L.C.; SOUZA, L.C.D.; NETO, C.F.O. **Conjuntura da Pimenta-do-Reino no Mercado Nacional e na Região Norte do Brasil**. Enciclopédia Biosfera, Centro Científico Conhecer, Goiânia, v.10, n.18, p.1016-1031, 2014.

LUCCAS, P.; FERREIRA, M.; SARTORI, D.J.M.; FREIRE, J.T. **Determinação de parâmetros térmicos de gramíneas**. In: Proceedings of the 9th Latin American Congress in heat and mass transfer, San Juan, Puerto Rico, pp. 316-325, 2002.

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

MARTINS, P. M. **Influência da temperatura e velocidade do ar de secagem no teor e na composição química do óleo essencial de capim limão (*Cymbopogon citratus* (D.C.) STAPF)**. 2000. 77 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2000.

MARTINAZZO, A. P.; CORRÊA, P. C.; RESENDE, O.; MELO, E. C. Análise e descrição matemática da cinética de secagem de folhas de capim-limão. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 11, n. 3, p. 301-306, 2007.

MASSARANI, G., TELLES, A. C. S. Aspectos da secagem de material sólido particulado. In: **Tópicos Especiais de Secagem**. J. T. Freire e D. J. Sartori (eds.), São Carlos, SP, p 2-39, 1992.

MAYOR, L., SERENO, A. M. Modelling shrinkage during convective drying of food materials: a review. **Journal of Food Engineering**, 6:373–386, 2004.

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

MONTEIRO, O. S. **Caracterização do óleo essencial da Pimenta dioica Lindl e sua aplicação como atrativo de abelhas Euglossina**. 2008. 22 p. Tese (Doutorado em Química Orgânica) – PPGQ, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.

MOREIRA, S.M.C.; CHAVES, M.A.; OLIVEIRA, L.M. Comparação da eficiência de líquidos na determinação da massa específica aparente de grãos agrícolas. **Revista Brasileira de Armazenamento**, Viçosa, v. 9, n. 1 e 2, p. 22-24, 1984/85.

MOREIRA, M. F. P. **Secagem de Gel Ágar**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2000.

MOUCHREK FILHO, V. E. **Introdução à Química de Óleos Essenciais**. São Luís, 2000. 72p. Apostila.

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

MUJUMDAR, A. S. **Handbook of Industrial Drying**. 2. Ed, New York: Marcel Dekker, v. 1, p. 742, 1995.

MURTHY C.T. and Bhattacharya S. **Moisture dependent physical and uniaxial compression properties of black pepper**. *J. Food Eng.*, 37,193-205., 1998.

NG, S.C. **Uses of pepper**. In M.Y.Ibrahim, C.F.J.Bong and I.B.Ipor (eds.) *The Pepper Industry: Problems and Prospects*, Univ. Pertanian Malaysia, Sarawak, Malaysia, p. 347– 353, 1993.

NICOLETI, J. F. **Cinética de secagem e encolhimento de fatias de abacaxi**. Tese (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) - São José do Rio Preto – SP, Universidade Estadual Paulista – UNESP, p.85, 2001.

PERAZZINI, H. **Secagem de sólidos porosos granulares**. 2014. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2014.

PEREIRA, A.V. **Caracterização e secagem de sementes de painço (*Setaria italica* L.)** 2010. 92 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2010.

PESKE, S. T.; VILLELA, F. Secagem de sementes. In: PESKE, S. T.; ROSENTHAL, M.; ROTA, G. R. M. **Sementes: Fundamentos científicos e tecnológicos**. Pelotas: Editora e Gráfica Universitária (UFPel). p.283-322. 2003.

PIETROBON, C. L. R. **Desenvolvimento de sistema para a determinação da condutividade térmica**. 1988. 122 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 1988.

PINTO, L. A. A. **Cinética de secagem de filés de peixes: Uso de um modelo difusivo com variação de volume**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1996.

PINTO, L.A.A.; TOBINAGA, S e PENEIREIRO, J.B. Difusão líquida na secagem de músculos de peixe. In: **Encontro sobre escoamento em meios porosos**. Anais do XX ENEMP. São Carlos, SP, 1992.

PRADO, M.M. **Secagem de sementes de mamão papaya**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, p.108, 1999.

PRADO, M. M. **Secagem em leite fixo de sementes com mucilagem**. 2004. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

PRUTHI, J.S. **Diversification in pepper utilization**. Parte 1.Green pepper products. Pepper News Bull. 21 (4) : 5-9. 1997.

RATTI, C. Shrinkage during drying of foodstuffs. **Journal of Food Engineering**, Vol. 23, p. 91-105. 1994.

RAVINDRAN, P.N. ,et al. Black Pepper (*Piper nigrum* L.), Indian Institute of Spices Research Kozhikode, Kerala, India,2000.

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

SARKER, N.N.; KUNZE, O.R.; STROUBOULIS, T. **Transient moisture gradients in rough rice mapped with finite element model and related to fissures alter heated air drying.** *Transactions of the ASAE*. St Joseph: ASAE, v.39, n. 2, p. 625-31, 1996.

SILVA, J. S. **Secagem e armazenagem de produtos agrícolas.** Viçosa: Aprenda Fácil, p.559, 2008.

SILVA, C. K. F. **Estimação de Parâmetros de Secagem de Alimentos-Formulação de Luikov e Uso da Transformada Integral Generalizada.** 2010. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2010.

SILVA, B.S.O., NETO, A.P.D., SILVA, M.B. **Pimenta-do-reino: importância da defesa fitossanitária para a sustentabilidade da atividade na região norte do Espírito Santo.** *Revista Brasileira de Agropecuária Sustentável (RBAS)*, v.1, n.1, p.89, Julho, 2011.

SOARES, R. D. , CHAVES, M. A., SILVA, A. A. L., SILVA, M. V., SOUZA, B. S. **Influência da temperatura e velocidade do ar na secagem de manjerição (*Ocimum basilicum* L.) Com relação aos teores de óleos essenciais e de linalol.** *Ciênc. agrotec.*, Lavras, v. 31, n. 4, p. 1108-1113, jul./ago., 2007.

SOKHANSANJ, S., LANG, W. Prediction of kernel and bulk volume of wheat and canola during adsorption and desorption. **Journal of Agriculture Engineering Research**, Vol. 63, p. 129-136. 1996.

TEMPLES, S., VAN BOXTEL, B. **Thin layer drying of black tea.** *Journal of Agricultural Engineering*. n.76, p.167-176, 1999.

TREMACOLDI, C. R. **Principais doenças fúngicas da pimenteira-do-reino no Estado do Pará e recomendações de controle.** Belém, PA : Embrapa Amazônia Oriental, 2010.

TRINDADE, D.R.; POLTRONIERI, L.S. **Doenças da pimenta-do-reino (*Piper nigrum* L.).** In: KIMATI, H.; AMORIM, L.; BARGAMIN FILHO, A. et al. (Eds). *Manual de fitopatologia*. Vol 2. 3a Edição. São Paulo. Editora Agronômica Ceres, p.579-593. 1997.

VENTURA, J.A.; MILANEZ, D. **Fusariose da pimenta-do-reino e seu controle.** Cariacica: Encapa, p.20, 1983.

Véras, A.O.M. **Secagem de pimenta dedo-de-moça (*Capsicum bacctum* var. *pendulum*) em secador convectivo horizontal**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

VIEIRA, G.N.A. **Caracterização e secagem de grãos de linhaça marrom (*Linum usitatissimum* L.) em leito fixo e fluidizado**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.

YAN, Z., SOUSA-GALLAGHER, M. J., OLIVEIRA, F.A.R. Shrinkage and porosity of banana, pineapple and mango slices during air-drying. **Journal of Food Engineering**, 84:430-440, 2008.

ZOTIN, F.M.Z. **O efeito de parede em colunas de recheio**. 1985. 85 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 1985.