

Análise isotérmica da atividade de água (aw) de sementes de pimenta-do-reino (*Piper nigrum*, L.) em câmara de secagem

RESUMO

A semente de pimenta-do-reino (*Piper nigrum* L.) possui grande importância econômica nos países com elevado índice de exportação desta especiaria, como o Vietnã, Índia, Indonésia e Brasil. No entanto quando se trata de exportação de matrizes alimentícias, um grande problema enfrentado é quanto seu armazenamento, tendo em vista que um armazenamento adequado evita que a semente sofra ataques de microrganismos e perca valor comercial. As relações hídricas das sementes podem, por meio do estudo da atividade de água das matrizes alimentícias, determinar condições que evitem estes ataques e conseqüente deterioração das sementes. Nesse intuito, foi realizado o levantamento das isotermas de dessorção para a semente de pimenta-do-reino inteira e triturada via secagem lenta em câmara hermeticamente fechada com temperatura de 22 °C. Para a descrição mais concreta do fenômeno foi realizado o ajuste de dados em modelos empíricos consagrados na literatura, o qual foi determinado que os modelos de Oswin modificado, GAB, BET, e BET modificado foram capazes de explicar aproximadamente 100 % das variabilidades dos dados experimentais.

PALAVRAS-CHAVE: Pimenta-do-reino. Atividade de água. Isoterma de dessorção.

José de Arimatéia Rodrigues do Rego

ir2rego@gmail.com
orcid.org/0000-0003-0891-6438
Universidade do Estado do Pará, Belém, Pará, Brasil.

Davi do Socorro Barros Brasil

dsbbrasil@ig.com.br
orcid.org/0000-0002-1461-7306
Universidade Federal do Pará, Belém, Pará, Brasil.

Rafael Nascimento Queiroz

rafael_nascimento_q@hotmail.com
orcid.org/0000-0001-5529-8906
Universidade Federal do Pará, Belém, Pará, Brasil.

Sarah Vasconcelos Furtado

sarahvfurtado@gmail.com
orcid.org/0000-0002-4029-6710
Universidade Federal do Pará, Belém, Pará, Brasil.

Elza Brandão Santana

elzabrandao@ufpa.br
<http://orcid.org/0000-0001-7726-5865>
Universidade Federal do Pará, Belém, Pará, Brasil.

Renato Araujo da Costa

renatoacifpa@gmail.com
orcid.org/0000-0002-4720-6116
Instituto Federal do Pará

Gleice Vasconcelos da Silva Pereira

gleice_vasconcelos@hotmail.com
orcid.org/0000-0002-9702-250X
Universidade Federal do Pará, Belém, Pará, Brasil.

Marcondes Lima da Costa

marcondeslc@gmail.com
orcid.org/0000-0002-0134-0432
Universidade Federal do Pará, Belém, Pará, Brasil.

INTRODUÇÃO

A pimenta-do-reino (*Piper nigrum* L.) é uma planta trepadeira, pertencente ao gênero *Piper* a classe das Dicotiledôneas, ordem Piperales e família Piperácea, originária do Sudeste Asiático, mais precisamente da Índia, sendo a mais comum e importante das especiarias (ABBASI et al., 2010).

O gênero *piper* tem mais de 1000 espécies, mas as espécies mais conhecidas são *P. nigrum*, *P. longum* e *P. betle*; com 51 cultivares de *P. nigrum* foram relatadas nas regiões subtropicais da Índia (KHAN et al., 2010). Segundo a literatura, essas plantas têm sido utilizadas como condimentos, inseticidas, antivirais, germicidas e, principalmente, como antifúngico (TRINDADE et al., 2012).

No contexto brasileiro, a produção de pimenta-do-reino concentra-se nos estados do Pará, Espírito Santo e Bahia, que respondem por mais de dois terços da produção nacional (CARNEIRO JÚNIOR et al., 2017; IBGE, 2014).

Nos estados brasileiros com maior produção da pimenta-do-reino o sistema de colheita é manual, consistindo na extração das drupas maduras e armazenamento inicial em cestas ou sacolas, onde a principal preocupação do processo é o uso de reservatórios limpos ou aos de reuso após higienização prévia, tendo neste processo possibilidades de contaminação (IBGE, 2014). Após a colheita as sementes de pimenta-do-reino passam por um processo de secagem, ainda no campo, onde são colocadas em lonas e espalhadas para serem secas ao sol.

Processos de secagem consistem na remoção de água de determinado material visando redução da atividade metabólica, enzimática, fúngica e/ou bacteriana, mantendo a qualidade dos produtos agrícolas durante o período de armazenamento além de oferecer as vantagens de redução de massa e volume (NASCIMENTO et al., 2015; SANTOS et al., 2013).

O estudo do processo de secagem, em função da umidade e atividade de água pode ser avaliado pela análise das curvas isotermas de sorção, que podem ser representadas mediante diversos modelos matemáticos (PUMACAHUARAMOS et al., 2017). Levando em consideração que pelo estudo termodinâmico dos alimentos, existem três tipos de água nessas matrizes, com seus respectivos

calores de sorção, sendo relacionados a água absorvida, a água da monocamada e a água da multicamada, sendo que esta água se relaciona com a temperatura pode ser determinada a energia de ativação (E_a) correspondente, mesmo que a E_a da absorção seja considerada um parâmetro independente ao processo de difusão-sorção, todos estes calores podem ser determinados pelas constantes do modelo de GAB (VILLA-VÉLEZ et al., 2015).

Desta forma o objetivo deste estudo é determinar as isotermas de sorção de pimenta-do-reino (*Piper nigrum* L.) na forma inteira e moída, no intuito de verificar o teor de umidade para estabilidade microbiológica das sementes a temperatura de 22°C por meio de secagem forçada em ambiente fechado e controlado com sílica gel e modelar matematicamente a relação de atividade de água e o teor de umidade das sementes.

MATERIAL E MÉTODOS

O estudo foi realizado nos laboratórios da Faculdade de Engenharia de Alimentos e da Faculdade de Engenharia Química, situadas no Instituto de Tecnologia da Universidade Federal do Pará (UFPA).

As sementes de pimenta-do-reino (*Piper nigrum* L.), classificadas como preta, foram adquiridas em ponto comercial no Município de Abaetetuba-Pará. As sementes foram acondicionadas em recipientes plásticos até a execução do trabalho.

Para a construção das isotermas de dessorção, 150 gramas de sementes de pimenta-do-reino, inteiras e trituradas, foram submetidas a desidratação em dessecador em processo de secagem lenta, em câmara hermeticamente fechada com temperatura controlada de 22 °C, sílica gel em sua base para auxiliar na retirada de umidade. Em que, alíquotas de 5 gramas (em triplicata) eram coletadas no intervalo de 24 horas (m_i), e levadas a estufa a 105 °C, e retiradas após por 1 hora para sementes trituradas e por 24 horas para sementes inteiras, m_f , para determinação do teor de umidade em base seca (U, % b.s.), por meio da Equação 1.

$$U (\%) = (m_i - m_f / m_f) \cdot 100$$

Eq.1

As sementes inteiras e trituradas foram submetidas à geração de fotomicrografias em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). A atividade de água (a_w) e a umidade de equilíbrio (X_{eq}) das sementes inteiras e moídas foram obtidas em Analisador de Sorção de Vapor AquaLab (VSA) – DecagonAqualab, para uma faixa de a_w de 0,03 – 0,95 de 15 – 50 °C e precisão de $\pm 0,005$, e 0,03 – 0,90 para a faixa térmica de 50 – 60 °C. As massas das amostras variaram em torno da faixa de 500-5000 mg, e temperatura de 15 a 60 °C em STP, com saídas de isotermas de sorção, adsorção (AQUALAB, 2014). As equações empíricas adotadas para modelagem matemática do processo de dessorção das sementes (Quadro 1).

Quadro 1 – Modelos empíricos para modelagem do processo de avaliação de resultados

Modelos	Eq.
$X_{eq} = (-1/C) \cdot \ln[-((T+B)/A) \cdot \ln a_w]$	2
$X_{eq} = X_m \cdot C \cdot k \cdot a_w / (1 - K \cdot a_w) \cdot (1 - k \cdot a_w + C \cdot K \cdot a_w)$	3
$X_{eq} = A \cdot [a_w / (1 - a_w)]^B$	4
$X_{eq} = (X_m \cdot C \cdot a_w / (1 - a_w)) \cdot [(1 - (n+1) \cdot a_w^n + n \cdot (a_w)^{n+1}) / (1 - (1 - C) \cdot a_w - C \cdot (a_w)^{n+1})]$	5
$X_{eq} = (X_m \cdot C \cdot a_w) / (1 - K \cdot a_w) \cdot (1 + a_w \cdot (C - K))$	6
$X_{eq} = (X_m \cdot C \cdot a_w) / (1 + C \cdot a_w)$	7

Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

O modelo de Chung-Prost Modificado (2) é um representante do equilíbrio higroscópico de cereais, onde seus parâmetros A, B e C são constantes do modelo e T é a temperatura absoluta no experimento. O modelo de Guggenheim-Anderson-De Boer (3) é utilizado para ajuste de isotermas de atividade de água (a_w) menores que 0,9, sendo X_m o conteúdo de umidade na monocamada, C a constante de Guggenheim e k parâmetro relacionado a multicamada. O modelo de Oswin (4) se baseia na expansão matemática de curvas isotermas do formato sigmoidais, sendo A uma constante do modelo. Os modelos de BET (5) e BET modificado (6) são isotermas que representam o fenômeno de adsorção em multicamadas, geralmente aplicadas a vapores ou gases em superfícies de sólidos porosos, sendo X_m o conteúdo de umidade na monocamada, n o número de camadas moleculares, C a constante de BET relacionada ao calor de sorção e K o fator de correção da multicamada. Por fim o modelo de Langmuir (7) representa uma adsorção linear na monocamada, sendo X_m o conteúdo de umidade na

monocamada e C uma constante do modelo (PENA et al., 2010, BARBOSA et al., 2016, PUMACAHUA-RAMOS et al., 2017, SILVA et al., 2015)

RESULTADOS E DISCUSSÃO

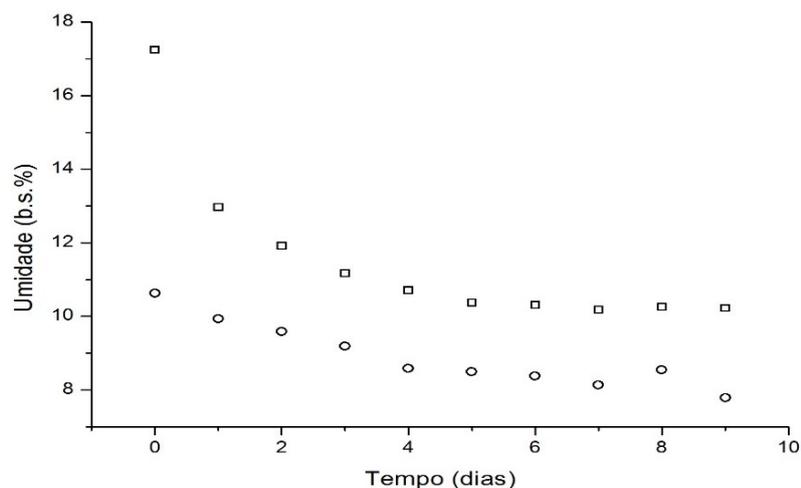
As sementes de pimenta-do-reino trituradas apresentaram uma faixa de umidade superior ao da semente inteira (Tabela 1), isso pode ser explicado pela maior área de contato obtida e a maior quantidade de poros livres ao triturar a semente, isso pode ser visualizado na Figura 1 onde é apresentado a superfície da semente por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). No entanto, apesar da umidade da semente triturada estar superior, sua faixa de atividade de água (0,59 – 0,81) se encontra inferior que a faixa encontrada para a semente inteira (0,65 – 0,84), segundo Celestino (2010) as atividades de água maiores que 0,6 nas matrizes alimentícias tornam o alimento suscetível a ataques de microrganismos como fungos, leveduras e até mesmo bactérias, que torna inadequado para conservação de alimentos. A problemática pode ser solucionada pela secagem a temperaturas mais elevadas, sempre tomando em consideração os componentes voláteis da pimenta-do-reino, principalmente para as sementes trituradas, onde a possibilidade de perda de voláteis é maior devido à exposição dos poros.

Tabela 1 –Dessorção da semente de pimenta-do-reino inteira e moída

Tempo (dias)	Inteira		Moída	
	Teor de umidade (% b.s.)	Aw	Teor de umidade (% b.s.)	aw
0	10,63	0,8373	17,24	0,8126
1	9,93	0,7987	12,97	0,7052
2	9,59	0,7845	11,92	0,6624
3	9,19	0,7532	11,17	0,6321
4	8,59	0,7094	10,70	0,6146
5	8,5	0,7029	10,37	0,5978
6	8,38	0,6932	10,31	0,5944
7	8,13	0,6735	10,18	0,5879
8	8,55	0,7062	10,25	0,5917
9	7,79	0,6486	10,23	0,5903

Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

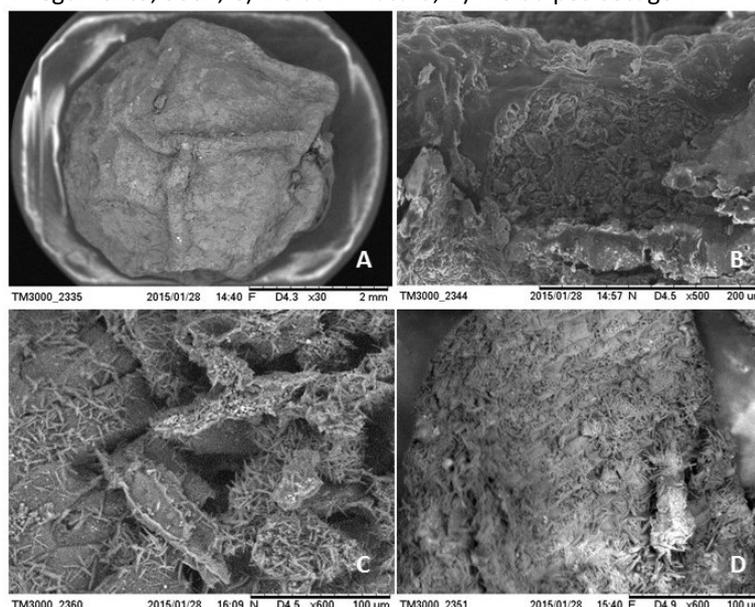
Figura 1 – Curva de secagem da pimenta-do-reino inteira (o) e moída (□)



Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

Pode-se observar na Figura 2A que o aspecto consistente da semente de pimenta-do-reino enrugado durante o beneficiamento, além de um tegumento rígido de baixa porosidade a qual dificulta a transferência de massa no momento da secagem (Figura 2B). Para a semente triturada (Figura 2C), tem-se o rompimento desse tegumento com conseqüente aumento de área superficial e porosidade, o que facilita a transferência de massa em sua superfície, quando seca a semente possui a tendência de retração (Figura 2D) fator este que pode diminuir a taxa de secagem.

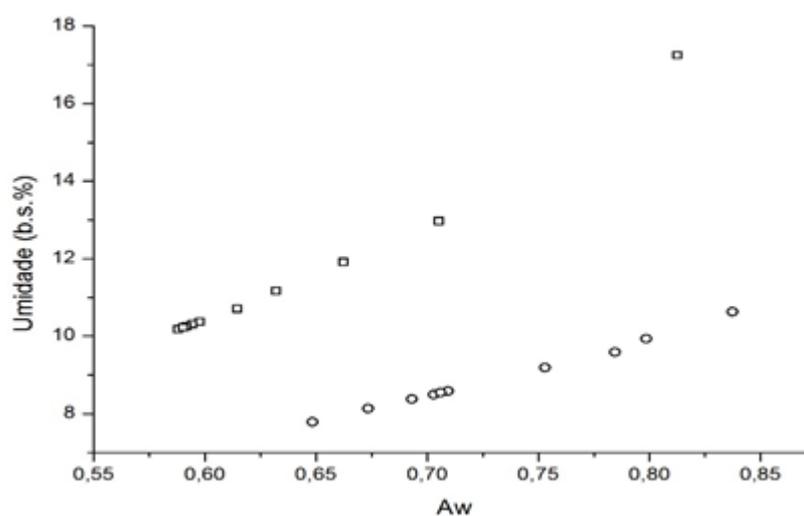
Figura 2 – Imagens da pimenta-do-reino: A) Inteira com aumento de 30X, B) Tegumento, 500X, C) moída in natura, D) Moída pós-secagem



Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

Os resultados analíticos de umidade e atividade de água para sementes de pimenta-do-reino inteiras e trituradas permitiram a realização de modelagem matemática dos dados, gerando bons resultados de ajuste para os modelos testados, com exceção o modelo de Chung-Pfost modificado para o caso da semente inteira, o qual apresentaram erro médio relativo de 12,92% e o modelo de Langmuir para a semente triturada, com seu coeficiente de determinação inferior a 0,90, isso pode ser explicado pela linearidade que proposta pelo modelo no processo de dessecção devido sua consideração de existência de monocamada, no entanto os dados possuem leve desvio de linearidade (Figura 3), contrapondo esta consideração.

Figura 3 – Isoterma de dessecção da semente de pimenta-do-reino inteira (○) e triturada (□)



Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

Em contrapartida os demais modelos apresentados foram capazes de descrever satisfatoriamente o processo de dessecção lenta em camada de sílica gel, com parâmetro R^2 superiores a 0,99 (Tabela 2) obtidos por meio de regressões não lineares no software Stat Soft Statística 7.0, indicando que os modelos podem ser utilizados para descrever o processo de secagem lenta de sementes de pimenta-do-reino (Figura 4), os parâmetros ajustados (Tabela 3). É importante destacar que o modelo de BET modificado apresentou um fator de correção da multicamada (K) de 0,71 e 0,86 para as sementes inteiras e trituradas (Tabela 3), respectivamente, indicando que o mecanismo de transferência de massa ocorre em mais de uma etapa devido as estruturas distintas em cada

camada, a semente triturada possui um fator mais próximo da unidade devido a maior homogeneidade estrutural no grânulo.

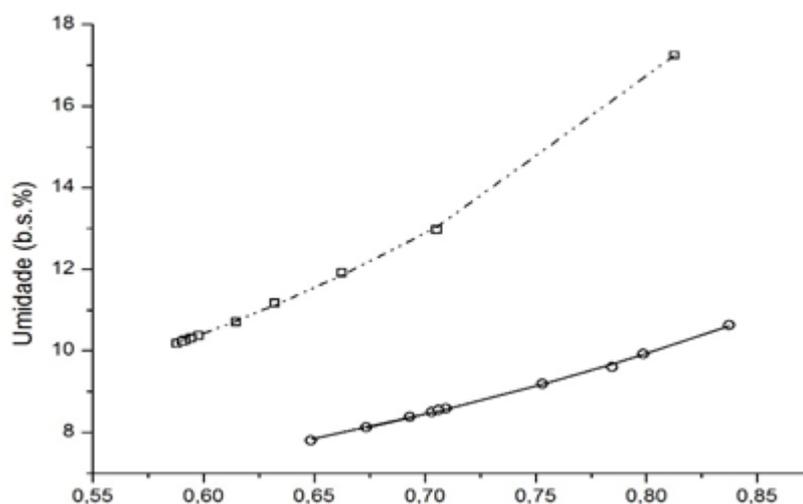
Tabela 2 –Parâmetros de ajuste dos modelos empíricos de isotermas de dessorção

Modelos	Inteira		Moída	
	Erro (%)	R ²	Erro (%)	R ²
Chung-PFost modificado	12,92	---	0,69	0,9974
BET	0,45	0,9951	0,66	0,9972
Oswin Modificado	0,41	0,9976	0,21	0,9996
GAB	0,25	0,9987	0,32	0,9991
BET Modificado	0,25	0,9987	0,21	0,9997
Langmuir	1,31	0,9651	4,86	0,8228

Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

No que tange o ajuste de dados experimental no processo de secagem lenta em sílica gel, tem-se que Francisco e colaboradores (2007) encontraram, após seu estudo de isotermas de sorção em cultivares de feijoeiro, que o modelo de dois parâmetros de Oswin apresentou resultados satisfatórios para o processo, além de Pena e colaboradores (2010) mostrar que os modelos de Oswin, GAB e BET podem ser utilizado para descrever o comportamento higroscópico do açaí em pó, sendo que o modelo de GAB, podendo ser utilizado para descrição da monocamada.

Figura 4 – Isoterma de BET modificado utilizando parâmetros de ajuste para a semente inteira (○), semente triturada (□)



Fonte: Elaborado pelo autor (2019).

Ferreira e Pena (2010) determinaram que o modelo de GAB conseguiu descrever satisfatoriamente a secagem lenta da casca do maracujá amarelo, entre inúmeros autores que efetivaram a eficácia destes modelos para o ajuste e descrição do comportamento higroscópico de sementes via secagem lenta.

CONCLUSÃO

As sementes de pimenta-do-reino trituradas apresentaram maior perda de umidade quando comparado as sementes inteiras devido ao aumento da área superficial e a exposição do tegumento. Tanto as sementes inteiras, quanto as trituradas, apresentaram também retração diante da secagem.

Os modelos empíricos de Oswin modificado, GAB, BET, e BET modificado, foram capazes de descrever satisfatoriamente o processo de secagem lenta das sementes de pimenta-do-reino. Este conhecimento do comportamento higroscópico das sementes é imprescindível no que tange manutenção de propriedades morfológicas e redução do processo de deterioração dos alimentos em geral.

Vale ressaltar que este tipo de processo a temperatura ambiente faz com que a semente preserve uma parcela maior de seus componentes característicos, promovendo qualidade e, por consequência, satisfação dos consumidores do produto.

AGRADECIMENTOS

À CAPES e ao CNPq pela concessão das bolsas de Iniciação Científica e de Doutorado.

Isothermal analysis of water activity of black pepper (*Piper nigrum*, L.) seeds in a drying chamber

ABSTRACT

The black pepper has a large economic value in countries with a high index of exportation of this seed e.g. Vietnam, India, Indonesia and Brazil. The storage is an essential part of the food exportation, because when correctly accomplished avoid both microorganism attack and the loss of their commercial value. The water relation in black pepper, studied by water activity analysis, can define the adequate conditions to prevent those attacks and the consequent deterioration of the seed. To that end, we performed a study of the desorption isotherms for the whole black pepper seed kingdom and triturated via slow drying in hermetically closed chamber at 22 °C. The data adjustment were done with empirical models to obtain a precise description of the phenomena. The modified Oswin, GAB, BET and modified BET were the models capable to explain approximately 100% of the variables from experimental data.

KEYWORDS: Black pepper, Water activity, desorption Isotherm.

REFERÊNCIAS

ABBASI, Bilal Haider et al. Conventional and modern propagation techniques in *Piper nigrum*. **Journal of Medicinal Plants Research**, v. 4, n. 1, p. 7-12, 2010.

AQUALAB. Is there “bound water” in foods? Disponível em: <<http://aqualab.decagon.com.br/educacao/is-there-bound-water-in-foods>> Acesso em 21 dez. 2014.

BARBOSA, Karine F. et al. Desorption isotherms and isosteric heat of 'cajuzinho-do-cerrado' achenes. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 20, n. 5, p. 481-486, 2016. <https://doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v20n5p481-486>

CARNEIRO JÚNIOR, J. F. C.; LIMA, J. M.; SILVA, A. L. P.; NASCIMENTO, M. N. C. Análise de mercado da pimenta do reino de 1990 a 2015. **Revista Tecnologia & Ciência Agropecuária**, v. 11, n. 6, p. 139-145, 2017. Disponível em: <<http://revistatca.pb.gov.br/edicoes/volume-11-2017/v-11-n-6-dezembro-2017/19-artigo-ce-0817-05-analise-de-mercado-da-pimenta-do-reino.pdf/view>>

CELESTINO, S. M. C. **Princípios de Secagem de Alimentos**; Embrapa Cerrados, Planaltina. 2010.

FERREIRA, Márcia de Fátima Pantoja; PENA, R. S. Estudo da secagem da casca do maracujá amarelo. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 12, n. 1, p. 15-28, 2010. <https://doi.org/10.15871/1517-8595/rbpa.v12n1p15-28>

FRANCISCO, Fabiana Gonçalves; USBERTI, Roberto; TONELI, Juliana Tofano de Campos Leite. Ajuste de isoterma de sorção de sementes de cultivares de feijoeiro. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 29, n. 1, p. 35-39, 2007. <https://doi.org/10.1590/S0101-31222007000100005>

IBGE-Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE. **Produção Agrícola**. Disponível em:<<http://www.sidra.ibge.gov.br>> Acesso em 01 out 2014.

KHAN, Salim et al. Development of RAPD markers for authentication of *Piper nigrum* (L.). **Environ. We Int. J. Sci. Tech**, v. 5, p. 47-56, 2010.

NASCIMENTO, Vânia RG; BIAGI, João D.; OLIVEIRA, Rafael A. de. Modelagem matemática da secagem convectiva com radiação infravermelha de grãos de *Moringa oleifera*. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 19, n.

7, p. 686-692, 2015. <https://doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v19n7p686-692>

PENA, RS da; MENDONÇA, N. B.; ALMEIDA, MDC de. Comportamento higroscópico do açaí em pó. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 12, n. 2, p. 153-161, 2010. <https://doi.org/10.15871/1517-8595/rbpa.v12n2p153-161>

PUMACAHUA-RAMOS, AUGUSTO et al. Isotermas e calor isotérico de adsorção da água do amido de quinoa. **Biotecnología en el sector Agropecuario y Agroindustrial**, v. 15, n. 1, p. 95-104, 2017. [https://doi.org/10.18684/BSAA\(15\)95-104](https://doi.org/10.18684/BSAA(15)95-104)

SANTOS, Dyego da C. et al. Cinética de secagem de farinha de grãos residuais de urucum. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 17, n. 2, p. 223-231, 2013. <https://doi.org/10.1590/S1415-43662013000200014>

SILVA, Carolina de Loc e; DE FARIA, Lênio JG; COSTA, Cristiane ML. Comportamento higroscópico de partes aéreas de pimenta-de-macaco (*Piper aduncum* L.). **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental-Agriambi**, v. 19, n. 4, 2015. <https://doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v19n4p376-381>

TRINDADE, Frances TT et al. Evaluation of larvicidal activity of the methanolic extracts of *Piper alatabaccum* branches and *P. tuberculatum* leaves and compounds isolated against *Anopheles darlingi*. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 22, n. 5, p. 979-984, 2012. <https://doi.org/10.1590/S0102-695X2012005000039>

VILLA-VÉLEZ, Harvey Alexander et al. Thermodynamic properties of water adsorption from orange peels. **Journal of bioenergy and food science**, p. 72-81, 2015. <https://doi.org/10.18067/jbfs.v2i2.32>

Recebido: 17 mar. 2019.

Aprovado: 19 ago. 2019.

Publicado: 01 abr. 2020.

DOI: 10.3895/rbta.v13n2.9852

Como citar:

REGO, J. A. R. et al. Análise isotérmica da atividade de água (aw) de sementes de pimenta-do-reino (*Piper nigrum*, L.) em câmara de secagem **R. bras. Tecnol. Agroindustr.**, Francisco Beltrão, v. 14, n. 1, p. 2983-2994, jan./jun. 2020. Disponível em: <<https://periodicos.utfrpr.edu.br/rbta>>. Acesso em: XXX.

Correspondência:

José de Arimateia Rodrigues do Rego

Rua dos Timbiras, 2526, Cremação, Belém, Pará, Brasil. CEP 66045-520, e-mail jr2rego@gmail.com.

Direito autorial: Este artigo está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.

