



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E GESTÃO DE
RECURSOS NATURAIS**



TESE DE DOUTORADO

**ANÁLISE E MODELAGEM DO PROCESSO DE CRIOCONGELAMENTO
E CRIOCONSERVAÇÃO DE SEMENTES DE AMENDOIM, CUNHÃ E
SORGO**

VIRGINIA MIRTES DE ALCÂNTARA SILVA

Prof.º D.Sc. Mário Eduardo Rangel Moreira Cavalcanti Mata

(Orientador)

Campina Grande – PB

Fevereiro - 2020



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E GESTÃO DE
RECURSOS NATURAIS**



**ANÁLISE E MODELAGEM DO PROCESSO DE CRIOCONGELAMENTO
E CRIOCONSERVAÇÃO DE SEMENTES DE AMENDOIM, CUNHÃ E
SORGO**

VIRGINIA MIRTES DE ALCÂNTARA SILVA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Gestão de Recursos Naturais da Universidade Federal de Campina Grande, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor em Engenharia e Gestão de Recursos Naturais.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Sistemas Ambientais

ORIENTADORES: Prof. D.Sc. Mario Eduardo Rangel Moreira Cavalcanti Mata

Campina Grande – PB
2020

S586a Silva, Virgínia Mirtes de Alcântara.
Análise e modelagem do processo de criocongelamento e
crioconservação de sementes de amendoim, cunha e sorgo/Virgínia Mirtes
de Alcântara Silva. - Campina Grande, 2020.
102f. : il. Color.

Tese (Doutorado em Engenharia e Gestão de Recursos Naturais) -
Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia e
Recursos Naturais, 2020.
"Orientação: Prof. Dr. Mario Eduardo Rangel Moreira Cavalcanti
Mata".
Referências.

1. Cinética dos Processos Biológicos. 2. Crioconservação. 3.
LABVIEW. 4. Microtermopares. 5. Entalpia. 6. Energia Livre de Gibbs.
I. Mata, Mario Eduardo Rangel Moreira Cavalcanti. II. Título.

CDU 577.31(043)

VIRGINIA MIRTES DE ALCÂNTARA SILVA

ANÁLISE E MODELAGEM DO PROCESSO DE CRIOCONGELAMENTO
E CRIOCONSERVAÇÃO DE SEMENTES DE AMENDOIM, CUNHÃ E
SORGO

APROVADA EM: 28/02/2020

BANCA EXAMINADORA

Mario Eduardo Mata

Prof. Dr. Mario Eduardo Rangel Moreira Cavalcanti Mata
(Orientador - UFCG)

Matheus Augusto Bittencourt Pasquali

Prof. Dr. Matheus Augusto Bittencourt Pasquali
Membro Interno - UFCG

Maria Elita Martins Duarte

Profa. Dra. Maria Elita Martins Duarte
Membro Externo - UFCG

Vicente de Paula Queiroga

Prof. Dr. Vicente de Paula Queiroga
Membro Externo - EMBRAPA

Anna Sylvia Ramos de R. M. Cavalcanti

Prof. Dra. Anna Sylvia Ramos de Rangel Moreira Cavalcanti
Membro Externo - REBOLÇAS

AGRADECIMENTOS

Desejo exprimir os meus agradecimentos a todos aqueles que, de alguma forma, permitiram que esta tese se concretizasse. Em primeiro lugar a Deus que determinou e permitiu esse momento. Agradecer inteiramente ao Prof. Dr. Mário Eduardo Moreira Rangel, por ter-me deixado fazer parte do seu grupo de trabalho, me despertando para novas idéias e sempre incentivando novas perspectivas, ter permitido o uso de todos os laboratórios e equipamentos e inclusive a formação de um grupo de alunos de outras pós, como engenharia de processos e alimentos.

Agradeço-lhe principalmente ainda o tema do trabalho, que edificou cada vez mais a minha área de formação. Agradeço, de igual forma, a Prof^a Elita Martins Duarte, pela paciência e troca de experiência, que, de uma forma ou de outra, sempre deram resultados práticos importantes. Ao Prof. Mateus Bittencourt Pasquale, pelas experiências e vivências acadêmicas.

A Embrapa Algodão – Laboratório de Sementes – pela receptividade e atenção e ao Engenheiro Agrícola Delmiro Gouveia – Sítio São Paulo em Sumé -PB.

Aos meus colegas e amigos de laboratório: Amanda Priscila do Nascimento, Newton Carlos Santos, Sâmela Leal Barros, Rafael Lucas Jacinto Almeida, Ana Julia de Brito, Milena Olga Pessoa, Anastácia, Rebeca Morais Silva Santos, Francisca Moisés de Sousa, Renata Martins Duarte, Leila de Sousa Nunes, Manoel Tolentino Leite Filho, aos Professores Antônio Luiz Cordeiro da Silva, Nubênia de Lima Tresena, Severina de Souza, José Marcos de Freitas de Oliveira e Vansóstenes Antônio Machado de Miranda.

Ao apoio de minha família, a meu esposo Arlindo Garcia de Sá Barreto Neto pela compreensão, carinho e incentivo, aos meus filhos pelo respeito nesse momento, deixo o exemplo que vale a pena lutar pelos seus sonhos e a Fernanda Júlia pessoa muito importante para minha família.

Aos meus amigos incentivadores do IFSuldeMinas – Claudiomir Silva Santos e Fabrício Santos Rittá, em defesa da sustentabilidade ecológica e equidade social.

A Irene Carniatto pela amizade e estímulo nesse momento instável de crise epidemiológica ocasionada pelo SARS-CoV-2

E a todos que indiretamente contribuíram nessa saga determinada pós-graduação.

Gratidão.

LISTA DE SIGLAS

USDA – Departamento de Agricultura dos Estados Unidos

FAO – Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

ABIEC – Associação Brasileira das Indústrias Exportadoras de Carnes

ONU – Organização das Nações Unidas

ODS - Objetivos do Desenvolvimento Sustentável

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
Objetivos	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.2 A importância das sementes	9
2.2.1 Características gerais do amendoim (<i>Arachis hypogaea</i> L.).....	13
2.2.2 Características gerais da cunhã (<i>Clitoria ternatea</i> L).....	14
2.2.3 Características gerais do sorgo (<i>Sorghum bicolor</i> L.).....	16
2.3 Criopreservação	19
2.4 Modelagem Matemática para o Problema de Condução de Calor	22
2.4.1 Modelos Empíricos e Semi-empíricos baseado no Modelo de Fourier	30
2.4.1.1 Parâmetros do fenômeno de transferência de calor	31
3.0 MATERIAL E MÉTODOS	34
3.1 Local e sementes	34
3.2 Plataforma experimental para aquisição dos dados	36
3.2.1 Sistema de Aquisição de Dados	36
3.2.1.1 Elemento sensor - termopar.....	37
3.2.1.2 Placa de aquisição.....	37
3.2.1.3 Circuito de condicionamento.....	38
3.2.1.3.1 CI Ad595	38
3.2.1.4 Amplificador e filtro	40
3.2.4.3 Montagem da plataforma experimental.....	42
3.3 Preparação das amostras	42
3.4 Dados experimentais	44
3.5 Modelos Matemáticos e determinação de seus parâmetros	44
3.5.1 Parâmetros físicos do processo de congelamento	45
3.5.2 Programa computacional Matlab	45
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
4.1 Dimensões externas das sementes de amendoim, cunhã e sorgo	48
4.2 Plataforma experimental para aquisição dos dados de temperatura	51
4.3 Cinética de congelamento das sementes de amendoim, cunhã e sorgo.....	52
4.4 Modelagem matemática da cinética de congelamento.....	55
4.4.1 Cinética de congelamento utilizando o 1º Termo da série de Fourier.....	55
4.4.2 Cinética de congelamento utilizando o Modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte.....	58
4.4.3 Cinética de congelamento utilizando o Modelo II de Cavalcanti-Mata & Duarte.....	62
4.4 Difusividade térmica e determinação da energia de ativação do amendoim, cunhã e sorgo	66
4.6 Parâmetros Termodinâmicos	69
4.7 Criopreservação - Qualidade fisiológica das sementes	73
5. CONCLUSÕES	78
5.1 Sugestões de trabalhos futuros	80
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Curva de temperatura para um produto durante o congelamento	17
Figura 2	Barra cilíndrica homogênea e isolada termicamente na superfície	20
Figura 3	Fotografias das sementes: (a) Cunchã (0,234 in =5,94 mm); (b) Sorgo (4,21 mm) e (c) Amendoim (12,04 mm)	30
Figura 4	(a) Eixos triaxiais do Elipsóide; (b) Semente de amendoim; (c) Semente de cunchã e (d) Semente de sorgo	31
Figura 5	Diagrama de blocos para um sistema	32
Figura 6	(a) Fotografia do NI USB-6008; (b) Diagrama de pinagem do USB-6008.	33
Figura 7	À esquerda CI AD595 e à direita o seu diagrama elétrico.	34
Figura 8	Diagrama elétrico de conexão em paralelo para vários termopares (ANALOG, 2013b).	35
Figura 9	(a) CI LM6136, (b) diagrama elétrico do LM6136, (c) montagem não-inversora.	36
Figura 10	Esquemático de montagem do amplificador e filtro.	37
Figura 11	Ilustração da montagem experimental	38
Figura 12	Preparação da semente para colocação do termopar	39
Figura 13	Fixação da semente no termopar com silicone	39
Figura 14	Determinação dos coeficientes das equações de condução de calor pelo Matlab - <i>Curve Fitting Toolbox</i>	42
Figura 15	Cálculo do ângulo M1 em ambiente Matlab	42
Figura 16	Protótipo experimental	47
Figura 17	Interface desenvolvida para aquisição de dados	48
Figura 18	Curvas de congelamento das sementes de amendoim	49
Figura 19	Curvas de congelamento das sementes de cunchã	49
Figura 20	Curvas de congelamento das sementes de sorgo	50
Figura 21	Cinética de congelamento das sementes de amendoim as temperaturas de -20°C, -50°C, -100°C, -150°C, utilizando o 1º termo da Equação Fourier.	51
Figura 22	Cinética de congelamento das sementes de cunchã as temperaturas de -20°C, -50°C, -100°C, -150°C, utilizando o 1º termo da Equação Fourier	52
Figura 23	Cinética de congelamento das sementes de sorgo as temperaturas de -20°C, -50°C, -100°C, -150°C, utilizando o 1º termo da Equação Fourier	52
Figura 24	Cinética de congelamento das sementes de amendoim as temperaturas de -20°C, -50°C, -100°C, -150°C, utilizando o 1º termo da Equação Fourier.	55
Figura 25	Cinética de congelamento das sementes de cunchã as temperaturas de -20°C, -50°C, -100°C, -150°C, utilizando o Modelo I de Cavalcanti Mata.	55

Figura 27	Cinética de congelamento das sementes de amendoim as temperaturas de -20°C, -50°C, -100°C, -150°C, utilizando o Modelo II de Cavalcanti Mata.	58
Figura 28	Cinética de congelamento das sementes de cunhã as temperaturas de -20°C, -50°C, -100°C, -150°C, utilizando o Modelo II de Cavalcanti Mata.	59
Figura 29	Cinética de congelamento das sementes de sorgo as temperaturas de -20°C, -50°C, -100°C, -150°C, utilizando o Modelo II de Cavalcanti Mata.	59
Figura 30	Energia de ativação em função da difusividade térmica efetiva com a temperatura de congelamento das sementes de amendoim obtida do Modelo de Fourier e do Modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte	62
Figura 31	Energia de ativação em função da difusividade térmica efetiva com a temperatura de congelamento das sementes de cunhã obtida do Modelo de Fourier e do Modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte	62
Figura 32	Energia de ativação em função da difusividade térmica efetiva com a temperatura de congelamento das sementes de sorgo obtida do Modelo de Fourier e do Modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte	63
Figura 33	Germinação das sementes de amendoim em função do tempo e da temperatura.	70
Figura 34	Germinação da semente de cunhã por um período de 12 meses	70
Figura 35	Germinação da semente de sorgo por um período de 12 meses	71
Figura 36	Vigor das sementes de amendoim em função do tempo e da temperatura	71
Figura 37	Vigor da semente de cunhã por um período de 12 meses	72
Figura 38	Vigor da semente de sorgo por um período de 12 meses	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Dimensões dos diâmetros das sementes	44
Tabela 2	Parâmetros físicos das sementes de amendoim, cunhã e sorgo	46
Tabela 3	Parâmetros da cinética de congelamento do amendoim Modelo de Fourier utilizando o 1º termo da série	53
Tabela 4	Parâmetros da cinética de congelamento da cunhã Modelo de Fourier utilizando o 1º termo da série	53
Tabela 5	Parâmetros da cinética de congelamento do sorgo Modelo de Fourier utilizando o 1º termo da série	53
Tabela 6	Parâmetros da cinética de congelamento do amendoim Modelo I de Cavalcanti Mata & Duarte	57
Tabela 7	Parâmetros da cinética de congelamento da cunhã Modelo I de Cavalcanti Mata & Duarte	57
Tabela 8	Parâmetros da cinética de congelamento do sorgo Modelo I de Cavalcanti Mata & Duarte	57
Tabela 9	Determinação das Constantes de Congelamento do amendoim através do Modelo II de Cavalcanti Mata & Duarte	60
Tabela 10	Determinação das Constantes de Congelamento da cunhã através do Modelo II de Cavalcanti Mata & Duarte	60
Tabela 11	Determinação das Constantes de Congelamento do sorgo através do Modelo II de Cavalcanti Mata & Duarte	61
Tabela 12	Comparação entre Energia de Ativação das Sementes	64
Tabela 13	Parâmetros termodinâmicos – Modelo de Fourier utilizando o 1º termo da série	66
Tabela 14	Parâmetros termodinâmicos – Modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte	66

ANÁLISE E MODELAGEM DO PROCESSO DE CRIOCONGELAMENTO E CRIOCONSERVAÇÃO DE SEMENTES DE AMENDOIM, CUNHÃ E SORGO

RESUMO

O germoplasma das espécies vegetais representa um importante recurso natural de alta prioridade para o mundo, pois dele derivam as soluções para a fome, para o desenvolvimento de novos medicamentos, além de fomentar a biotecnologia e a engenharia genética. A criopreservação permite a conservação dos materiais biológicos por longos períodos, com um mínimo de erosão genética e torna-se base para o desenvolvimento de novas cultivares permitindo o aumento de produtividade agrícola e do setor agroindustrial. Neste contexto, o objetivo desta pesquisa foi determinar as cinéticas de congelamento das sementes de Amendoim (*Arachis hypogaea* L.), sorgo (*Sorghum bicolor* L.) e cunhã (*Clitoria ternatea* L.) às temperaturas de -20°C, -50°C, -100°C e -150°C, bem como a sua criopreservação a estas mesmas temperaturas por um período de 12 meses, determinando-se a sua qualidade fisiológica. Para determinação da cinética de congelamento das sementes foi desenvolvido um sistema de aquisição de dados, utilizando microtermopares cuja faixa de temperatura mensurável foi de -170 a +180°C, com precisão de $\pm 0,5^\circ\text{C}$. A análise dos dados experimentais foi realizada por meio do software Matlab 7, empregando-se o método de regressão não-linear de Gauss-Newton, em modelos matemáticos baseados na equação de transferência de calor de Fourier. A partir do comportamento cinético de congelamento das sementes foi possível determinar fenômenos físicos e parâmetros termodinâmicos tais como a difusividade térmica efetiva, a energia de ativação, entropia, entalpia e a energia livre de Gibbs. De acordo com os resultados obtidos verifica-se que o Modelo II de Cavalcanti-Mata & Duarte é o que melhor representa o comportamento cinético do criocongelamento das sementes, tendo em vista possuir o menor erro médio relativo P (%) para todas as temperaturas, bem como o maior coeficiente de determinação R^2 . Com o Modelo de Fourier, utilizando o primeiro termo da série, e o Modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte foi possível determinar a difusividade térmica efetiva, para as sementes de amendoim, a cunhã e o sorgo, sendo que esta difusividade aumenta com a diminuição das temperaturas estudadas. A energia de ativação que foi de $1,04 \text{ kJmol}^{-1}$ e $2,21 \text{ kJmol}^{-1}$ para a semente de amendoim, respectivamente para o Modelo de Fourier e o Modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte; de respectivamente $6,353 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $2,789 \text{ kJmol}^{-1}$ para a semente de cunhã; e de respectivamente $6,671 \text{ kJmol}^{-1}$ e $3,927 \text{ kJmol}^{-1}$ para a semente de sorgo. A entalpia e a entropia aumentaram com a diminuição da temperatura e a energia livre de Gibbs diminuiu com a redução da temperatura, para todas as sementes em estudo. Com relação a qualidade fisiológica das sementes constatou-se que a germinação e vigor das sementes não foram alteradas quando armazenadas à temperatura de -150°C por 12 meses para sementes de cunhã e sorgo e de 3 meses para as sementes de amendoim, indicando que essas sementes podem ser criopreservadas por um período indeterminado de tempo.

Palavras-chave: Difusividade térmica; Energia de ativação; Entalpia; Entropia; Energia livre de Gibbs;

ANÁLISE E MODELAGEM DO PROCESSO DE CRIOCONGELAMENTO E CRIOCONSERVAÇÃO DE SEMENTES DE AMENDOIM, CUNHÃ E SORGO

ABSTRACT

The germplasm of plant species represents an important natural resource of high priority for the world, as it derives solutions for hunger, for the development of new drugs, in addition to feeding biotechnology and genetic engineering. Cryopreservation allows the conservation of biological materials for long periods of time, with a minimum of genetic erosion and becomes the basis for the development of new cultivars, allowing greater productivity in the agricultural and agro-industrial sectors. In this context, the objective of this research was to determine the freezing kinetics of peanut (*Arachis hypogaea* L.), sorghum (*Sorghum bicolor* L.) and cunhã (*Clitoria ternatea* L.) seeds at temperatures of -20°C, -50°C, - 100°C and - 150°C, as well as its cryopreservation at these same temperatures for a period of time (12 months), determining its physiological quality. To determine the freezing kinetics of seeds, a data acquisition system was developed, using microthermopares whose measurable temperature range was -170 to 180°C, with an accuracy of $\pm 0.5^\circ\text{C}$. The analysis of the experimental data was performed in the Matlab 7 software, using the Gauss-Newton nonlinear regression method, in mathematical models based on the Fourier heat transfer equation. From the kinetic behavior of the frozen seeds, it was possible to determine physical phenomena and thermodynamic parameters, such as effective thermal diffusivity, activation energy, entropy, enthalpy and Gibbs free energy. According to the results obtained, it appears that the Model II of Cavalcanti-Mata & Duarte is the one that best represents the kinetic behavior of the freezing of the seeds, in order to have the lowest relative average error P (%) for all temperatures, as well as the highest R² determination coefficient. With the Fourier Model, using the first term of the series, and Cavalcanti Mata & Duarte's Model I, it was possible to determine the effective thermal diffusivity for peanut, wedge and sorghum seeds, and this diffusivity increases with decreasing temperatures studied. The activation energy was 1.04 kJmol⁻¹ and 2.21 kJmol⁻¹ for peanut seeds, respectively for the Fourier model and the Cavalcanti-Mata & Duarte model I; 6,353 kJ mol⁻¹ and 2,789 kJmol⁻¹, respectively, for the cunhã seed; and 6,671 kJmol⁻¹ and 3,927 kJmol⁻¹ respectively for sorghum seeds. Enthalpy and entropy increased with decreasing temperature and Gibbs free energy decreased with decreasing temperature, for all seeds under study. Regarding the physiological quality of the seeds, it was found that the germination and vigor of the seeds were not altered when stored at -150°C for a period of 12 months for the seeds of wedges and sorghum and 3 months for the peanut seeds, indicating that these seeds can be cryopreserved for an indefinite period of time.

Keywords: Thermal diffusivity; Activation energy; Enthalpy; Entropy; Gibbs free energy.

1. INTRODUÇÃO

O acelerado crescimento da população mundial está gerando significativo aumento da demanda por alimentos, originando preocupação com a produção de proteínas de origem animal e vegetal para atender o crescente número de habitantes no planeta (FAO, 2017).

Dados do relatório OCDE/FAO 2018-2027, destacam o Brasil como um dos países que desempenhará um papel fundamental como um dos principais fornecedores de alimentos para o mundo todo, junto a Federação Russa, Índia, China, Europa Ocidental e Estados Unidos.

De acordo com os dados do mercado internacional de grãos, os resultados de sua produção, exportação e consumo permitirá ao país alcançar em pouco tempo o segundo lugar no mundo. Entre os produtos agrícolas, se destacam os grãos, com liderança da soja, milho e café (MAPA/MDCI, 2015).

Juntamente com os avanços da tecnologia aliados com as pesquisas realizadas para o desenvolvimento agrícola, permitirá o Brasil assumir a liderança mundial na produção de grãos nos próximos anos. As projeções para 2023/2024 são de uma safra por volta de 252,4 milhões de toneladas, o que corresponde a um acréscimo de 30,4% sobre a atual safra (MAPA,2014).

As projeções para 2027/28 são de uma safra de grãos por volta de 301,8 milhões de toneladas, e corresponde a um acréscimo de 29,8% sobre a atual safra que está estimada em 232,6 milhões de toneladas(MAPA,2019).

O Brasil é detentor da maior diversidade biológica do mundo e dispõe de tecnologias para o desenvolvimento dos trópicos por meio do aumento da produtividade. Além de sua vasta extensão territorial, diversidade geográfica e climática, o país possui entre 45,3 mil a 49,5 mil espécies de plantas, destacando-se as plantas superiores com aproximadamente 22% do total mundial (MMA, 2002; LEWINSOHN & PRADO, 2000).

De acordo com o Instituto Socioambiental (ISA, 2016) o país destaca-se ainda pela sua diversidade cultural, representada por mais de 240 povos indígenas e por inúmeras comunidades tradicionais, detentoras de considerável conhecimento de sistemas tradicionais de manejo dos recursos naturais e da biodiversidade vegetal.

No semiárido brasileiro a viabilidade econômica da produção vegetal enseja ainda a necessidade de um planejamento eficiente da lavoura, bem como de um severo estudo do potencial de cada cultura implantada ou a ser implantada nessa região, culminando

com a consolidação de pesquisas que norteiem o desenvolvimento de novas cultivares específicas para o semiárido e o manejo correto de sua produção.

Verifica-se que o clima da região semiárida não é limitante à produção de suas espécies vegetais e sim um fator importante na vantagem competitiva, pois as áreas do semiárido que se beneficiam da irrigação são capazes de proporcionar um maior controle no desenvolvimento das mais diferentes culturas.

A perda da diversidade genética das espécies representa um dos principais problemas mundiais, principalmente para o Brasil. O país possui a maior cobertura de florestas tropicais do mundo, especialmente concentrada na Região Amazônica. Na Caatinga, a diversidade vegetal é expressiva respondendo por 4.900 espécies de Angiospermas, distribuídas em 177 famílias (FLORA DO BRASIL,2020;MMA,2002).

Assim, a redução da variabilidade genética diretamente compromete a sustentabilidade da agricultura, pois os recursos genéticos são fundamentais aos programas de melhoramento genético com o objetivo de manter plantas mais produtivas, resistentes a pragas e doenças e desenvolvimento de variedades mais específicas com implicações na diversidade intraespecífica.

Logo, a aquisição contínua de genes visando o desenvolvimento sustentável da agricultura e da agroindústria requer o aprimoramento cada vez maior da conservação do germoplasma implicando no controle de várias características de interesse.

Desse modo, o conhecimento da variação genética presente no germoplasma é essencial para o melhoramento das culturas, pois os híbridos entre linhas de origem diversas, geralmente apresentam maior heterose. Assim, a divergência genética é fundamental pois obtém-se uma maior recombinação em programas de hibridação.

O germoplasma é a fonte disponível da variabilidade genética ou alélica de uma espécie e a criopreservação é a técnica mais eficaz para a sua manutenção por longos períodos, através da pesquisa aprofundada sobre os mecanismos de respostas das células quando submetidas às condições de desidratação e resfriamento.

Dessa forma, a criopreservação pode ser definida como a conservação de material biológico em nitrogênio líquido (-196°C) ou em fase de vapor (-170°C) ou ainda em unidades criogênicas abaixo de -130°C, permitindo o armazenamento do material biológico por um período muitas vezes considerado indefinido. Logo, o sucesso do armazenamento depende do conhecimento da fisiologia do desenvolvimento de cada espécie, pois durante a redução da temperatura e/ou congelamento as sementes podem sofrer danos nos sistemas lipossomais e estruturais dos ácidos nucléicos.

Assim nesta pesquisa pretende-se estudar a criopreservação de três espécies vegetais de importância para a região semiárida que é o amendoim, a cunhã e o sorgo.

O amendoim, segundo a EMBRAPA – Algodão (2018), tem potencialidade para ser uma cadeia produtiva promissora para o semiárido Brasileiro. A Empresa tem desenvolvido diferentes cultivares produtivos que além de ser utilizado para realizar alimentos gourmet pode ser usado como uma alternativa promissora para o Nordeste na produção de biodiesel.

Várias áreas irrigadas do Nordeste podem desenvolver pólos agrícolas de diferentes grãos devido ao grande potencial de consumo da região, fortalecendo cada vez mais o produtor rural dentro das diferentes cadeias de produção desenvolvidas, contribuindo cada vez mais para o desenvolvimento regional. Essas áreas desfrutam de irrigação proveniente de rios importantes que correm pela região, entre eles o São Francisco e o Parnaíba (GOURLART,2017).

Segundo Gouurlart et. al., (2017) atualmente a cadeia do amendoim encontra-se dedicada à comercialização do amendoim verde em pequena escala e ainda com um sistema de produção bastante rudimentar.

A semente de cunhã, embora sendo uma espécie exótica, originária da Ásia, está distribuída em todas as zonas tropicais do globo terrestre, e é um material genético que merece evidência para a região semiárida do nordeste brasileiro. Essa leguminosa tem se destacado por ter em sua semente um potencial proteico significativo (em torno de 26%), refletindo na melhoria da produtividade animal, com custos relativamente menores que outras fontes proteicas concentradas. Seu uso tem sido relevante na alimentação de ruminantes, pois além das sementes a cunhã tem um bom rendimento forrageiro sendo adequada para a produção de feno; devido a sua alta massa foliar e caules finos (SANTOS, 2013).

O sorgo na atualidade é considerado o quinto cereal do planeta em produção e em área cultivada, após trigo, arroz, milho e cevada e representa uma cultura estratégica para o desenvolvimento de regiões secas, garantindo sustento das populações humanas e animal. Esse cereal é cultivado em várias regiões tropicais e subtropicais do mundo, e vem se destacando, no Brasil, devido a sua qualidade nutricional que é próxima do milho em relação aos seus nutrientes, além de ser tolerante ao estresses hídrico, ter menor custo de produção e alto índice de produtividade.

Essas três sementes por terem características ortodoxas toleram a secagem e a refrigeração, portanto devem responder aos protocolos da criopreservação.

Nesse sentido, a velocidade de congelamento representa um parâmetro fundamental, analisado através das curvas de congelamento, frente ao enorme número de variáveis disponíveis, pois a medição de temperatura é fundamental em quase todos os ramos do conhecimento, devido à sua influência na maioria dos processos físicos, químicos e biológicos.

Assim, o objetivo desta pesquisa foi estudar a cinética de congelamento das sementes de amendoim, variedade BR1, da cunhã e do sorgo às temperaturas de -20°C , -50°C , -100°C , -150°C , através da aquisição automática de dados de temperatura utilizando uma plataforma experimental. Dessa forma, através da análise dos dados coletados e usando a técnica de regressão não-linear, em modelos matemáticos de condução do calor, será determinado a difusividade térmica efetiva e a energia de ativação, possibilitando estabelecer os parâmetros termodinâmicos como a entalpia, entropia e a energia livre de Gibbs; Além de armazená-las por um período de 3 meses (amendoim) e 12 meses (cunhã e sorgo) e verificar se existem alterações na qualidade fisiológica (germinação e vigor) das três sementes submetidas ao processo de criopreservação.

1.1 Objetivos

1.1.2 Objetivo geral

Estudar a cinética de congelamento e a criopreservação das sementes de amendoim, cunhã e sorgo nas temperaturas de -20°C , -50°C , -100°C e -150°C .

1.1.3 Objetivos específicos

a) Determinar as características físicas (diâmetro maior, diâmetro intermediário, diâmetro menor, volume e teor de água) das sementes de amendoim, cunhã e sorgo;

b) Desenvolver uma plataforma experimental para aquisição dos dados de temperatura;

c) Estudar a cinética de congelamento das sementes de amendoim, cunhã e sorgo utilizando-se os modelos matemáticos, concernente ao princípio de transferência de calor (Lei de Fourier, Modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte e Modelo II de Cavalcanti-Mata & Duarte), por meio de regressão não linear;

d) Determinar a difusividade térmica efetiva, a energia de ativação e os parâmetros termodinâmicos: entalpia, entropia e energia livre de Gibbs;

e) Determinar a qualidade fisiológica (vigor e germinação) das sementes de amendoim (três meses), cunhã e sorgo (doze meses) armazenadas nas temperaturas de -20°C, -50°C, -100°C e -150°C.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 As Metas para o alcance do desenvolvimento sustentável

A Organização das Nações Unidas (ONU, 2015), entende desenvolvimento sustentável como: “O desenvolvimento que procura satisfazer as necessidades da geração atual, sem comprometer a capacidade das gerações futuras de satisfazerem as suas próprias necessidades.”

De acordo com Stoffel e Colognese (2015) são os recursos naturais que representam a base de sustentação da qualidade de vida para as gerações atuais e futuras e o desenvolvimento sustentável deve conciliar o crescimento econômico, o bem-estar social com a conservação do meio ambiente.

Romeiro (2003) defende que o progresso científico e tecnológico é visto como fundamental para aumentar a eficiência na utilização dos recursos naturais em geral (renováveis e não renováveis). O Brasil é um país com vocação para a sustentabilidade, em razão de suas reservas naturais e biodiversidade.

Diferentemente de países com economia madura, o Brasil possui uma infraestrutura industrial e tecnológica ainda em desenvolvimento, possibilitando a adoção de novas tecnologias para atender as exigências da sustentabilidade, sem demandar muitas reconversões de infraestrutura (KRUGLIANSKAS; PINSKY, 2014).

Nesse cenário, a Organização das Nações Unidas (ONU, 2015), formulou a agenda de desenvolvimento internacional, a agenda 2030, definindo diretrizes e ações que orientarão todos os países membros e as Nações Unidas rumo ao crescimento econômico com base no desenvolvimento sustentável, impulsionando o crescimento da industrialização dos países. Assim, a agenda define 17 objetivos nomeados de Objetivos do Desenvolvimento Sustentável (ODS) com 169 metas a serem alcançadas até 2030.

Igualmente, existe a convergência de vários objetivos estabelecidos pela ONU que são: garantir sistemas sustentáveis de produção de alimentos e implementar práticas agrícolas resilientes, que aumentem a produtividade e a produção, que ajudem a manter os ecossistemas.

Ainda para garantir a manutenção da diversidade genética de sementes, plantas cultivadas e espécies selvagens, torna-se imprescindível a preservação das espécies por

meio de bancos de sementes (mecanismo “*ex situ*”) e das espécies diversificadas de plantas, arbustos e árvores preservadas em Parques, Reservas e Jardins Botânicos (mecanismo “*in situ*”) bem geridos em nível regional, nacional e internacional, de modo a garantir o acesso e a repartição justa e equitativa dos benefícios decorrentes da utilização dos recursos genéticos e conhecimentos tradicionais associados, como acordado internacionalmente.

Desse modo, ainda há muito a ser feito em termos de esforços internacionais para alcançar a meta para 2030, como define os ODS, especificadamente em segurança alimentar e a manutenção da diversidade genética de sementes.

O desenvolvimento de uma agricultura sustentável nos trópicos com o aumento da produtividade devido ao crescimento populacional só será possível com o incentivo no desenvolvimento de pesquisas agrícolas que garantam alimentos saudáveis a população atuais e futuras. Por conseguinte, a fim de alcançar a segurança alimentar global, a produção alimentar deve aumentar 70% entre 2005 e 2050 (EDL, 2015).

De acordo com a ONU (2017), o aumento da população mundial deverá ultrapassar 9,8 bilhões até o ano de 2050. VEIGA et. al., (2012) afirmam que na alimentação humana somente 300 espécies vegetais são aproveitadas e o mais preocupante é que apenas 15 culturas (amendoim, arroz, banana, batata, batata-doce, beterraba, cana-de-açúcar, cevada, coco, feijão, mandioca, milho, sorgo, soja e trigo) são responsáveis por 80% dos alimentos consumidos pela população mundial.

Ainda os autores acrescentam com relação a questão dos componentes nutricionais, onde apenas 4 culturas como o arroz, a batata, o trigo e o milho correspondem a cerca de 60% de toda energia humana derivada dos vegetais.

Logo, o manejo incorreto da agricultura, a ausência de técnicas especializadas e a degradação ambiental vêm acelerando a erosão genética comprometendo a existência dos recursos vegetais mundialmente, tanto “*in situ*” como “*ex situ*” e, conseqüentemente, a própria qualidade de vida dos seres vivos do planeta.

Portanto, o incentivo no desenvolvimento de pesquisas ampliando as informações sobre os nossos recursos genéticos nativos e exóticos fundamentados na conservação da diversidade genética são fundamentais para garantir a utilização adequada, a conservação e a sustentabilidade futura da agricultura, pois a diminuição da diversidade genética incide diretamente no abastecimento alimentar tornando-o vulnerável para suprir a falta de alimentos no mundo.

O progressivo crescimento da população mundial, que deve atingir 9,7 bilhões em 2050, conjuntamente com aumento da demanda de água, energia, alimentos e fibras representam um desafio sem precedentes para a ciência, principalmente para a agricultura brasileira. A agricultura sustentável aborda uma integradiva multidimensional, estabelecendo novas regras para o sistema agroalimentar baseado no crescimento da produtividade, uso eficiente dos recursos naturais e práticas mais adequadas à produção de alimentos saudáveis, alcançando com o tempo a estabilidade ecológica dos sistemas, viabilidade econômica e equidade social. (HAYATI et al., 2010).

A conservação do solo e da água são primordiais para o desenvolvimento agrícola sustentável (CHEN et al., 2020, DAGNACHEW et al., 2020). A adoção do controle biológico de pragas é a prática mais eficiente do ponto de vista econômico e ambiental para a produção brasileira. O controle biológico de plantas é um sistema altamente eficiente, garantindo a produtividade, conservação dos recursos naturais e aumento dos serviços ecossistêmicos em todo o mundo (VAN DRIESCHE, 2020) na Austrália, Sul da África e globalmente (VAN DRIESCHE, 2016, PAGE et al., 2006).

A diversidade biológica brasileira se destaca entre as maiores do mundo e com o objetivo de garantir a utilização dos recursos naturais de forma sustentável, aumentar a quantidade da produção com uma área limitada de cultivo conciliando produção, distribuição, consumo, garantindo renda ao produtor rural e além de tudo o desenvolvimento de várias cadeias produtivas de diversos produtos o modelo de agricultura brasileira sofrerá transformações consideráveis.

Os sistemas agrícolas integrados geralmente adotam princípios de conservação de solo (por exemplo, cultivo mínimo, rotação de culturas e resíduo de culturas retenção) e melhorar os efeitos sinérgicos solo-planta-animal (FRANZLUEBBERS e STUEDEMANN, 2014).

A aplicação de tecnologias disruptivas, como a integração lavoura, pecuária e floresta garante produtividade e desenvolvimentos de novas cadeias produtivas. A ILPF é uma estratégia de produção sustentável, que integra atividades agrícolas, pecuárias e florestais, realizadas na mesma área, em cultivo consorciado, em sucessão ou rotacionado, e busca efeitos sinérgicos entre os componentes do agroecossistema, contemplando a adequação ambiental, a valorização do homem e a viabilidade econômica. (BALBINO et al., 2011a).

É preciso expandir os sistemas de integração, em várias áreas do Brasil, especialmente para a região Nordeste, além das que já estão consolidadas em outras

regiões na produção de grãos, fibra, bovinos de corte e leite, além de ovinos e caprinos, com o uso de cultura eficientes desenvolvimento de cadeias de produção com culturas eficientes, a exemplo de bioetanol derivado do milho, sorgo, As plantas que são bem estudadas para a produção de bioetanol incluem milho (*Zea mays* L.),sorgo-doce (*Sorghum bicolor* L.), cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum* L.), mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) entre outras. É imprescindível que a agricultura seja agregada com a tecnologia no desenvolvimento de uma agricultura orientada de dados utilizando sensores de baixo custo, drones e algoritmos de visão e aprendizado de máquinas.

Nesse contexto, a agricultura de bioinsumos consegue convergir vários objetivos do desenvolvimento sustentável se realmente os sistemas de ILPF forem aplicados pelas diferentes regiões brasileiras, contribuindo localmente para o aumento da geração de renda dos pequenos agricultores através do desenvolvimento de cadeias de produção de vários produtos, pois a agricultura familiar é um dos maiores segmentos para o desenvolvimento do Brasil.

Abarghani et al. (2013) destacam que a infraestrutura para alcançar sustentabilidade e justiça social está diretamente relacionada ao desenvolvimento da colaboração e cooperação, em quais direitos coletivos prevalecem sobre direitos individuais.

Nesse sentido, o modelo da agricultura de bioinsumos consegue alcançar desenvolvimento social com o crescimento econômico local e desenvolvimento regional através do desenvolvimento de várias cadeias produtivas após implantada consolidando o país como fonte mundial de alimentos e matéria-prima para o mundo.

Nesse cenário, vários objetivos da Agenda 2030 convergem com os resultados desta pesquisa garantindo o desenvolvimento na agricultura desenvolvimento de novas cultivares, com maior produtividade, e qualidade de grãos além dos benefícios diretos na nutrição humana e animal na promoção da saúde e segurança alimentar.

2.2 A importância das sementes

A semente é um dos insumos mais importantes na agricultura moderna, responsável pela próxima geração de plantas, mantendo o germoplasma, melhorando a diversidade de espécies e a capacidade de produção, e dentre as várias etapas pelas quais as sementes passam após colheita, o armazenamento constitui etapa obrigatória de um

programa de produção assumindo importante papel (MACEDO et al., 1998; SHARIFIFAR et. al.,2017).

É importante lembrar que só o Brasil detém aproximadamente 50.000 espécies de plantas vasculares, o que representa cerca de 20% da diversidade vegetal do mundo conhecida em âmbito mundial, portanto uma imensidão de plantas podem ser pesquisadas, conservadas e utilizadas (VEIGA et. al., 2012).

As pesquisas desenvolvidas sobre as características dos materiais biológicos são fundamentais, pois uma vez com base nessas informações o manejo correto das sementes pós-colheita será direcionado para fins distintos. Assim, o avanço para definições das características internas a nível molecular de cada espécie de sementes quanto ao teor de água definirá os limites de sua longevidade que subsidiarão o armazenamento e sua conservação. Pois, as espécies florestais brasileiras têm padrões de longevidade diferentes de suas sementes (WETZEL et. al., 2003).

Vários estudos observaram a limitações criadas pelo teor de água das sementes, determinando seu sucesso ou não na sua criopreservação (CAVALCANTI-MATA, 2015). Assim, o teor de água da semente é uma das principais características do material a ser criopreservado, pois de acordo com cada espécie a capacidade fisiológica das sementes em suportar a dessecação pós-colheita são distintas. Na criopreservação, teores de água muito baixos podem culminar com a morte de células, pois o material fica muito rígido e perde sua plasticidade que é um parâmetro importante no processo de criocongelamento, no entanto, se o teor de água for alto e o congelamento lento, existe uma formação de cristais de gelo acúleo no interior das células, levando a ruptura do sistema de membranas celulares (SANTOS; SALOMÃO, 2001).

Quanto a tolerância a dessecação as sementes podem ser classificadas em ortodoxas, intermediárias e recalcitrantes, a maioria possui sementes que toleram dessecação a teores de água próximos de 2% a 5%, ou mesmo abaixo desses níveis, sendo denominadas ortodoxas. Outras sementes são classificadas como "intermediárias" as quais, tolerando dessecação a teores de água em torno de 10% a 13%, tendo sua viabilidade reduzida à teores de água inferiores. Outro grupo de espécies possui sementes que não toleram dessecação a teores de água de 15% e 20%, sendo classificadas como recalcitrantes (ROBERTS, 1973).

É complexo medir a tolerância da dessecação das sementes de uma espécie, uma vez que se faz necessário analisar a influência do teor de água no interior da mesma em seus fatores internos (manutenção da atividade metabólica e presença e/ou ausência de

mecanismo de proteção) e também verificar os fatores externos tais como a maturidade na colheita, o histórico pós-colheita, a velocidade de secagem entre outros. Assim, o desenvolvimento de protocolos exige a compreensão da influência da desidratação e do congelamento nos mecanismos bioquímicos e biofísicos nos vários órgãos celulares.

Com relação aos fatores internos essas características ocorrem durante as três fases de seu desenvolvimento a partir da embriogênese. As sementes ortodoxas possuem vários mecanismos para tolerar a ausência da água preservando sua integridade, entre elas um rearranjo intra e extra celular dos açúcares redutores mantendo o espaçamento entre as macromoléculas, a presença de proteínas tipo LEA (Late Embryonic Abundant Proteins) e a eliminação de substâncias com radicais livres por antioxidantes, glutamina, ascorbato, tocoferol e enzimas específicas além dos mecanismos de reparos durante a reidratação.

O desenvolvimento fisiológico das sementes ortodoxas pode ser dividido em três fases, sendo a terceira correspondente à desidratação que, resultando na redução gradual do metabolismo, torna o embrião metabolicamente inativo ou quiescente (KERMODE et. al., 1989).

Ao contrário das sementes recalcitrantes a retirada da água diminui o pH intracelular promovendo várias reações bioquímicas que ocorrem nessa estreita faixa, o aumento das forças iônicas dentro do citoplasma estimula a formação de ROS (Reactive Oxygen Species), alterando vários elementos responsáveis pela estrutura celular e aumentando a permeabilidade promovendo danos irreversíveis, mesmo com o restabelecimento de sua reidratação.

A longevidade é uma característica genética inerente a cada espécie, a longevidade limitada das sementes recalcitrantes é o fator mais importante para a conservação. Portanto, para que a preservação de material genético vegetal por meio de armazenamento aconteça de forma adequada, verifica-se a utilização de técnicas de criopreservação, assim como, a atividade de água com o intuito de conservar e manter as características do material para a perpetuação das espécies e manutenção de bancos de germoplasma.

Normalmente os bancos de germoplasma convencionais mantêm essas coleções de variedades condicionadas em câmaras refrigeradas a temperatura de 10°C e umidade relativa em torno de 40%. Essas condições permitem que as sementes sejam preservadas por curtos períodos, sendo retiradas para reprodução quando se percebe a existência de uma queda na sua qualidade fisiológica. A reprodução sucessiva dessas sementes caracteriza uma erosão genética da espécie.

Nesse contexto, o germoplasma representa um recurso natural de extrema importância, subsidiando as pesquisas para o melhoramento genético e manutenção da diversidade de espécies, representa a matéria-prima para construção de novos indivíduos pela seleção de genes desejáveis que possam ser extraídos e coletados, formando novos genomas para o desenvolvimento de nova cultivar com características melhoradas.

Portanto, o germoplasma e a sua diversidade representam um importante recurso natural de alta prioridade para o mundo, permitindo o desenvolvimento de várias cultivares com características específicas que permitem um alto desempenho e produtividade da agricultura garantindo matéria-prima para diversos setores da indústria.

Logo, as sementes são elementos essenciais para garantir a produtividade de uma cultura e, por conseguinte assegurar a segurança alimentar, desenvolvimento de fármacos, entre outros. Nesse sentido, a qualidade fisiológica das sementes representa um fator essencial para as espécies selecionadas em um estudo de crioconservação. A avaliação do potencial fisiológico é um importante componente nos programas de controle de qualidade destinados a garantir um desempenho satisfatório das sementes e há uma relação direta com o estabelecimento da cultura no campo (QUEIROGA; DURÁN, 2010).

A qualidade fisiológica determina o desempenho e a produtividade da cultura através de parâmetros como a germinação e o vigor, logo, a análise do vigor após o armazenamento a baixas temperaturas é vital para determinar condições ideais de tolerância à dessecação, congelamento e armazenagem, garantindo um maior desempenho e produção no campo. A qualidade fisiológica das sementes é avaliada principalmente pelo teste de germinação e sua condução segue instruções detalhadas apresentadas nas Regras para Análises de Sementes (MAPA, 2009).

A germinação refere-se a emergência e desenvolvimento de estruturas essenciais do embrião, como o sistema radicular (raiz primária e em certos gêneros raízes secundárias), parte aérea (hipocótilo, epicótilo, mesocótilo (Poaceae), gemas terminais, cotilédones (um ou mais) e coleóptilo em Poaceae) pode haver germinação anormal ou morte por lesões internas, que podem estar relacionadas a certas características das sementes, como tamanho, teor de água e composição química (GOLDFARB et al., 2010).

Já o vigor refere-se à qualidade das características de plântulas conferindo a semente o potencial para germinar, emergir e resultar rapidamente em plântulas normais sob ampla diversidade de condições ambientais, garantindo desempenho e maior estabilidade no campo.

Uma vez que o vigor das sementes é função de um conjunto de características que determinam o potencial para emergência rápida e uniforme de plântulas normais, sob ampla diversidade de condições de ambiente, ele pode ser determinado através de vários testes não padronizados (THOMAZINI; MARTINS, 2011).

Portanto, o efeito do congelamento à baixas temperaturas devem ser analisadas minuciosamente de forma a determinar a faixa de temperaturas de congelamento que mantenham a germinação e vigor das sementes por um longo período de tempo.

2.2.1 Características gerais do amendoim (*Arachis hypogaea* L.)

O gênero *Arachis* compreende 80 espécies já identificadas e descritas, contudo a espécie *Arachis hypogaea* L é a única domesticada pelo homem e amplamente cultivada, sendo que todos os outros gêneros são parentes silvestres e raramente cultivados ou usados (WANG et al 2018).

A espécie *Arachis hypogaea* L denominado comercialmente de amendoim é uma semente ortodoxa amplamente cultivada no mundo, originária do continente sul-americano. No Brasil é uma das mais importantes culturas entre as leguminosas, ao lado do feijão e da soja, é uma cultura de fácil manejo, ciclo curto e resistente a estresses hídricos.

No Brasil, o amendoim é cultivado em mais de 119,9 mil ha distribuídos principalmente pelas regiões Centro-Sul e pouco difundido pela região Nordeste. A nível nacional, o amendoim é cultivado de forma mais significativa em dez estados, tendo a maior produção em São Paulo (108,3 mil ton.), seguido pelo Rio Grande do Sul (3,4 mil ton), Minas Gerais (2,1 mil ton) e Paraná (1,9 mil ton) (QUEIROGA,2018).

A Bahia vem logo em seguida, liderando a região nordeste com uma produção de 1,4 mil toneladas e produtividade de 942 kg há⁻¹, numa área explorada de 1,5 mil hectares (CONAB, 2017).

Essa oleaginosa ocupa o quinto lugar em produção mundial, sendo a China o maior produtor, a Índia o segundo maior produtor e, de acordo com o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA,2016), os Estados Unidos ocupa o quarto lugar com uma produção anual de 2,6 milhões de toneladas métricas (WANG et al., 2017).

Algumas das qualidades são ressaltadas na cultura do amendoim, pois ele contém 30 a 45% de óleo, 25 a 35% de proteína e é uma fonte essencial de minerais e vitaminas, contribuindo substancialmente para a nutrição humana. A qualidade do seu óleo é superior ao do azeite de oliva, o que pode ajudar na prevenção de doenças cardíacas, as

sementes quando secas possuem entre 6 a 8% de teor de água, 22 a 30% de proteína, 43 a 54% de materiais graxos (lipídios), 10 a 16% de carboidratos, 3 a 4 % de fibras e 1 a 3% de minerais. Contêm, vitaminas como a B1, B2 e niacina, que fazem parte do complexo B, e a vitamina E que desempenha importante papel sobre a função reprodutora (CÂMARA, 2015).

Contudo, devido ao seu alto teor de gordura o amendoim tem uma alta taxa de oxidação lipídica, que durante o armazenamento e transporte; esse fenômeno pode afetar seu valor nutricional e diminuir sua importância agrícola (REN et al., 2017).

Na indústria, os grãos podem ser utilizados para obtenção de óleo e farelo, na fabricação de produtos alimentícios, no ramo de conservas e na indústria farmacêutica. Além disso, seus subprodutos como os farelos e a torta podem ser fornecidos a ração animal (SILVA, 2007).

Devido ao amendoim ter uma incidência significativa de fungos associados às sementes como o *Aspergillus flavus* e o *Aspergillus niger*, dentre outros, a criação de novos cultivares tem sido sempre a estratégia apresentada para desenvolvimento de lavouras mais produtivas, resistentes as mais diferentes pragas e doenças, além do manejo nas mais diferentes e variadas condições climáticas existentes no nosso País.

2.1.2 Características gerais da cunhã (*Clitoria ternatea* L)

A cunhã (*Clitoria ternatea* L.) pertence à família Fabaceae. É uma espécie forrageira exótica, originária da Ásia, distribuída em todas as zonas tropicais do globo terrestre, inclusive no semiárido do nordeste brasileiro.

Tem se destacado entre as leguminosas forrageiras tropicais por manter um bom rendimento forrageiro e por seu potencial quantitativo, no que se refere à melhoria da produtividade animal, com custo relativamente menor que o de certas fontes proteicas concentradas. Seu uso tem sido relevante na alimentação de ruminantes, sendo adequada para a produção de feno; devido a sua alta massa foliar e caules finos (SANTOS, 2013).

Adapta-se a solos com pH de 5,5 a 8,9, o que inclui solos calcários, e a altitudes de 0 a 1.800 metros em regiões com precipitação de 800 a 4.000 mm e temperaturas de 19 a 32°C (GOMEZ & KALAMANI, 2003); atinge altura entre 60 e 70 cm (BARRO & RIBEIRO, 1983).

Devido sua capacidade de desenvolver-se em clima quente e durante a seca, além de seu poder nutritivo para os animais, e sendo capaz de ser cultivada em boa parte do

território brasileiro; estudos químicos e biológicos vêm sendo difundidos sobre esta espécie (BARROS et. al., 2004).

Apresenta múltiplas propriedades medicinais, essas propriedades estão relacionadas aos diversos constituintes ativos encontrados na planta como lactonas, taraxerol, glicosídeo fenólico, alcalóides, ácido polipeptídico p-hidroxicinâmico, hexacosanol, antoxantina, cloreto de cianina, palmítico, esteárico, oléico, linoléico, linolênico, taninos, resinas (ARUMUGAM; PANNEERSELVAM, 2012).

Componentes bioativos e inúmeras drogas importantes foram extraídos de plantas medicinais e atividades antibacterianas de muitos extratos de plantas foram descritos até o momento (PANDEY e MISHRA, 2010).

Dhanasekaran et. al., (2019), analisaram as atividades microbianas dos estratos brutos das folhas de *Clitoria ternatea* quanto a bactéria *Proteus mirabilis*, responsável por infecções no trato urinário, os resultados mostraram-se eficazes, concluindo que a *Clitoria ternatea* seria uma planta medicinal potencial para o tratamento.

As raízes, flores, folhas e sementes são usadas na medicina popular tradicional indiana por suas propriedades terapêuticas (VASISHT et.al.,2016;MUKHERJEE et.al.,2008).

As flores de *Clitoria ternatea* variam nas cores que vão desde o azul escuro, claro a branco, determinando a presença de antocianinas, fenólicos que apresentam notadas propriedades de coloração e ação antioxidantes, dentre elas a ternatina A1-A3,B1-B4,C1 e D1-D3. Estudos das propriedades in vitro e in vivo de diferentes extratos de *Clitoria ternatea* extraídos das flores apresentaram ação antioxidante (MEHMOOD et al., 2019).

Os efeitos deletérios do estresse oxidativo representa um dos problemas mais sérios dentre as pesquisas biológicas, o extrato de flor pela presença das antocianinas atua como um antioxidante direto que pode fornecer proteção contra os radicais livres gerados a partir de reações biológicas externas ou endógenas inibindo a iniciação ou propagação das reações oxidativas. Recentemente, o estresse oxidativo foi implicado no desenvolvimento e progressão de várias doenças como Alzheimer e Parkinson, hipertensão, diabetes, doenças cardiovasculares, distúrbios autoimunes e câncer (LIGUORI, et. al., 2018).

As leguminosas forrageiras tropicais têm muito a contribuir devido à capacidade de fixação simbiótica do nitrogênio atmosférico e o maior conteúdo de proteína. Ela também é tolerante à maioria das pragas e doenças, com exceção de alguns fungos e nematóides (ECHO,2006)

A estacionalidade da produção de forragem é reconhecida como uma das principais causas dos baixos índices de produtividade na pecuária na região semiárida nordestina, o que é consequência não só da irregularidade pluviométrica, mas também, da baixa disponibilidade N e P dos solos o que acaba limitando a produtividade vegetal nesta região (SAMPAIO et al.,1995).

Apesar desse potencial para uso pecuário, são necessárias pesquisas mais aprofundadas para que se possa estimar o valor nutritivo dessa leguminosa, de forma mais precisa e exata.

Nesse contexto, devido as características de cada semente pesquisada percebe-se a importância de conservação do germoplasma devido ao potencial genético da cunhã, no melhoramento qualitativo e quantitativo de suas características diante de sua ampla diversidade genética.

Um parâmetro indispensável a conservação de germoplasma é o congelamento do material genético (CAVALCANTI et al., 2012). Para produtos agrícolas com alto índice de perda, um procedimento acessível para conservá-los por longos períodos é o congelamento.

De acordo com Araújo et. al., (2000), a finalidade do congelamento incide na busca pela conservação do produto, em circunstâncias de qualidades aceitáveis para consumo, tendo em mente que a condição da matéria-prima, manejo e o procedimento de resfriamento ou congelamento seguido poderão implicar na qualidade do produto final.

Um dos processos indispensáveis à preservação essas espécies no banco de germoplasma é o congelamento do material genético que pode variar da temperatura de -20 °C até temperaturas criogênicas (-196 °C).

2.1.3 Características gerais do sorgo (*Sorghum bicolor* L.)

O sorgo (*Sorghum bicolor* L.), pertencente à família Poaceae, existindo mais de 7 mil genótipos desse cereal em todo o mundo, o seu cultivo é de extrema importância nos continentes asiático e africano, além de outras regiões semiáridas do mundo, nas quais é utilizado diretamente na alimentação humana e animal.. Nos países ocidentais, como nos Estados Unidos, na Austrália e no Brasil, o sorgo é cultivado essencialmente para alimentação animal, podendo ser utilizado tanto na produção de silagem, biomassa, álcool ou grão (BORGHI et al., 2016).

Nos Estados Unidos o sorgo é o terceiro maior cereal cultivado e o quinto maior grão cultivado no mundo depois do trigo, do arroz, do milho e da cevada. Nos Estados

Unidos, Austrália, China, é muito cultivado para alimentação animal. Na África, o sorgo é cultivado predominantemente para fins alimentícios, principalmente na África Ocidental, embora em algumas partes da África Oriental sua palha seja usada como forragem para a ração animal. Na Índia, o sorgo é uma das culturas alimentares básicas de muitos estados e é consumido por uma grande parte da população, particularmente nas áreas de terra seca não irrigada com baixa pluviosidade (AG;HASHMI,2018).

É um alimento básico para mais de 500 milhões de pessoas pobres e com insegurança alimentar que vivem em quase 30 países nas regiões subtropicais e semiáridas da África e Ásia (KUMAR et al., 2011).

É uma cultura agrícola rústica com aptidão para áreas tropicais, subtropicais e temperadas, tolerante a estresses abióticos podendo ser cultivado em diferentes tipos de solos e sob condições salinas (ALMODARES; HADI,2009; VASILAKOGLU et al., 2011). Por esta razão de adaptabilidade a diversas zonas climáticas, além de sua alta eficiência na utilização de água e na elevada produção de biomassa lignocelulósica, resistência a fungos e micotoxinas, o sorgo assume características que são diferenciais a outros cereais permitindo sua produção e sua expansão em regiões onde existem distribuição de chuvas irregulares. Assim, o sorgo se adapta a uma ampla variação de ambientes e produz sob condições desfavoráveis onde a maioria dos outros cereais dificilmente sobreviveriam (MAGALHÃES et al., 2015).

O sorgo destaca-se também pela diversidade de possibilidades de usos como a produção de ração animal (sorgo granífero), forragem para alimentação de ruminantes (sorgo forrageiro), vassoura (sorgo-vassoura), biocombustíveis (sorgo sacarino e sorgo biomassa) e a alimentação humana (QUEIROZ et al., 2014).

O etanol produzido através do sorgo-doce representa uma cultura de bionergia promissora, por ser um recurso biodegradável, não-tóxico e renovável. Podendo ser usada como matéria-prima para fermentação de etanol a partir de açúcar solúvel à base do pedúnculo, amido à base de grãos (grãos) e lignocelósicos (bagaço) materiais (NUANPENG et.at., 2011; APPIAH-NKANSAH et. al.;2019)

Apesar das questões pendentes relacionadas à produção e rendimento de etanol, o derivado de bioetanol do sorgo-doce poderia substituir progressivamente uma proporção significativa dos combustíveis fósseis necessários para atender às crescente demanda de energia (AHMAD DAR et al., 2018)

O sorgo vem despontando como uma alternativa altamente viável para uso na alimentação humana em razão principalmente de quatro fatores: 1) não possui glúten, por

isso é totalmente seguro para o desenvolvimento de produtos para os celíacos, ou seja, indivíduos portadores de doença celíaca; 2) apresenta valor nutricional semelhante ao milho, porém o sabor é neutro, o que é uma grande vantagem na indústria de alimentos; 3) apresenta menor custo de produção, vislumbrando a possibilidade de redução dos custos na indústria alimentícia; 4) apresenta uma variedade de compostos bioativos com elevada capacidade antioxidante, com potencial para utilização em produtos com apelo funcional, ou seja, de promoção à saúde (PEREIRA FILHO; RODRIGUES, 2015).

Os maiores produtores de sorgo em grão no Brasil são: a região Sudeste, composto pelos estados de Minas Gerais e São Paulo, na região Nordeste o estado de Bahia e na região centro-oeste o estado de Goiás. No estado de Minas Gerais a região mais produtoras se encontra na parte Oeste do estado, no Noroeste de Minas, no Triângulo Mineiro e alto Paranaíba. (RIBEIRO,2019).

O autor acrescenta que entre as espécies alimentares, o sorgo é considerado como uma das fontes mais versáteis e mais eficientes, pois a sua versatilidade se estende desde o uso de seus grãos como alimento humano e animal.

No Brasil o seu maior uso no está voltado para avicultura e suinocultura passando a assumir cada vez mais um papel estratégico para a consolidação de uma política de exportação.

De acordo com Mendes et al (2014), o sorgo é responsável por uma alta produtividade no período devido a suas diversas variedades, o sorgo sacarino e forrageiro permite uma safra em quatro meses, possibilitando a produção de etanol e forragem, O sorgo biomassa é possível aumentar a produtividade da safra em torno de 110 toneladas de massa fresca/hectare, servindo também como alternância de opção em áreas de canaviais.

No entanto, várias pragas podem reduzir drasticamente a produção do sorgo, como a lagarta-do-cartucho (*Spodoptera frugiperda*) que é a principal praga da cultura do sorgo.

Vários insetos-pragas atacam a cultura do sorgo em vários estágios de seu desenvolvimento. Na fase inicial da lavoura as pragas são mais difíceis de serem observadas, pois atacam as sementes, raízes e plântulas, e são elas: *Astylus variegatus*, *Conoderus scalaris*, *Eutheola*, *Dyscinetus*, *Stenocrates*, *Diloboderus*, *Cyclocephala*, *Phytalus*, *Phyllophaga*, *Diabrotica speciosa* e *D. viridula Fabricius*.

Na fase vegetativa da cultura, duas espécies produzem perdas significativas na área foliar, a lagarta-do-cartucho *Spodoptera frugiperda* que prefere atacar as folhas mais

novas e o curuquerê-dos-capinzais (*Mocis latipes*), que inicia seu ataque pelas folhas mais velhas e os purgões. A mosca-do-sorgo: (*Stenodiplosis sorghicols*), as lagartas-da-panícula e os percevejos-da-panícula atacam grãos e panícula.

2.3 Criopreservação

A criopreservação dos materiais biológicos tornou-se um dos pilares para a Engenharia Genética e Biotecnologia, garantindo a conservação do germoplasma e a preservação da diversidade genética. É uma técnica importante e promissora para conservação em longo prazo de sementes de plantas, células e órgãos, especialmente aqueles vulneráveis, ameaçados ou espécies em extinção (SHAHAB et al., 2017).

A criopreservação de sementes é um processo estudado mundialmente para auxiliar na sobrevivência de espécies vegetais por períodos indeterminados, evitando a erosão genética (LUCIANO et al., 2019).

Neste procedimento, é de grande importância definir temperaturas criogênicas, bem como determinar um teor ideal de água para a criopreservação (CAVALCANTI-MATA, 2015).

No entanto, a capacidade do material biológico de sobreviver ao processo de criopreservação depende de sua tolerância ao método de criopreservação (congelação lenta ou vitrificação), aos agentes crioprotetores, desidratação e velocidade de redução da temperatura (SANTOS; SALOMÃO, 2001).

A temperatura é um dos fatores mais importantes dentro da criopreservação, é responsável pela velocidade das reações enzimáticas e controle da taxa respiratória, pois a criopreservação utiliza níveis extremamente baixos de temperaturas para reduzir ou inibir o metabolismo e as taxas de reações químicas ou enzimáticas das sementes impedindo a sua deterioração biológica, permitindo a sua longevidade por um tempo indefinido.

O dano ao DNA, o risco de ocorrência de doenças e pragas, além da necessidade de realizar o controle de viabilidade, todos típicos do armazenamento tradicional, são reduzidos ou eliminados juntamente com o uso da crioconservação de sementes (FERRARI et al., 2016).

Dessa forma, uma grande variedade de espécies de plantas com sementes ortodoxas e variedades de espécies florestais foram bem sucedidas, quando preservadas a -196°C (SHAHAB et al., 2017).

Em plantas com sementes recalcitrantes, órgãos vegetativos como botões, meristemas, eixos embrionários de sementes, calos e botões axilares podem ser tratados com substâncias crioprotetoras e armazenadas em banco criogênico a -196°C por longos períodos de tempo (ZOUBI; NORMAH, 2012).

Várias pesquisas de armazenamento de sementes ortodoxas já foram realizadas, entre elas pode-se citar, dentre as mais recentes, sementes de cebola (MOLINA et al., 2006), sementes de *Physalis angulata* (FARIA et al., 2017), sementes de facheiro (BÁRBARA et al., 2015), maracujá amarelo (MELETTI et al., 2007) e sementes de ipê (TRESENA et al., 2009).

De acordo com Cavalcanti-Mata et al. (2012), existem 4 nomenclaturas para o congelamento realizado em baixas temperaturas: congelamento lento denominado congelamento convencional, onde o procedimento acontece em temperaturas que podem variar entre 0 a -30°C ; congelamento intermediário que vai da temperatura de -30°C a -60°C ; congelamento rápido, denominado congelamento semicriogênico, cujo procedimento acontece nas temperaturas entre -60°C a -130°C e, por fim, o ultra-rápido, denominado congelamento criogênico, procedimento que ocorre entre as temperaturas de -130°C a -196°C .

Assim, esse método se tornou uma ferramenta muito importante para o armazenamento do germoplasma por longos períodos de tempo. Segundo Cavalcanti-Mata et al., (2003), um dos fatores mais importantes é a velocidade de congelamento, tendo em vista que, de forma geral, os produtos biológicos possuem alto teor de água, onde a forma e o tamanho dos cristais de gelo são intimamente dependentes das velocidades de congelamento, pois as estruturas das membranas celulares dependem da manutenção das interações hidrofóbicas, assim a velocidade do congelamento é o fator primordial de mensuração devido às características de expansão da água durante o congelamento.

A temperatura é um fator chave na velocidade e na forma de crescimento dos cristais de gelo. Tanto que, em temperaturas logo abaixo de 0°C , os cristais têm uma morfologia diferenciada, como discos, e, em temperaturas ainda menores, como -10°C , eles possuem uma forma mais irregular, como agulhas (HASSAS-ROUDSARI; GOFF, 2012).

Durante o processo de congelamento, onde existe a predominância da água e não da matéria seca, são observados três estágios com o decréscimo da temperatura, conforme Figura 1.

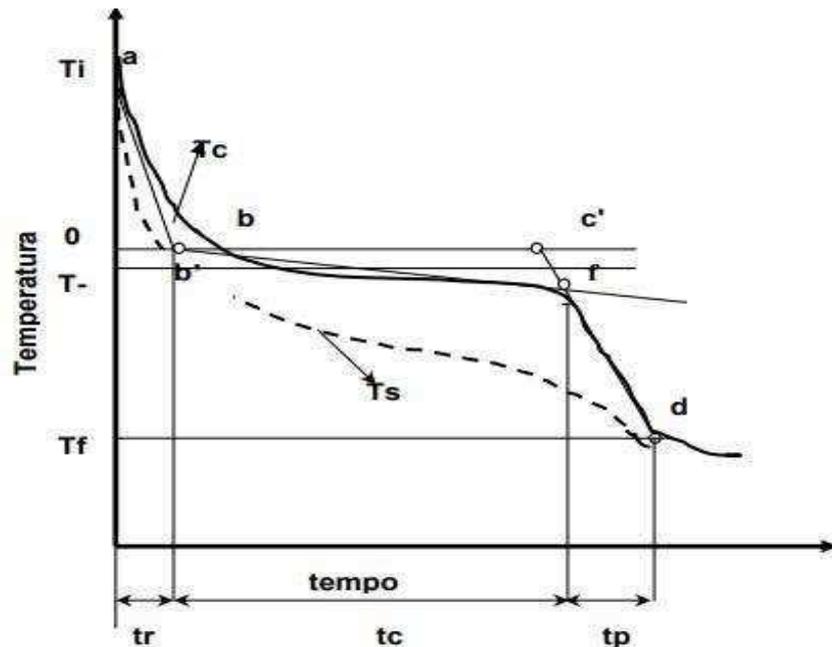


Figura 1 – Curva de temperatura para um produto durante o congelamento.

Em relação a Figura 1, o primeiro estágio refere-se ao resfriamento, compreendendo o período entre o início do processo até atingir a região onde se inicia a cristalização da água (ponto "a" até "b", definido como região de resfriamento: ab).

O segundo estágio do congelamento refere-se ao período em que a temperatura sofre pequena variação, onde a maior parte da água transformando-se em gelo (bf).

O período de redução da temperatura negativa na qual a maior parte da água já foi convertida em gelo tem-se o terceiro período e ele vai até atingir uma temperatura final (fd). A preservação da estrutura celular relaciona-se diretamente com a velocidade do congelamento que define a geometria da cristalização do gelo, ou seja, os cristais de gelo formado durante o processo de congelamento da água.

Desse modo, o congelamento lento levará a formação desigual de grandes cristais de gelo longos e protudentes com geometria irregular e que causam danos no interior da célula.

Já o congelamento rápido promoverá o crescimento igual de pequenos cristais de gelo com geometria esférica preservando a estrutura celular. O crescimento dos cristais de gelo representa um processo dinâmico, ou seja, durante o congelamento os cristais de gelo continuam crescendo no interior celular, assim é preciso considerar o controle do tempo durante o armazenamento em baixas temperaturas.

Uma preservação congelada eficiente deve evitar a formação de grandes cristais de gelo sem que haja uma remoção de água, um reagente essencial no metabolismo celular e seus mecanismos de manutenção; e importante por fornecer um ambiente favorável para as interações hidrofóbicas que mantêm as estruturas das membranas (CARVALHO, 2007).

Com base no tratamento matemático o conhecimento das propriedades termodinâmicas nas etapas de congelamento também é importante, pois os fenômenos físicos como a entalpia fornecem uma medida da variação de energia que ocorre na interação das moléculas de água com os constituintes da matéria-prima estudada durante todos processos de resfriamento e congelamento. Já a entropia associa-se com a ligação ou repulsão das moléculas de água dos componentes da matéria-prima no sistema e define o arranjo espacial da relação água-produto.

Assim, de acordo com Oliveira et al. (2015), a entropia pode ser definida pelo grau de ordem ou desordem existente no sistema água-produto. Já a energia livre de Gibbs é um indicativo da afinidade do produto com a água. A mudança na energia livre de Gibbs durante a passagem da água do estado líquido para o estado sólido está associada à energia requerida para transferir moléculas de água do estado líquido para o estado sólido iniciando na superfície do produto no caso do congelamento e vice-versa no caso do descongelamento.

Para estudar o congelamento das sementes, utilizam-se como ferramenta as equações de transferência de calor. Essas equações, estão no formato de equações de diferenciais parciais (EDP) que podem ter diferentes soluções e, portanto, requer o maior conhecimento possível sobre as condições iniciais e de contorno, a qual o fenômeno está sendo analisado.

Nesse contexto, observa-se que a criarmazenagem dos recursos genéticos vegetais é essencial para programas de melhoramento genético, pois tem ação significativa no desenvolvimento de pesquisa e inovação, sendo fontes de produtos farmacêuticos, novos produtos para a indústria, alimentação animal e humana.

2.4 Modelagem Matemática para o Problema de Condução de Calor

O calor pode ser definido como a energia em movimento, ocorrendo, quando há uma variação de temperatura, ou seja, sempre que existir um gradiente de temperatura sobre um corpo. Nesse sentido, fisicamente, há três modos distintos de transmissão de calor: condução, convecção e radiação (OLIVEIRA, 2016).

- A condução é um processo pelo qual o calor flui de uma região de temperatura mais alta para outra de temperatura mais baixa, dentro de um meio físico (sólido, líquido ou gasoso) ou entre meios diferentes em contato físico direto. Portanto, a transmissão de calor é realizada de forma direta, molécula a molécula. No caso dos fluidos, a transferência de calor pode ocorrer por impacto elástico ou por difusão de elétrons livres.
- A transmissão de calor por convecção é classificada, de acordo com a forma com que o fluxo é gerado, em convecção natural e convecção forçada. Quando o movimento do fluido ocorre meramente como resultado das diferenças de densidade causadas pelos gradientes de temperatura, fala-se de convecção natural ou livre. Quando o movimento do fluido é induzido por algum agente externo (por exemplo bomba ou ventilador), o processo é chamado de convecção forçada.
- A radiação é um processo pelo qual o calor é transmitido de um corpo a alta temperatura para um de mais baixa temperatura, quando tais corpos estão separados no espaço, ainda que exista vácuo entre eles. A radiação térmica ocorre por ondas eletromagnéticas, que podem transportar energia através de um meio transparente ou através do espaço.

Contudo, para o resfriamento ou aquecimento de alimentos e produtos agrícolas, a variação de temperatura na superfície muda muito mais rápido que no interior do produto, formando um gradiente de temperatura mensurável, entre as camadas (MOHSENIN, 1980). Dessa forma, o processo de variação de temperatura numa semente, seja no aquecimento ou resfriamento se dará por difusão molecular. Por esse motivo, é conveniente definir as equações que governam esse fenômeno de transferência de calor.

No trabalho de Pifer e Aurani (2015), os autores descrevem as fases da dedução da equação do calor, do matemático e físico francês, Jean-Baptiste Joseph Fourier (1768-1830), mostrando as inconsistências físicas iniciais, até chegar na sua forma clássica conhecida da literatura. Portanto, nesse trabalho, como forma pedagógica, será apresentado uma forma de dedução da equação de condução do calor unidirecional, em coordenadas cartesianas.

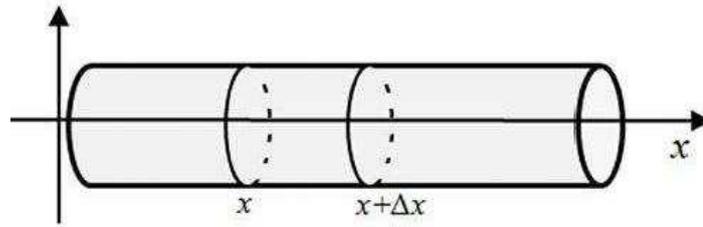


Figura 2 – Barra cilíndrica homogênea e isolada termicamente na superfície (PIFER; AURANI, 2015).

Em uma barra cilíndrica homogênea (Figura 2), de seção transversal de área A , cuja superfície lateral é isolada termicamente, ou seja, não troca calor com o meio externo. Sejam T_1 e T_2 as temperaturas de duas seções transversais distantes x . Dessa forma, a quantidade de calor, por unidade de tempo, que passa da seção mais quente para a seção mais fria é dada pela Lei de Fourier:

$$Q = kA \frac{|T_2 - T_1|}{\Delta x} \quad (2.1)$$

onde, k é a condutividade térmica ($W/(m.K)$).

Em relação ao fluxo de calor, considera-se que o mesmo é no sentido do eixo x . Assim, $T(x, t)$ é definida como a temperatura da seção no ponto x e no instante t . Da mesma forma, $T(x + \Delta x, t)$ é a temperatura na posição $x + \Delta x$. A partir da Equação 2.1, se x tende a zero, a quantidade de calor, por unidade de tempo, fica da forma:

$$q(x, t) = -kA \frac{\partial T(x, t)}{\partial x} \quad (2.2)$$

O balanço de calor absorvido em relação a posição x até $x + \Delta x$ de tempo Δt , é

$$Q \Delta t = q(x, t) - q(x + \Delta x, t) = kA \left[\frac{\partial T(x + \Delta x, t)}{\partial x} - \frac{\partial T(x, t)}{\partial x} \right] \Delta t \quad (2.3)$$

Por outro lado, se c é o calor específico do material da barra e ρ é a sua densidade, o calor absorvido pela barra entre x e $x + \Delta x$ é dado por $Q = mc \Delta x \Delta T$. A taxa de variação de calor no intervalo de tempo Δt é diretamente proporcional a quantidade de calor que passa entre x e $x + \Delta x$, de modo que,

$$Q = \rho \cdot A \cdot c \cdot \Delta t \cdot \frac{\Delta x}{\Delta t} \quad (2.4)$$

Isolando o termo T e reescrevendo a Equação 2.5 na sua forma diferencial temos,

$$[T(x + \Delta x, t + \Delta t) - T(x + \Delta x, t)] \rho A c \Delta x = Q \Delta t \quad (2.5)$$

Igualando a Equação 2.3 e a Equação 2.5, em seguida dividindo pelo elementos t temos,

$$\frac{kA}{\Delta x \Delta t} \left[\frac{PT(x + \Delta x, t)}{P_x} - \frac{PT(x, t)}{P_x} \right] \Delta t = \frac{1}{\Delta x \Delta t} [T(x + \Delta x, t + \Delta t) - T(x + \Delta x, t)] \rho A c \Delta x \quad (2.6)$$

Organizando a Equação 2.6 e fazendo as devidas simplificações, tem-se:

$$\frac{k}{\rho c} \left[\frac{1}{\Delta x} \left(\frac{PT(x + \Delta x, t)}{P_x} - \frac{PT(x, t)}{P_x} \right) \right] = \frac{T(x + \Delta x, t + \Delta t) - T(x + \Delta x, t)}{\Delta t} \quad (2.7)$$

Tomando o limite na Equação 2.8 quando $x \rightarrow 0$ e $t \rightarrow 0$ chega-se na equação clássica unidirecional do calor:

$$\frac{k}{\rho c} \frac{P^2 T}{P_x^2} = \frac{PT}{Pt} \quad (2.8)$$

em que $\alpha = k/\rho \cdot c$ (m^2/s) é definido como a difusividade térmica.

A difusividade térmica é um dos mais importantes parâmetros para o processo de transferência de calor, mensurando a velocidade como o calor se difunde através de um material. Assim, para materiais com elevados valores de α responderão mais rapidamente a mudanças nas condições térmicas, enquanto materiais com valores menores para α

responderão de forma mais lenta, portanto, levando mais tempo para atingir uma nova condição de equilíbrio (INCROPERA et al., 2011).

De forma análoga, o mesmo desenvolvimento pode ser aplicado para a propagação do calor em três dimensões, em coordenadas cartesianas, cilíndricas e esféricas (INCROPERA et al., 2011), respectivamente:

$$\frac{PT}{Pt} = \frac{k}{\rho c} \left[\frac{P^2 T}{Px^2} + \frac{P^2 T}{Py^2} + \frac{P^2 T}{Pz^2} \right] \quad (2.9)$$

em que, (r, ψ, z) são as coordenadas cilíndricas da Equação 2.10.

$$\frac{PT}{Pt} = \alpha \left[\frac{1}{r} \frac{P}{Pr} \left(r \frac{P}{Pr} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{P^2}{P\psi^2} + \frac{PT}{Pz^2} \right] \quad (2.10)$$

em que, (r, θ, φ) são as coordenadas esféricas (2.11).

$$\frac{1}{r^2} \frac{P}{Pr} \left(r^2 \frac{PT}{Pr} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2(\theta)} \frac{P}{P\phi} \left(\frac{PT}{P\phi} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{P}{P\theta} (\sin(\theta) \frac{PT}{P\theta}) = \frac{1}{\alpha} \frac{PT}{P} \quad (2.11)$$

Para as equações numeradas de (2.9) até (2.11), a condutividade térmica k foi considerada constante. Entretanto, caso isso não fosse suposto, a condutividade térmica ficaria dentro do operador diferencial (INCROPERA et al., 2011).

De forma geral, as equações diferenciais parciais podem ter infinitas soluções e, portanto, é necessário definir o domínio, condições de contorno e condições iniciais, na qual a solução do problema será desenvolvida. Por exemplo, considerando-se a Equação 2.8 para um problema de transferência de calor unidirecional, Schneider, citado por (MOHSENIN, 1980), desenvolveu uma solução analítica partindo do centro, considerando uma placa muito fina de espessura $2x_m$, extremidades livres para o fluxo de calor, tendo as laterais isoladas termicamente, da seguinte forma:

$$(2.12)$$

$$\frac{T - T_{\infty}}{T_{\alpha} - T_{\infty}} = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left[\left(\frac{\sin(M_n)}{M_n + \sin(M_n) \cos(M_n)} \right) \exp \left(-\frac{M_n^2 \alpha}{x_m^2} \right) \cos \left(M_n \frac{x}{x_m} \right) \right]$$

em que, M_n são raízes da equação $M_n \tan(M_n) = (h m/k)$ e h é o coeficiente convectivo de transferência de calor. Os valores de T_{∞} e T_a são definidos como a temperatura de equilíbrio térmico e temperatura ambiente, respectivamente.

Considerando a temperatura no centro, $x = 0$, a Equação 2.12 fica da forma:

$$\frac{T - T_{\infty}}{T_{\alpha} - T_{\infty}} = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left[\left(\frac{\sin(M_n)}{M_n + \sin(M_n) \cos(M_n)} \right) \exp \left(-\frac{M_n^2 \alpha}{x_m^2} \right) \cos \left(M_n \frac{x}{x_m} \right) \right] \quad (2.13)$$

Portanto, na parte central o comportamento da temperatura é um somatório de exponenciais com coeficientes variáveis em função de n , para cada instante de tempo t .

Mohsenin (1980) também cita no seu livro o desenvolvimento da solução para a Equação 2.10 por Schneide, considerando um cilindro sólido infinito ou um cilindro finito com extremidades isolada, sendo da forma:

$$\frac{T - T_{\infty}}{T_{\alpha} - T_{\infty}} = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{M_n} \left(\frac{J_1(M_n)}{J_0^2(M_n) + J_1^2(M_n)} \right) \exp \left(-\frac{M_n^2 \alpha t}{r_m^2} \right) J_0 \left(M_n \frac{r}{r_m} \right) \quad (2.14)$$

onde, r_m , é o raio do cilindro, r é a distância do centro. M_n são os autovalores para as autofunções:

$$M_n \frac{J_1(M_n)}{J_0(M_n)} = h r_m / k \quad (2.15)$$

Para $n = 1$, tem-se $J_0(M_1) = 2,4048$ e $J_1(M_1) = 3,8317$.

Em relação a Equação 2.11, considerando uma esfera de raio r , maciça e homogeneia, a solução analítica dessa equação foi proposta por Apaci, conforme Mohsenin (1980):

$$\frac{T - T_{\infty}}{T_{\alpha} - T_{\infty}} = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{\sin(M_n) - M_n \cos(M_n)}{M_n + \sin(M_n) \cos(M_n)} \right) \exp\left(-\frac{M_n^2 \alpha t}{r_m^2}\right) \frac{\sin\left(M_n \frac{r}{r_m}\right)}{M_n \frac{r}{r_m}} \quad (2.16)$$

No trabalho apresentado por Pflug e Blaisdell (1963), os autores exploram soluções analíticas para o problema de transferência de calor baseado na equação de Fourier, em coordenadas cartesianas, cilíndricas e esféricas, utilizando como condição de contorno o ponto central da estrutura, simplificando a solução analítica. Assim, para se medir a temperatura dessas sementes no seu interior, uma forma seria a utilização de técnicas evasivas, levando o objeto sensor até o centro da semente.

Logo, utilizando essa técnica, será necessário um sensor que seja o menor possível, causando a menor interferência geométrica, ou seja, que o diâmetro do objeto sensor no interior da semente, seja muito menor que o diâmetro ou comprimento da semente. Outrossim, medições dessa natureza e com semente tão pequena, tendem a apresentar uma transição da temperatura ambiente para temperaturas negativas extremamente rápidas, de modo que, ao se fazer medições manuais pontos importantes da dinâmica do congelamento podem ser perdidos.

Outro fato relevante, diz respeito a resolução, ao se usar uma medição manual, na qual se faz a leitura da temperatura num instrumento e o tempo num cronômetro, há uma correlação de erro entre os instrumentos e o olho humano, sendo uma possível fonte de erro. No que diz respeito ao aumento da resolução, variação de temperatura por tempo ($\delta T / \delta t$), fazer manualmente é praticamente impossível.

Assim, tomando a solução no centro da esfera (MOHSENIN, 1980), $r = 0$, e considerando não haver fluxo de calor nas direções radiais, tem-se:

$$\frac{T - T_{\infty}}{T_{\alpha} - T_{\infty}} = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{\sin(M_n) - M_n \cos(M_n)}{M_n + \sin(M_n) \cos(M_n)} \exp\left(-\frac{M_n^2 \alpha t}{r_m^2}\right) \right] \quad (2.17)$$

em que, M_n é definido pela equação:

$$\frac{M_n}{\tan M_n} = 1 - \frac{hr}{r_n} \quad (2.18)$$

Sendo o parâmetro adimensional hr/r_m definido como o número de Biot (Bi)

A equação para o cálculo do ângulo M_1 dado por:

$$Bi = 1 - M_1 \cot(M_1). \quad (2.19)$$

O número de Biot é um parâmetro importante no desenvolvimento dessa solução. Segundo Mohsenin (1980) um número de $Bi < 0,2$, significa que não há um gradiente explícito de temperatura entre as camadas, de modo que uma mudança de temperatura sobre o corpo acontece quase de forma instantânea entre o centro e a superfície.

Um exemplo nesse caso, seria um corpo com diâmetro muito pequeno, cujo coeficiente de difusão fosse elevado. Para um número de Biot elevado, $Bi > 10$, a diferença de temperatura entre a superfície do corpo e o ambiente pode ser desprezada, sendo que a variação de temperatura acontece da superfície para o centro. Já para um número de Biot com valores intermediários, $0,2 \leq Bi \leq 10$, deve se considerar o gradiente de temperatura entre a superfície e o ambiente, como, também, da superfície até o centro do corpo.

O parâmetro J definido por Mohsenin (1980) e extraído da Equação 2.17, considerando o termo antes da exponencial e sendo aplicado somente o primeiro termo da série, é chamado de fator de atraso, tendo o seu valor maior que 1,0, representando o tempo necessário para que ocorra uma redução de 90 % da temperatura na parte reta da curva de resfriamento, segundo o autor.

Vale ressaltar que a apesar das três soluções, Equação 2.13, Equação 2.14 e Equação 2.16, para equação do calor exibirem um comportamento exponencial é interessante ressaltar a sua aplicabilidade em relação aos aspectos físicos. Assim, considerando-se objetos sólidos com formatos aproximadamente esféricos, fica mais viável fazer uma aproximação usando a solução em coordenadas esféricas, como, por exemplo, algumas sementes: cajá, feijão, amendoim, entre outros.

Entretanto, considerando-se substâncias fluídicas, provavelmente essa aproximação não seria tão evidente. No trabalho apresentado por Baïri, Laraqi e María (2007), os autores descrevem uma metodologia para mensurar o coeficiente de difusão em substâncias fluídicas, utilizando a solução da equação do calor unidimensional em coordenadas cilíndricas.

Para tanto, eles usam um cilindro de espessura muito fina na qual seu interior será preenchido com o fluido que será analisado. São utilizados três termopares posicionados na região central para coleta da temperatura. Portanto, a escolha de uma equação para

aplicação em problemas práticos, irá depender também do tipo e geometria do corpo, de modo a se fazer uma aproximação com melhor acurácia.

2.4.1 Modelos empíricos e semi-empíricos baseado no Modelo de Fourier

Modelos empíricos são aqueles desenvolvidos em função da resposta do sistema, entretanto, não há uma correlação direta entre parâmetros da modelagem e coeficientes físicos, de modo que sua característica é semelhantemente a um ajuste de curva. Já para modelos semi-empíricos, a solução apresenta características físicas da modelagem, contudo, há alguns ajustes adicionais que fazem a solução apresentar um melhor desempenho.

Segundo Becker e Fricke (2004) analisar o número de Biot menor ou igual a 0,1 ($Bi \leq 0,1$) indica que a resistência interna à transferência de calor é desprezível, sendo que a temperatura do objeto é uniforme em qualquer instante de tempo. Quando o número de Biot é maior que 0,1 ($Bi > 0,1$), a resistência interna à transferência de calor não é desprezível, havendo um gradiente de temperatura no sólido. Neste caso, os coeficientes convectivo de transferência de calor podem ser determinados por meio do ajuste da curva de resfriamento. Parti (1993) afirmou que os modelos empíricos e semi-empíricos podem ser utilizados desde que os números de Biot de transferência de massa e calor sejam menores que 1,0 e 1,5, respectivamente.

Nesse sentido, Cavalcanti-Mata; Duarte (1993) apresentou dois modelos, sendo um do tipo semi-empírico e outro empírico, baseado no comportamento exponencial para solução da equação do calor em coordenadas esféricas, conforme apresentado na Equação 2.17. Nesse sentido, são apresentados nas equações, Equação 2.20 e Equação 2.21 os dois tipos de modelos (CAVALCANTI-MATA; DUARTE, 1993):

Modelo I: Semi-empíricos:

$$\frac{T - T_{\infty}}{T_{\alpha} - T_{\infty}} = RT = J \exp\left(-\frac{M^2 \alpha}{r_m^2}\right) t^{N_1}$$

(2.20)

Modelo II: Empírico:

$$\frac{T - T_{\infty}}{T_{\alpha} - T_{\infty}} = RT = A_1 \exp\left(\frac{-\phi_1}{r_m^2}\right) t^{N_1} + A_2 \exp\left(\frac{-\phi_2}{r_m^2}\right) t^{N_2} \quad (2.21)$$

em que, ϕ_1 , ϕ_2 são constantes da cinética de congelamento e A_1 , A_2 , N_1 e N_2 são os coeficientes da equação de congelamento. Para a Equação 2.20 o parâmetro J deve estar entre 1,01 e 1,04. Dessa forma, dado o valor de J , o ângulo M_1 é calculado pela Equação 2.20. Fazendo a estimação paramétrica para Equação 2.20 e conhecendo-se M_1 e r_m , então, determina-se a difusividade térmica (α), para cada temperatura de referência de congelamento (T_{∞}).

2.4.1.1 Parâmetros do fenômeno de transferência de calor

A energia de ativação (E_a), Equação 22, é obtida através da equação de Arrhenius (CAVALCANTI-MATA et al., 2012), na qual trata da relação da difusividade térmica efetiva (α) com a temperatura.

$$\alpha(T) = D_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.22)$$

em que, D_0 é a constante de coeficiente de difusão limite, R é constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) e T a temperatura em Kelvin. Então, usando a Equação 2.17 e 2.20 para vários pontos de congelamento é possível estimar os parâmetros da curva e, portanto, sua acurácia está relacionada, também, a quantidade de pontos experimentais. Assim bons valores podem ser obtidos utilizando-se pelo menos quatro temperaturas de congelamento, das quais serão possíveis retirar valores da difusividade térmica

As propriedades termofísicas dos materiais biológicos, como a difusividade térmica, a condutividade térmica, a densidade e o calor específico em função das temperaturas, são importantes para a modelagem dos processos de congelamento.

A determinação da energia de ativação, possibilita o cálculo das diferentes propriedades termodinâmicas, tais, como: entalpia, entropia e energia livre de Gibbs. Essas características termodinâmicas de um produto são fortemente influenciadas pelo seu teor de água e pela quantidade de gelo formada, pois com a proximidade da

temperatura no início de congelamento ocorre uma variação brusca das propriedades do produto.

Segundo Jideani e Mpotokwana (2009), esses três parâmetros podem ser determinados a partir, respectivamente, das Equações: 2.23, 2.24 e 2.25.

$$\Delta H = \Delta E - RT \quad (2.23)$$

$$\Delta S = R \left[\ln(D_0) - \ln\left(\frac{k_b}{k_p}\right) - \ln(T) \right] \quad (2.24)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.25)$$

em que, ΔH é a entalpia, J mol^{-1} ; ΔS é a entropia, $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$; ΔG é a energia de Gibbs, J mol^{-1} ; k_b é constante de Boltzmann, $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ e k_p é a constante de Planck, $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}^{-1}$ e R , constante dos gases, cujo valor é $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Assim, para calcular os parâmetros termodinâmicos é necessário seguir uma sequência, ou seja, calcula-se primeiramente a entalpia na qual a mesma é função apenas da temperatura T , tendo como coeficientes a energia de ativação (ΔE) e a constante universal dos gases (R), conforme Equação 2.23.

De forma geral, o gráfico de (ΔE) é uma reta, tendo como coeficiente angular a energia de ativação, dividido pela constante universal dos gases.

Posteriormente, ao cálculo da entalpia, faz-se o cálculo da entropia, usando a Equação 2.24, na qual também o gráfico será uma reta, tendo como variável dependente a temperatura. Para o cálculo do ΔS faz-se necessário conhecer o valor de D_0 , dado na Equação 2.22, definido como o coeficiente de difusão limite, calculado para se obter a energia de ativação.

Os outros parâmetros são constantes conhecidas, logo basta aplicar o logaritmo neperiano na Equação 2.24 para se obter os valores de entropia. Para o cálculo da Energia Livre de Gibbs é necessário conhecer a entalpia e entropia, conforme a Equação 2.25.

Dessa forma, fenômenos físicos que podem acontecer nessas pequenas variações de temperaturas (cristalização), podem chegar a não serem observados. No tocante a uma solução numérica, quanto maior o número de pontos para se fazer os testes e a validação da possível solução, mais confiável será o modelo.

3.0 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Local e sementes

Esta pesquisa foi realizada no Laboratório de Tecnologia do Frio da Unidade Acadêmica de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Campina Grande. As sementes de amendoim foram adquiridas junto a Embrapa de Campina Grande, as sementes de Cunhã foram oriundas da fazenda São Paulo, localizada no município da Prata. E as sementes de sorgo foram adquiridas do Laboratório Experimental da Unidade Acadêmica de Engenharia de Alimentos da UFCG.

Todas as sementes foram submetidas a uma seleção visando eliminar sementes com deformidades geométricas, como, por exemplo, buracos, fendas ou anomalias em relação as demais. Essa triagem é importante no sentido de deixar a amostra mais padronizada e homogênea, possibilitando diminuir erros nos resultados experimentais, tendo em vista que as dimensões e as características físicas das sementes influenciam diretamente nos resultados. Como as sementes não apresentam o formato esférico foi utilizado a metodologia apresentada por Mohsenin (1986) para extrair um raio médio equivalente a uma esfera de igual volume da semente.

Assim, para determinar volume mediu-se as dimensões geométricas dos três diâmetros (altura, largura e espessura) das sementes de amendoim, cunhã e sorgo para determinação dos seus raios, conforme ilustrado na Figura 3.

As medições do diâmetro maior (c), diâmetro intermediário (b) e diâmetro menor (a) foram realizadas utilizando-se um paquímetro digital, cuja resolução é de 0,01mm conforme Figura 3.



Figura 3 – Medidas feitas com paquímetro

Em função das dimensões das sementes é determinado o ponto geométrico. Esse ponto é utilizado para medir a variação de temperatura das sementes. A temperatura da superfície externa da semente é considerada a temperatura da câmara de congelamento,

medida por termopar. No centro geométrico da semente considera-se como raio da esfera, ($r = 0$), conforme pode ser observado na Figura 04.

Na Figura 4 é ilustrada a forma do elipsoide com os seus três eixos ortogonais, cujo volume é dado pela Equação 4, sendo esta a forma geométrica que mais se aproxima do amendoim, cunhã e sorgo, Figura 04.

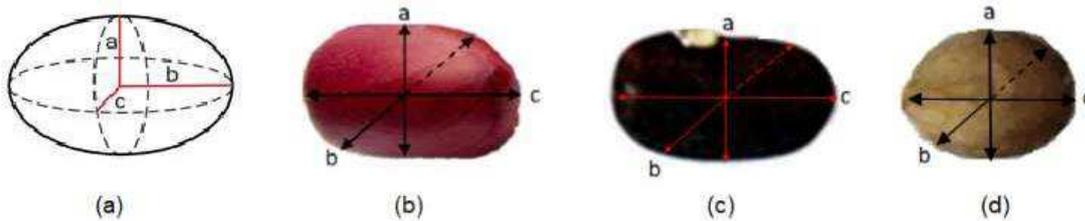


Figura 4 – (a) Elipsoide triaxial; (b) Semente de amendoim; (c) Semente de cunhã e (d) Semente de sorgo

A determinação do raio equivalente (r_m) das sementes são necessários para estabelecer os parâmetros cinéticos dos modelamentos matemáticos. Mohsenin (1986) propôs uma metodologia para extrair o raio médio para sementes não esféricas, após a determinação do volume de um elipsoide. Para determinar o volume é necessário mensurar as dimensões geométricas; comprimento (c), largura (b) e altura (a) das sementes, conforme ilustrado na Figura 03. A equação de volume proposta para uma semente elipsoide é dada por.

$$V_s = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{a}{2} \frac{b}{2} \frac{c}{2} \right) \quad (3.1)$$

e, o raio médio equivalente ao volume das sementes considerada como uma esfera é calculado pela Equação 3.2:

$$r_m = \sqrt[3]{\frac{3(V_g)}{4\pi}} \quad (3.2)$$

Como o raio é um parâmetro físico da equação de Fourier, decidiu-se usar para o cálculo do r_m , apenas as sementes utilizadas no experimento de congelamento e, dessa forma, evitar erros associados a discrepância do raio, para sementes que não foram submetidas aos diferentes congelamentos.

3.2 Plataforma experimental para aquisição dos dados

Para monitoramento das temperaturas foi desenvolvida uma plataforma experimental para aquisição dos dados das temperaturas. A plataforma é composta pela placa de aquisição de dados NI USB-6008, produzida pela National Instruments, com interfaciamento entrada/saída com o PC e resolução de 12 bits, três micro termopares tipo K com precisão de $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$, cujo diâmetro da junção é de 0,127mm, circuitos de condicionamento dos termopares e circuitos de amplificação e filtragem, para eliminar ruídos, sendo o sistema alimentado por uma fonte simétrica de 12V. A plataforma desenvolvida é capaz de mensurar temperaturas numa faixa de operação de -170°C a $+180^{\circ}\text{C}$.

3.2.1 Sistema de Aquisição de Dados

O Sistema de aquisição de dados (SAD) foi utilizado para medir a temperatura de forma precisa e automatizada.

Neste sistema, a temperatura é capturada por sensores, que por sua vez, os convertem em sinais elétricos, sendo posteriormente processados e convertidos na forma digital, para finalmente ser armazenado em arquivos de dados que foram direcionados para serem armazenados em um computador. Esta sequência pode ser sintetizada pelo diagrama exposto na Figura 5.

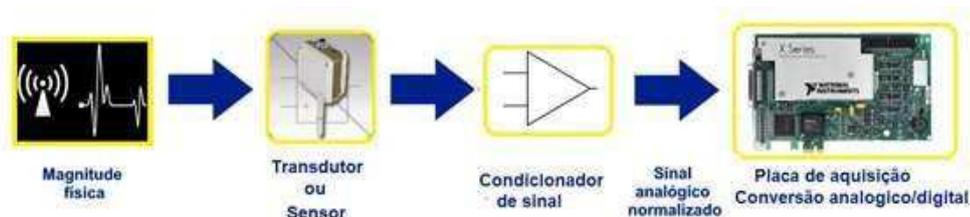


Figura 5 - Diagrama de blocos para um sistema de aquisição de dados.

Conforme ilustrado na Figura 5, o sistema não apresenta um computador para armazenamento de dados coletados, portanto, não sendo uma necessidade intrínseca. Nesse caso, o armazenamento pode ser realizado na própria placa de aquisição ou através de um cartão de memória, conectado à placa.

3.2.1.1 Elemento sensor - termopar

O termopar escolhido para esse trabalho foi o tipo K com 36AWG (0,1270 mm de diâmetro) com proteção externa de teflon, sabendo que sua faixa de operação atende a demanda desse trabalho, como também, sua aquisição é de mais fácil acesso.

3.2.1.2 Placa de aquisição

A placa de aquisição de dados utilizada foi a NI USB-6008 (Figura 6a), produzida pela National Instruments, com interfaciamento entrada/saída com o PC, que possui como vantagens custo reduzido, ser leve e portátil, alta resolução (12 bits) com taxa de amostragem de 10kS/s (sample rate). A referida placa fornece oito entradas analógicas (AI0-AI7) com tensão máxima de $\pm 12V$, dois canais de saída analógica (AO0-AO1), 12 canais P.0-12 (configuradas como entradas ou saídas digitais) (INSTRUMENTS, 2015), conforme pode ser observado na Figura 6b. As entradas analógicas estão disponíveis no lado esquerdo, de cima para baixo, em relação à Figura 6 na qual se observa também o GND (pólo negativo = 0 volts). O dispositivo também apresenta uma fonte de tensão contínua de $+5V@200\text{ mA}$, para suprir circuitos externos, e uma fonte de $+2,5V$ para referência.

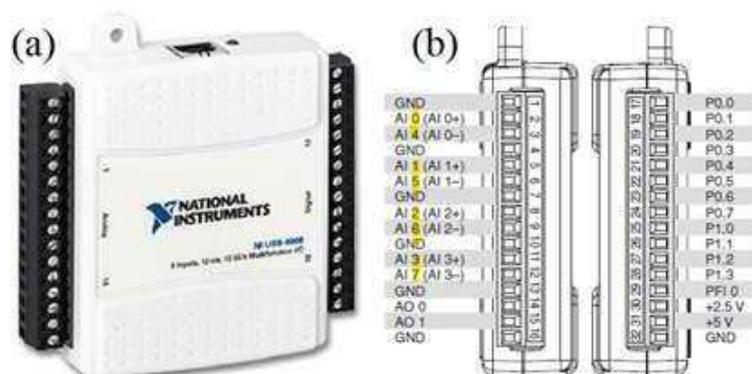


Figura 6 – (a) Fotografia do NI USB-6008; (b) Diagrama de pinagem do USB-6008.

A unidade se conecta com um computador externo por meio de um cabo padrão de barramento serial (USB), na qual os programas são desenvolvidos e os dados armazenados. O funcionamento da placa NI USB-6008 está vinculada com o *software* de programação LabVIEW e o drive NI-DAQmx para Windows, permitindo a comunicação

entre o *hardware*, computador e *software*. A plataforma LabVIEW traz ferramentas específicas para resolver aplicações variadas, permitindo o desenvolvimento de um ambiente gráfico com recursos de processamento de sinais em tempo real.

Como a saída de tensão do termopar é da ordem de milivolts e a entrada do conversor AD (análogo digital) é de até $\pm 10V$, é necessária uma etapa de amplificação, como, também, uma filtragem para retirar ruídos da rede elétrica. Por outro lado, a saída do termopar necessita da compensação da junta fria, para se fazer leituras adequadas independente da temperatura ambiente, tanto positivas quanto negativas. Assim, esses conjuntos de adequações do sinal do termopar é definido como o condicionamento de sinal, sendo realizando antes da entrada do NI USB-6008.

3.2.1.3 Circuito de condicionamento

3.2.1.3.1 CI Ad595

Para fazer o condicionamento do sinal do termopar tipo K, foi utilizado o circuito integrado AD595, conforme ilustrado na Figura 7. Esse componente permite fazer a compensação de junção fria, além de amplificar e linearizar o sinal de tensão proveniente do termopar, tendo agora a relação de (ANALOG, 2013a) e faixa de erro de $\pm 1^\circ C$. Segundo o fabricante Analog (2013a), em relação ao AD595, os terminais do termopar foram conectados aos pinos 1(+IN) e 14(-IN), a alimentação de tensão nos pinos 7(V+) e 11(V-), sendo a saída no pino 9(V0), conforme pode ser observado na Figura 7.

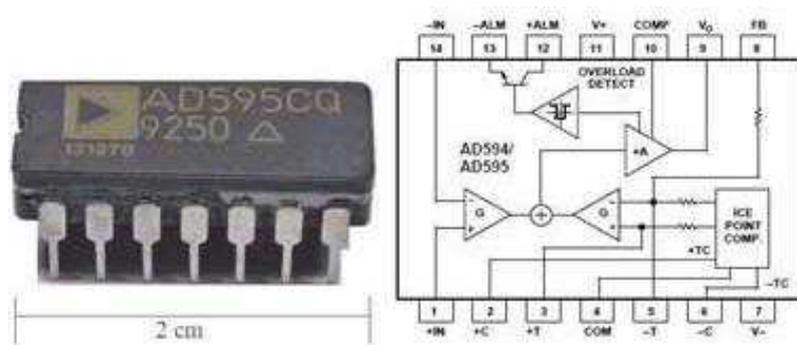


Figura 7 – À esquerda CI AD595 e à direita o seu diagrama elétrico.

A tensão de saída linearizada no AD595 para o termopar tipo K, pós a compensação da junção fria é dado pela Equação 3.1:

$$\text{Saída AD595} = (\text{Tensão Termopar } K(mV) + 11\mu V) \times 247,3 \quad (3.1)$$

Pela [Equação 3.1](#) verifica-se uma característica linear da saída do CI, entretanto, para valores pequenos na vizinhança de 0°C, a relação 10mV/°C apresenta um erro maior. Portanto, nesse trabalho as tensões de saídas do AD595 foram capturadas e posteriormente calculadas para gerar uma temperatura com menor incerteza. Outrossim, segundo uma nota técnica do fabricante [Analog \(2013b\)](#), é possível conectar vários termopares em paralelo no mesmo CI de condicionamento, sendo que a saída será uma média dos valores, conforme ilustrado no diagrama de montagem da Figura 8.

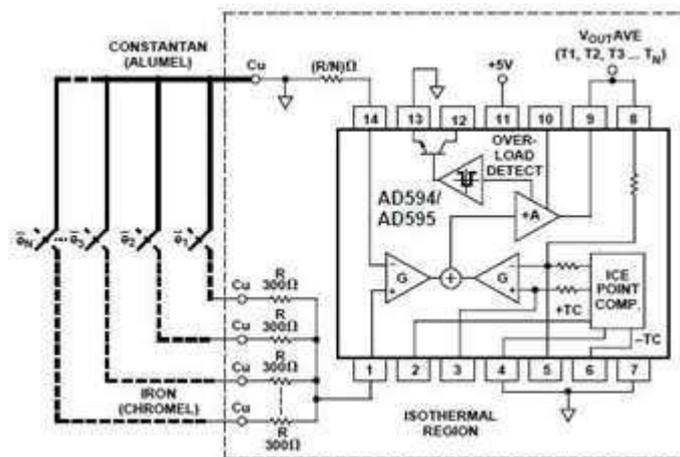


Figura 8 – Diagrama elétrico de conexão em paralelo para vários termopares (ANALOG, 2013b).

A montagem apresentada na Figura 8 representa uma medida de economicidade de componentes e tempo no pós-processamento, considerando-se que a temperatura dos objetos a serem mensurados é do mesmo tipo e com as mesmas características. Assim, se houver medições para mais de um objeto na qual faz-se necessário, posteriormente, efetua-se uma média dessas temperaturas, então, a respectiva montagem se mostra bem vantajosa.

Nesse trabalho, optou-se por não usar essa montagem concatenada, mesmo sendo necessário medir a temperaturas para três sementes do mesmo tipo, e no pós-processamento extrair uma média aritmética. A justificativa foi pela dificuldade em fixar o termopar no interior da semente, pois, se algum termopar não ficasse bem fixado ou descolasse da semente ao ser levado ao freezer, iria introduzir um erro na medição final, já que o CI estaria configurado para apresentar como sinal de saída a média.

Outro fato relevante é da dificuldade de localizar de imediato em qual das amostras se apresenta algum tipo de defeito, ou seja em qual semente o termopar ficou

mal colocado. Assim, nesse trabalho por questões técnicas do procedimento experimental, foi mais conveniente usar circuitos independentes para cada termopar.

3.2.1.4 Amplificador e filtro

O CI para etapa de amplificação que foi utilizado o LM6134 (Figura 9a), contendo 4 amplificadores. O mesmo possui 14 pinos, numerados ao contrário do movimento dos ponteiros de relógio, iniciando pelo pino superior esquerdo (em geral o pino 1 é marcado por um ponto em baixo relevo, ou por uma meia lua no topo superior do CI), necessitando para funcionamento de uma fonte de tensão simétrica de $\pm 12V$, conforme ilustrado no diagrama da Figura 9b.

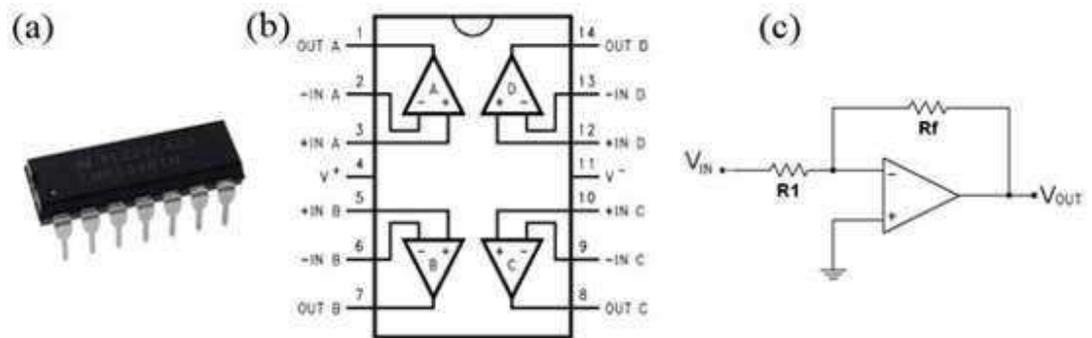


Figura 9 – (a) CI LM6136, (b) diagrama elétrico do LM6136, (c) montagem não-inversora.

Foi utilizada a configuração não-inversora para a montagem da etapa de amplificação (Figura 9c), tendo em vista que não há alteração da polaridade do sinal de saída (SEDRA; SMITH, 2004). Na Figura 10b é ilustrado a configuração de montagem do amplificador não-inversor, na qual o ganho é definido pela Equação 3.2. Assim, é possível definir o ganho do amplificar, apenas ajustando os resistores R1 e Rf.

$$V_{out} = \left(\frac{R_f}{R_1} + 1 \right) * V_{in} \quad (3.2)$$

Em relação ao filtro, esse foi implementado através de um circuito RC, funcionando como um filtro passa-baixa passivo, consistindo de um resistor em série com um capacitor e em paralelo com a carga (saída). O objetivo do filtros é que são circuitos de modo a selecionar os sinais de entrada em função da frequência (SEDRA; SMITH, 2004). No caso do filtro-passa baixa, o mesmo é usado como uma barreira para as

frequências altas, deixando passar as baixas até o limite da frequência de corte, dada pela Equação 3.3.

$$f_c = \frac{1}{(2\pi RC)} \quad (3.3)$$

Na Figura 10 tem-se o diagrama elétrico de montagem do amplificador e filtro, na qual os 4 amplificadores ("a", "b", "c" e "d") são configurados para um ganho 5, de modo que, $R1 = 1k\Omega$ e para R_f , foi posto dois resistores comerciais em paralelo ($R_f = 27k//4k7$), objetivando se aproximar do valor 4Ω . Assim, ao substituir os valores das resistências na Equação 4.2 o ganho do amplificador ($((4k/1k) + 1)$) torna-se 5.

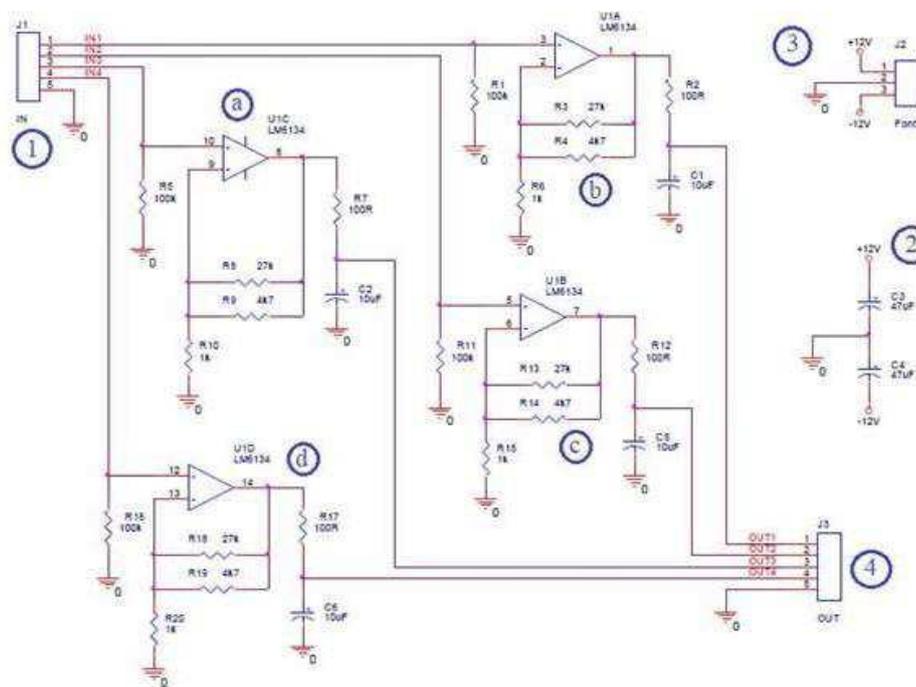


Figura 10 – Esquemático de montagem do amplificador e filtro.

Esse valor é bem-posto já que para medições negativas a saída do AD595 pode chegar a -1,7 V e depois de passar pelo amplificador, o sinal tem um ganho de 5, entrando na porta analógica do NI USB 6008 com -8,5 V, sendo que o limite é de $\pm 10V$. O filtro fica na saída dos amplificadores, sendo o resistor de 100Ω e o capacitor de $10\mu F$. O sinal de saída do AD595 entra no circuito amplificador ("1"), a alimentação simétrica da placa é identificada por "3", a alimentação dos amplificadores indicado por "2" e "4" a saída amplificada para a placa de aquisição, conforme ilustrado na Figura 10.

3.2.4.3 Montagem da plataforma experimental

Para a medição de temperatura das sementes foi utilizado três termopares de 36AWG de bitola do fio, cujo comprimento do cabo de compensação foi de 1,0 m. Esse comprimento se justifica pela distância entre a placa de aquisição de dados e o centro do freezer. Assim, foram confeccionados três circuitos de condicionamento usando o AD595 para cada termopar. A saída dos três circuitos foi direcionada para o circuito de amplificação e filtragem.

Posteriormente, as três saídas amplificadas foram conectadas às três portas analógicas da placa NI USB 6008: AI0+, AI1+ e AI2+. Entretanto, como há oito portas analógicas poderiam ser utilizados qualquer uma delas. Entretanto, como há oito portas analógicas poderiam ser utilizados qualquer uma delas.

Na Figura 11 é ilustrado o diagrama de blocos do sistema de aquisição proposto nesse trabalho. Uma fonte de alimentação simétrica (+12V/-12V@2A) provem a energia para funcionamento da placa de condicionamento, pois, a alimentação da placa NI 6008 vem da conexão USB com o PC. as três amostras de sementes são colocadas no interior de um freezer comercial com capacidade de até $-200 \pm 2^\circ\text{C}$. No computador Pessoal (PC) foram desenvolvidos o código de programação no ABVIEW para os três termopares, como, também, definido a taxa de aquisição e o local de armazenamento.

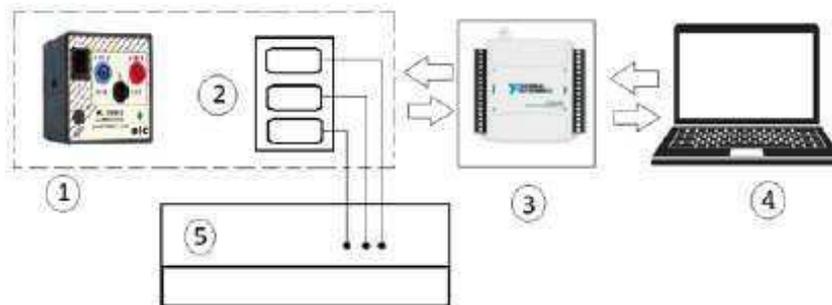


Figura 11 – Ilustração da montagem experimental: 1- fonte de alimentação; 2 – circuito de condicionamento dos termopares; 3- placa de aquisição de dados NI USB 6009; 4- PC para gerenciamento do Software LABVIEW.

3.3 Preparação das amostras

Para cada experimento foram utilizados três sementes, tendo em vista que a plataforma experimental tem capacidade para coleta simultânea de até três temperaturas.

Contudo, antes de levar as sementes ao freezer, foi necessário colocar os microtermopares, Figura 12, no centro geométrico das sementes, de modo a se ter uma melhor aproximação com a Equação 2.17, Equação 2.20 e Equação 2.21. Para inserir o termopar no interior da semente, foi realizada uma perfuração com uma agulha (Figura 13d) no centro da semente, sendo marcada na agulha o limite de penetração na semente, em função do raio médio, para cada tipo de semente, Figuras 13a, 13b, e 13c.



Figura 12 – Preparação da semente para colocação do termopar

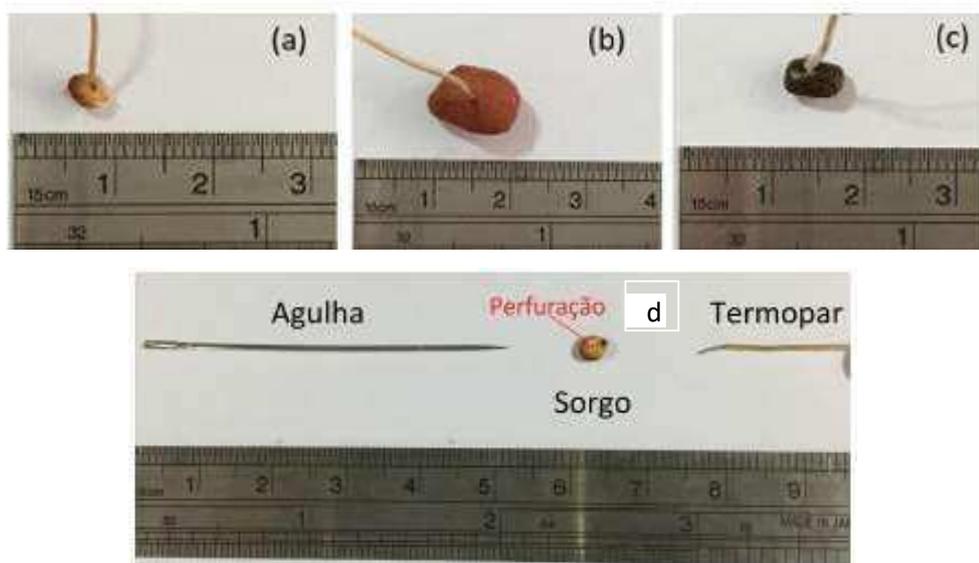


Figura 13 – Fixação do termopar na semente com silicone: (a) sorgo, (b) amendoim, (c) cunhã e (d) preparação para inserção do termopar.

Mesmo com esses procedimentos não é possível aferir, com precisão, a posição real da localização do termopar, sendo uma possível fonte de erro. Uma possibilidade, para esse caso seria a utilização da tecnologia de RAIO-X ou Ressonância Magnética Nuclear (RMN), para verificar o local exato da perfuração, como, também, danos estruturais mecânicos provocados pela perfuração.

Uma vez introduzida o microtermopar, fez-se necessário fazer a fixação mecânica e o isolamento térmico do termopar em relação ao ambiente. Para esse procedimento, utilizou-se o silicone em quantidade mínima apenas para prover a fixação mecânica do termopar no canal perfurado da semente. É importante que a secagem do silicone fique numa posição, na qual não haja a possibilidade de escoamento para o interior do canal perfurado, pois isso, provocaria a criação de uma camada térmica isolante no entorno do termopar, a qual poderia provocar leituras incorretas para o procedimento experimental.

O experimento foi realizado com três repetições, para cada semente e, posteriormente, extraído uma média.

Na Figura 13, é ilustrado a fixação do termopar usando cola de silicone nas três sementes, respectivamente, sorgo, amendoim e cunhã.

3.4 Dados experimentais

Para o estudo da cinética de congelamento das sementes foram utilizadas as temperaturas de -20°C , -50°C , -100°C e -150°C . Os equipamentos utilizados foram, respectivamente, um freezer vertical, da Metal frio, com controle de temperatura (-20°C); um ultra freezer horizontal da Indrel, com controle de temperatura para uso da temperatura de -50°C ; um ultra freezer criogênico horizontal de duplo estágio programável da empresa Thermo Fisher Scientific Inc, com controle de temperatura de -30 até -150°C , e com precisão de $\pm 1^{\circ}\text{C}$, para as temperaturas de -100°C e -150°C .

3.5 Modelos Matemáticos e determinação de seus parâmetros

Considerando a solução em coordenadas esféricas, apresentada na Equação 2.17 e considerando o problema como uma condução do calor unidirecional, tendo as informações da temperatura no centro geométrico da semente, e considerando o primeiro termo da série da equação de Fourier, tem-se a Equação 4.4

A acurácia da solução está em encontrar um n finito, tal que a solução analítica seja próxima e suficiente para os dados experimentais possam validar a modelagem. Nesse sentido, Mohsenin (1980) desenvolveu um arcabouço teórico considerando o primeiro termo da solução analítica da Equação 2.17. Dessa forma, fazendo $n = 1$ a Equação 2.17 fica da forma:

$$\frac{T-T_{\infty}}{T_i-T_{\infty}} = J \exp(-K t) \quad (4.4)$$

Sendo J da forma:

$$J = 2 \left(\frac{\text{sen}(M_1) - M_1 \cos(M_1)}{M_1 + \text{sen}(M_1) \cos(M_1)} \right) \quad (4.5)$$

e

$$K = \frac{M_1^2}{r_m^2} \alpha \quad (4.6)$$

onde α é o coeficiente de difusão, r_m o raio médio equivalente, sendo M_1 um ângulo dado por: $Bi = 1 M_1 \cot(M_1)$. Segundo (CAVALCANTI-MATA et al., 2012), o parâmetro J (fator de atraso), varia 1,01 e 1,04. Dessa forma, o resultado para a variável J em 1,01, de modo que o valor calculado para M_1 é de 0,3155.

Para o Modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte será usado a Equação 2.20, e o Modelo II de Cavalcanti-Mata & Duarte será usada a Equação 2.21. Os parâmetros para os respectivos modelos foram estimados usando o programa computacional Matlab (2016) e o Statistica 7.0.

3.5.1 Parâmetros físicos do processo de congelamento

Com os dados experimentais da difusividade térmica aparente em função da temperaturas de congelamento, obtidos pelos Modelo de Fourier e pelo Modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte, determinaram-se as energias de ativação do processo. Para essa finalidade foi a Equação 2.22.

Para determinação da entalpia, entropia e a energia livre de Gibbs foram utilizadas, respectivamente as Equações 2.23; 2.24 e 2.25.

3.5.2 Programa computacional Matlab

Para determinar os valor de K e J foi utilizado o Matlab, empregando-se o módulo *Curve Fitting Toolbox*, por meio de análise de regressões não lineares utilizando-se o método numérico de Gauss-Newton, Figura 14.

Uma vez determinados os coeficiente das equações de condução do calor realizou-se o cálculo do ângulo (M_1) por meio de um script numérico no Matlab, conforme ilustrado na Figura 15.

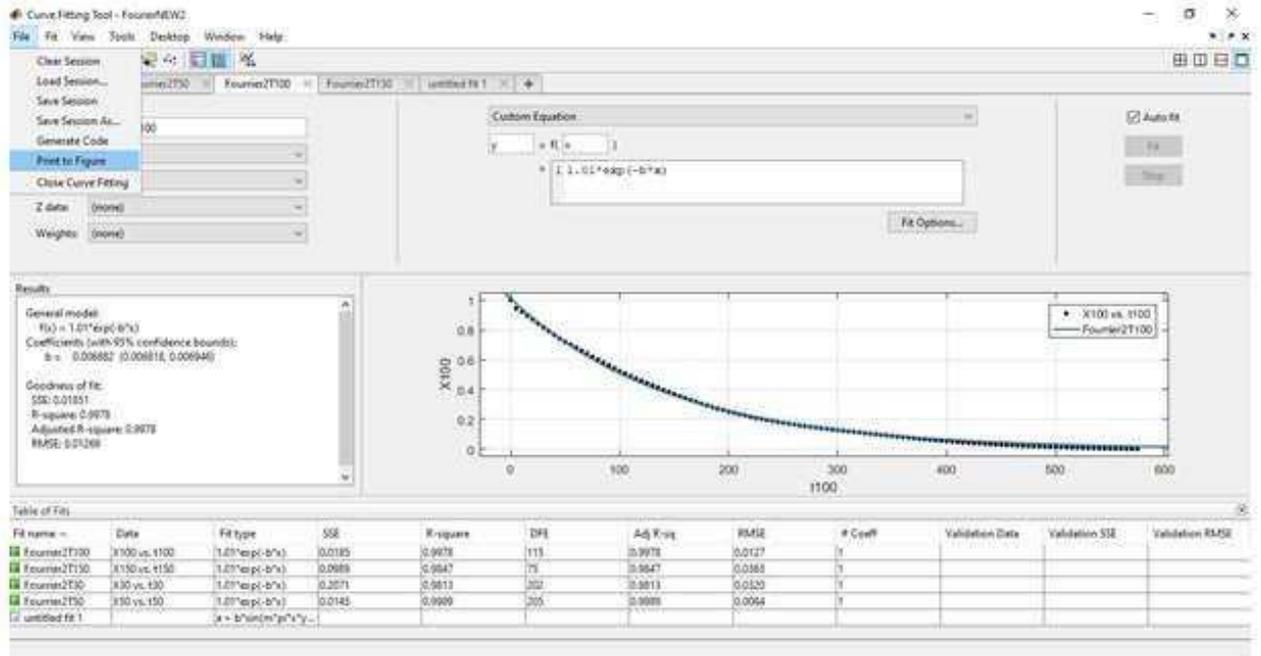


Figura 14 – determinação dos coeficientes das equações de condução de calor pelo Matlab - *Curve Fitting Toolbox*

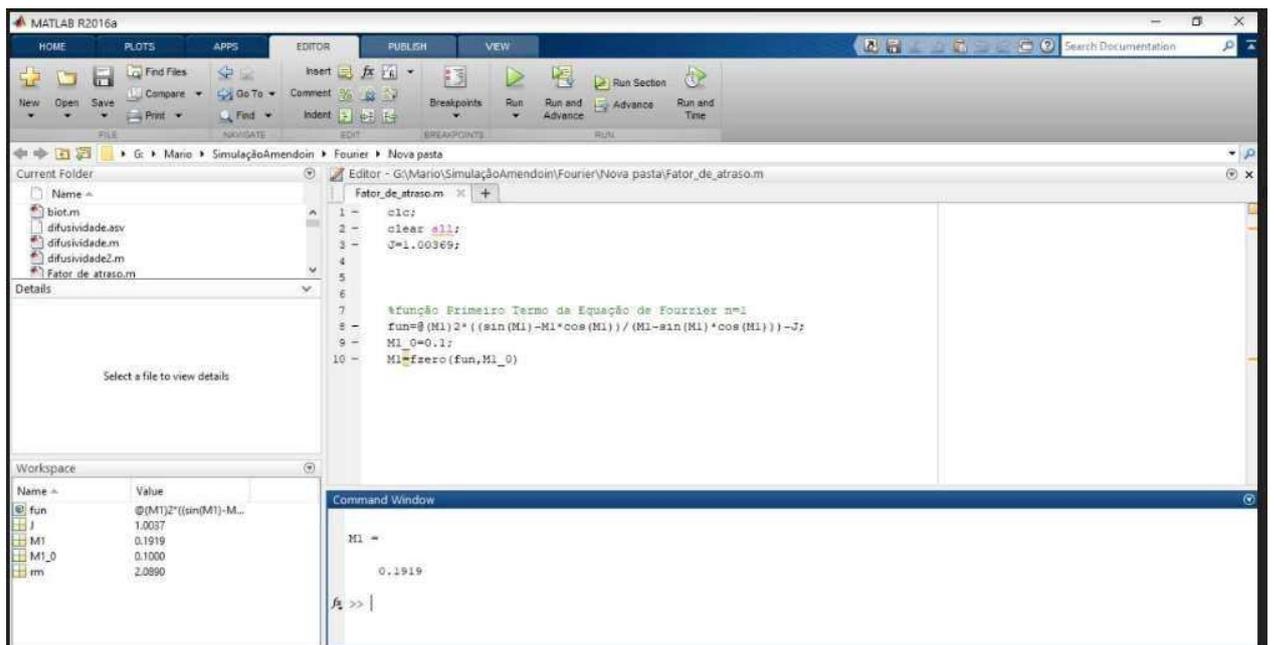


Figura 15 - Cálculo do ângulo M_1 em ambiente Matlab

3.5.2 Tratamento estatístico

O software Statistica 8.0 foi utilizado para determinação dos coeficientes das equações como a energia de ativação, entalpia, entropia, energia livre de Gibbs, além da validação dos modelos determinando-se o coeficiente de determinação (R^2), o erro padrão (SE) e erro médio relativo (P).

$$SE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [RT_{\text{exp}_i} - RT_{\text{pre}_i}]^2}{GLR}} \quad (4.7)$$

$$P = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left[\frac{|RT_{\text{exp}_i} - RT_{\text{pre}_i}|}{RT_{\text{exp}_i}} \right] \quad (4.8)$$

em que, RT_{pre_i} é a razão de temperatura predita pelo modelo, RT_{exp_i} é a razão de temperatura experimental, n é o número de pontos observados no experimento e GLR o grau de liberdade do modelo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Dimensões externas das sementes de amendoim, cunhã e sorgo

Na Tabela 1, são apresentadas as dimensões dos diâmetro maior, diâmetro intermediário, diâmetro menor, raio da esfera equivalente ao volume da semente e volume das sementes de amendoim, cunhã e sorgo.

Tabela 1 – Dimensões dos diâmetros das sementes

Semente	Parâmetros	Diâmetro maior	Diâmetro intermediário	Diâmetro Menor	Volume mm ³
		A (mm)	B (mm)	C (mm)	
Amendoim	Média	14,527	8,08018	7,8348	485,89
	Desvio Padrão (mm)	± 0,935	± 0,6026	± 0,662	± 95,46
	Raio da esfera equivalente (r _m) (mm)	4,877			
	Teor de água % base úmida	8,8			
Cunhã	Média	5,767	4,138	2,861	35,76
	Desvio Padrão (mm)	± 0,332	± 0,231	± 0,231	± 4,94
	Raio da esfera equivalente (r _m) (mm)	2,093			
	Teor de água % base úmida	7,5			
Sorgo	Média	4,165	3,18	2,585	16,9
	Desvio Padrão (mm)	± 0,007	± 0,282	± 0,005	± 2,83
	Raio da esfera equivalente (r _m) (mm)	1,623			
	Teor de água % base úmida	11,4			

Essas características biométricas são essenciais para subsidiar pesquisas sobre a variabilidade genética, determinando características de interesse para futuramente serem utilizados em programa de melhoramento, auxiliando estudos de germinação, resistência e produtividade. Pois, características como a massa e o tamanho permitem análises de lotes mais homogêneos, possibilitando a uniformidade e o aprimoramento da emergência, vigor e tamanho de mudas (CARVALHO E NAKAGAMA, 2012).

Com relação a conservação do germoplasma essas características biométricas são importantes para quantificar a divergência genética entre os genótipos das sementes, prevendo combinações com maior heterozigosidade. A divergência genética, importante para a prospecção em programas de melhoramento de plantas, permitindo conhecer o germoplasma disponível para avaliar grupos semelhantes ou divergentes e para identificar combinações híbridas com maior heterozigosidade e efeito heterotrófico (DOMICIANO,2015).

Conforme verificado na Tabela 1, encontram-se o desvio padrão que mede o quanto as amostras estão distantes da média, então, quanto menor o valor, mais homogêneo é o conjunto. O raio médio da esfera equivalente (r_m) é calculado considerando uma amostra de 100 unidades na qual apresenta os valores de: 4,877mm, 2,093 mm e 1,623 mm, para o amendoim, cunhã e sorgo, respectivamente.

Os dados referentes ao amendoim estão um pouco diferentes dos encontrados por Araújo et al., (2014) para a cultivar IAC 505, onde para um teor de água de 8,0% base úmida, o diâmetro maior é de 16,03mm; diâmetro intermediário de 10,36mm e diâmetro menor de 9,1mm, enquanto para esta variedade de amendoim (BR1) o diâmetro maior é de 14,5mm; diâmetro intermediário de 8,1mm e o diâmetro menor de 7,8mm. Neste trabalho o volume médio foi de 485,89mm³ enquanto Araújo et al., (2014) obteve o valor de 791,08 mm³. Estes dados informam que a cultivar IAC 505, tem um tamanho e volume superior ao da Variedade BR1 em torno de 61%, contudo cabe salientar que essas sementes tem características diferentes, a IAC 505 é mais cultivada no sudeste do País e a BR1 no nordeste Brasileiro.

As sementes de cunhã possui o diâmetro maior com 5,767mm; diâmetro intermediário 4,138mm e o diâmetro menor 2,861mm, sendo seu volume de 35,76mm³ e um raio de esfera equivalente médio de 2,093mm. Esses valores não foram relatados na literatura após uma ampla busca nas revista nacionais e internacionais, portanto não foram encontrados estudos para ancorar os dados dessa pesquisa.

OKE et al. (1984) estudando as propriedades físicas do sorgo na faixa de teor de água entre 8,89 -16,5% wb, encontrou diâmetro maior, diâmetro intermediário e diâmetro menor, de 3,32mm e 3,31mm; 3,31mm e 4,20mm;4,16mm e 4,18mm, respectivamente para essas medidas entre o menor e maior teor de água Como se percebe analisando-se os valores obtidos neste trabalho, os três eixos são mais heterogêneos, ou seja para 9,4% b.u., os valores para esses diâmetros são em média de 4,165mm; 3,18mm e 2,585mm, respectivamente. Assim, percebe-se que as sementes de sorgo estudadas por Oke et al.,

(1984) são mais esféricas, informando, em seu artigo, que a esfericidade da semente de sorgo foi de cerca de 0,92.

SHASHIKUMAR et a. (2018) em seus trabalhos com sementes de sorgo encontraram dados do diâmetro maior, diâmetro intermediário e diâmetro menor, de $4.33\text{mm} \pm 0.02$; $3.82 \text{ mm} \pm 0.02$ e $2.32\text{mm} \pm 0.01$ que são mais compatíveis com os dados da variedade estudada. Isto se justifica uma vez que existem 468 variedades registradas no Brasil com diferentes características físicas (Durães et al., 2018).

Na Tabela 2 encontram-se alguns parâmetros físicos das sementes de amendoim, cunhã e sorgo como o peso de 1000 sementes, massa específica real, porosidade e massa específica aparente,

Tabela 2 – Parâmetros físicos das sementes de amendoim, cunhã e sorgo

Semente	Parâmetros	Peso de 1000 sementes	Massa específica Real (kg/m ³)	Porosidade (%)	Massa específica Aparente (kg/m ³)
Amendoim	Média	710g	1511,94	39	922,28
	Desvio Padrão	± 14,3g	± 261,83	± 1	± 159,71
Cunhã	Média	59,09g	1684,01	40	907,16
	Desvio Padrão	± 2,1g	± 192,58	± 1	± 101,67
Sorgo	Média	24,1 g	1465,33	42	849,89
	Desvio Padrão	± 1,1g	± 243,68	± 1,5	± 141,33

Os resultados são diferentes dos obtidos por Araújo et al. (2014) com sementes de amendoim que encontraram um valor de massa específica real e massa específica aparente de respectivamente 1.020 kg /m^3 e $568,5 \text{ kg /m}^3$, para um teor de água de 8,9% b.u., e porosidade de 38,7%. Como se observa na Tabela 1 as sementes de amendoim, na variedade BR1, são menores, então para um mesmo volume a massa específica aparente deve ser maior, pois dentro de um mesma cubagem devem caber um número maior de sementes de amendoim, com isso uma maior massa específica aparente.

Observa-se que o peso de 1000 sementes da cunhã é de 59,09g, mas as dimensões da semente de cunhã é inferior as da semente de amendoim o que acaba tendo um valor, em termos de massa específica aparente, muito próximos, estando dentro dos desvios padrões estipulados para cada semente.

RODRIGUES et al, (2019) pesquisando sobre as propriedades físicas do sorgo em função da variação do teor de água de 9 a 34% b.u. encontraram para um teor de água de

11 %b.u. valores em torno de $634,5 \text{ kg/m}^3$ para massa específica real, de 1120 kg/m^3 massa específica aparente e de 44% para a porosidade. Observando-se a Tabela 2, esses valores estão abaixo dos encontrados nesta pesquisa, contudo deve estar associada a variedade e a sua qualidade, uma vez que esta semente de sorgo foi trabalhada por anos para ser resistente a seca e ter um potencial genético elevado, que pode ser caracterizado pela sua massa específica real e massa específica aparente.

4.2 Plataforma experimental para aquisição dos dados de temperatura

Na Figura 16 é ilustrada a fotografia do protótipo experimental, desenvolvido para esse trabalho. O sistema de aquisição tem característica portátil, sendo leve e de fácil manuseio, portanto, após a execução do experimento todo o equipamento pode ser desmontado, podendo ser utilizado em outras pesquisas.

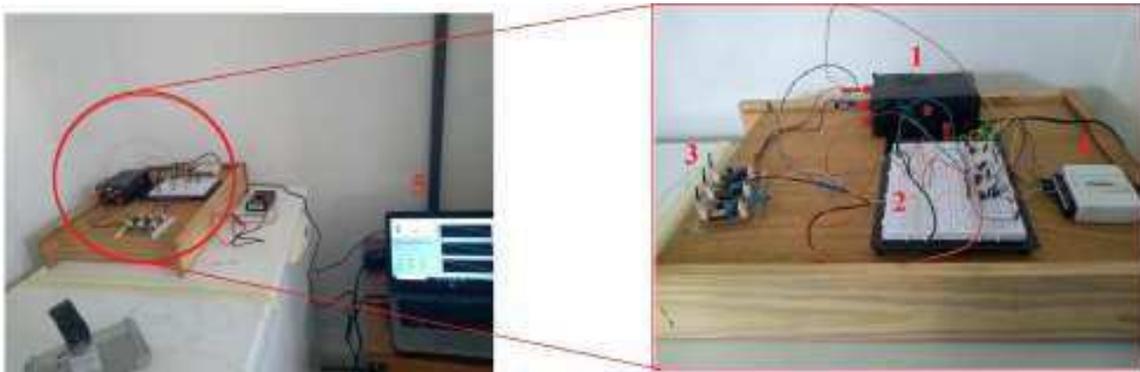


Figura 16 – protótipo experimental

Para um melhor acompanhamento dos dados, a interface implementada para o usuário encontra-se na Figura 17. Como pode ser visto é possível definir o nome do arquivo e o local onde os dados são salvos. Nessa tela da Figura 17 encontra-se a visualização, de forma gráfica da variação da temperatura em função do tempo, facilitando para o usuário identificar rapidamente se há alguma inconsistência técnica, como, por exemplo, se algum termopar saiu do interior da semente, ou interrupção de energia, pois algumas análises exigem várias horas de execução. Assim, esse protótipo foi utilizado para a mensuração de temperaturas em sementes de amendoim, cunhã e sorgo na faixa de $+30^{\circ}\text{C}$ a -150°C , podendo mensurar até -200°C .

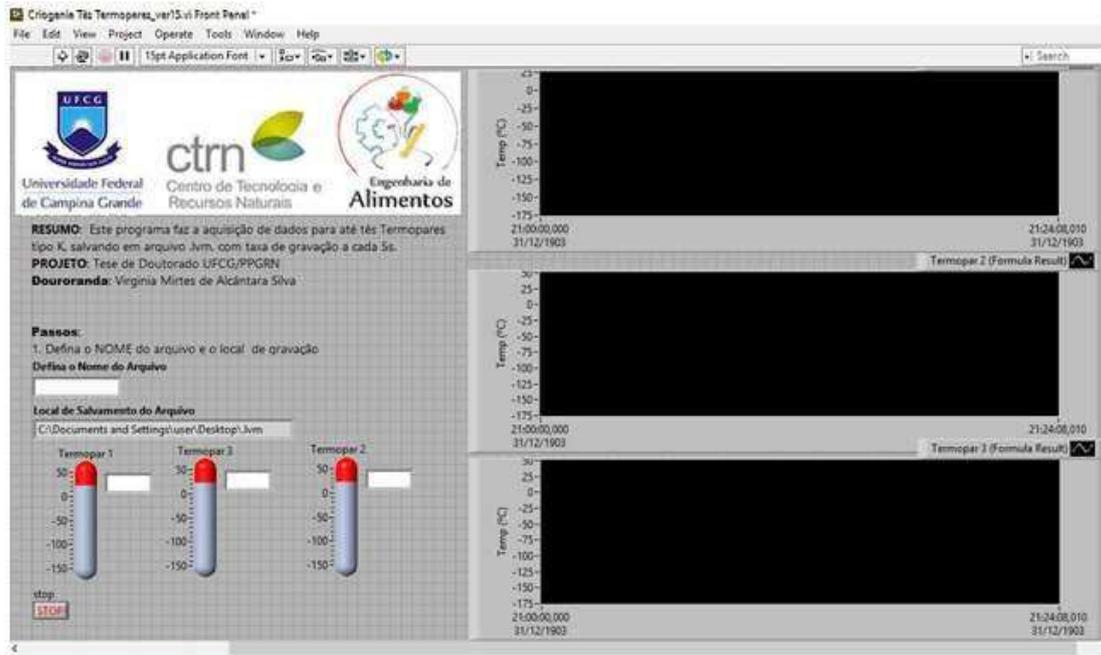


Figura 17 – Interface desenvolvida para aquisição de dados.

4.3 Cinética de congelamento das sementes de amendoim, cunhã e sorgo

Nas Figuras 18, 19 e 20 são apresentados as curvas de congelamento nas temperaturas de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ das sementes de amendoim, cunhã e sorgo, obtidas de forma experimental. No caso específico das sementes de amendoim os dados foram gravados a cada 5 segundos, isso fez com que houvesse uma densidade elevada de pontos de dados, fazendo com que, praticamente, exista uma linha contínua.

A determinação do raio médio das sementes de amendoim, cunhã e sorgo, fez com que, especificamente, as semente tivessem um bom ajuste dos dados experimentais com os dados calculados, sendo estes, em sua grande maioria, superiores a 0,99 ou 99%.

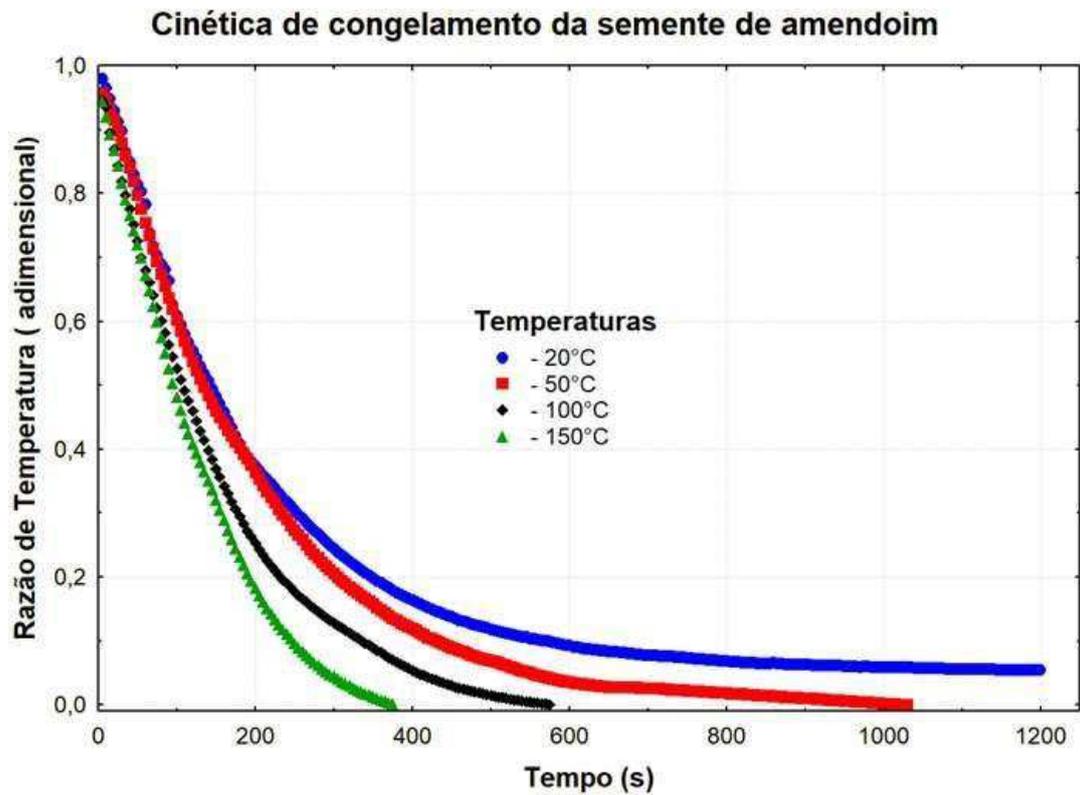


Figura 18 – Curvas de congelamento das sementes de amendoim.

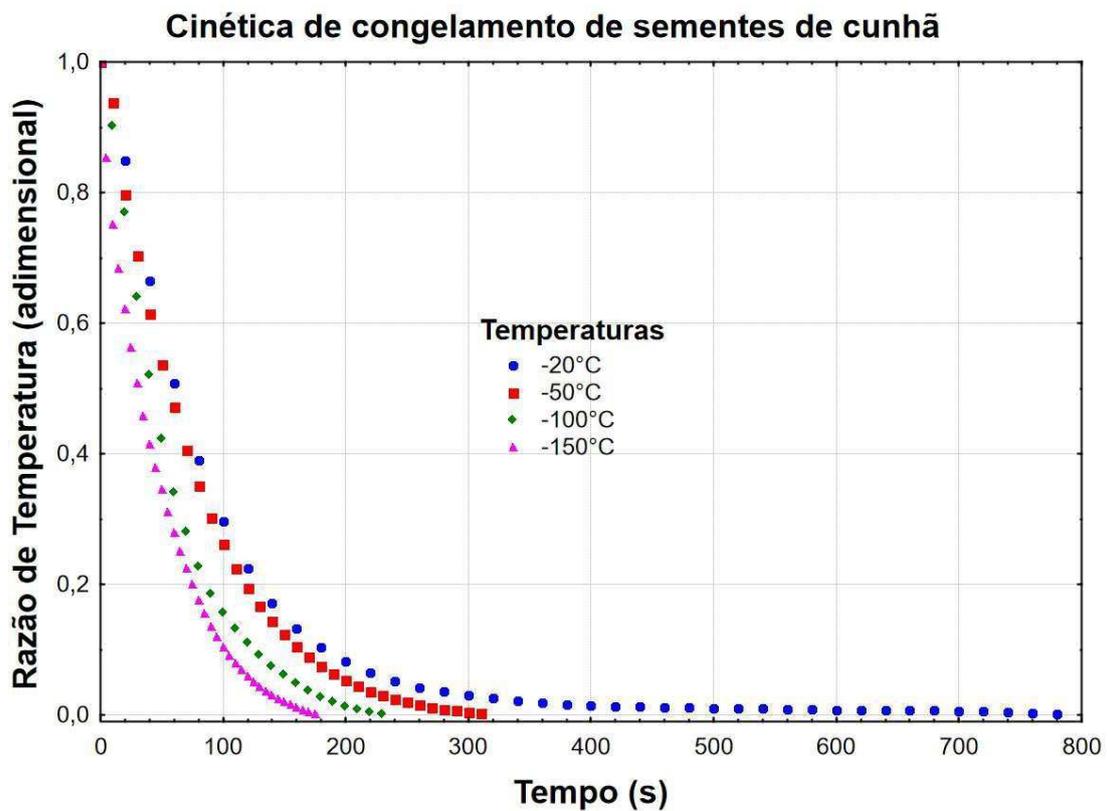


Figura 19 – Curvas de congelamento das sementes de cunhã.

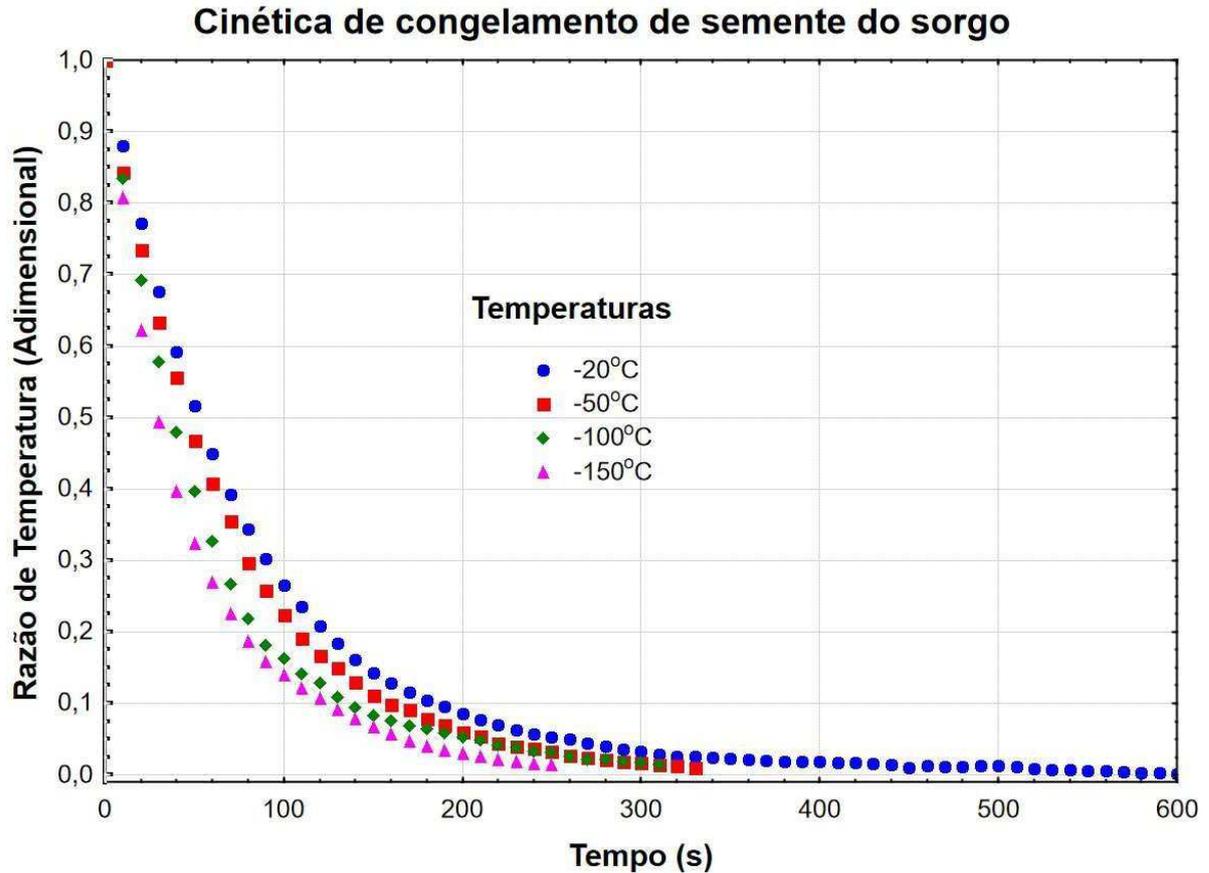


Figura 20 – Curvas de congelamento das sementes de sorgo.

De acordo com as curvas de congelamento verifica-se que para o amendoim o tempo necessário para atingir o equilíbrio térmico, ou seja, $RT=0$, para a curva de -150°C em 375s, a curva de -100°C levou 575s, a curva de -50°C levou 1030s e a curva de -20°C levou 1685s. Para a semente de cunhã, a curva à -150°C atingiu a temperatura de referência em 175s, a curva de -100°C foi de 235s, a curva de -50°C foi de 320s e a curva de -20°C levou 775s e para o sorgo, a curva de congelamento -150°C atingiu a temperatura de referência em 240s, a temperatura de -100°C levou 340s, a -50°C levou 390s e a -20°C levou 560s.

Na literatura muitos pesquisadores, para os mais diferentes produtos, utilizaram essa metodologia com sucesso, como por exemplo, GOLDFARB et al. (2010) a utilizou para crioconservação do pinhão manso; CAVALCANTI-MATA et al. (2012), para congelamento de sementes de feijão; LUCIANO et al. (2019) no congelamento de sementes do feijão fava. Os tempos de acordo com esses autores para cada semente varia de acordo com o seu raio dessas sementes e com a temperatura de congelamento, onde cada uma reflete a sua difusividade térmica.

4.4 Modelagem matemática da cinética de congelamento

4.4.1 Cinética de congelamento utilizando o 1º Termo da série de Fourier

Nas Figuras 21, 22 e 23 estão respectivamente os dados experimentais e calculados utilizando o 1º termo da equação de Fourier para as sementes de amendoim, cunhã e sorgo.

Observa-se que o coeficientes de determinação (R^2) apresentam valores superiores a 0,99 ou 99,0%, sinalizando que a modelagem unidimensional usando a equação de Fourier com o 1º termo da série configura uma boa aproximação.

Os parâmetros extraídos da cinética de congelamento das sementes de amendoim, cunhã e sorgo considerando as quatro temperaturas, -20°C , -50°C , -100°C e -150°C , estão listados nas Tabelas 3, 4 e 5 para o Modelo de Fourier utilizando o 1º termo da série.

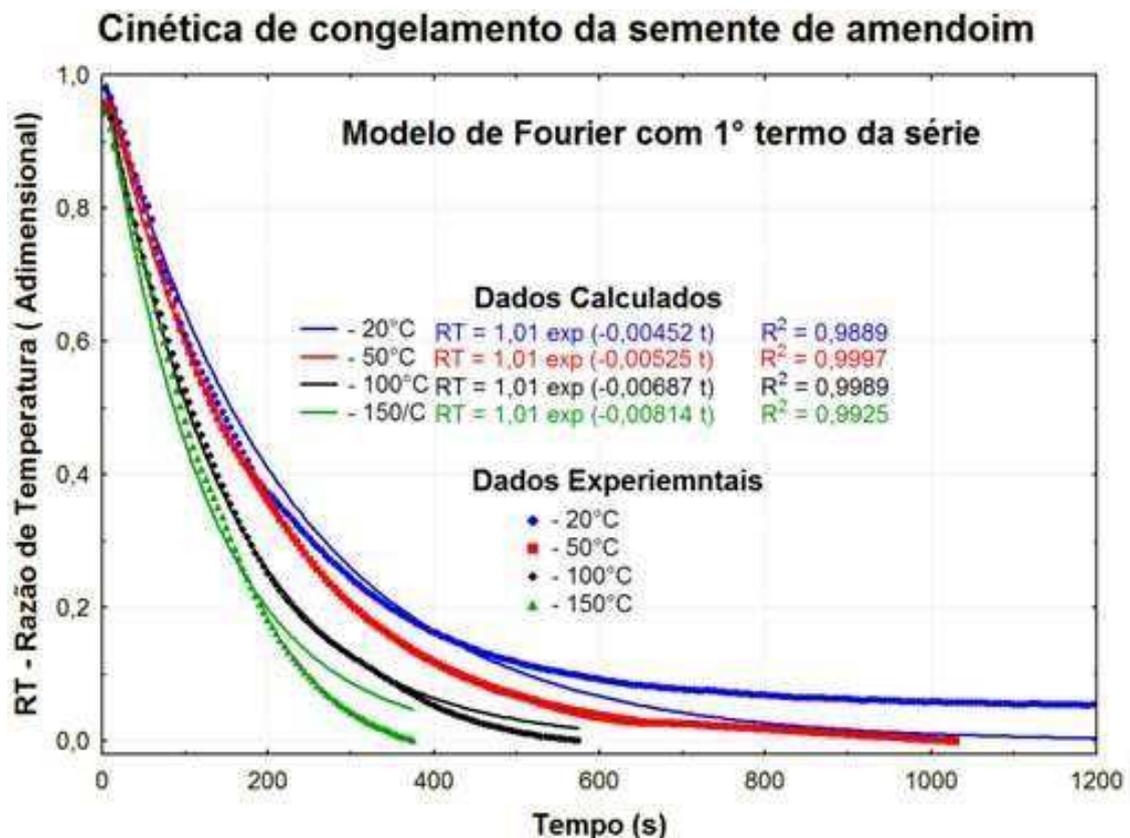


Figura 21 – Cinética de congelamento das sementes de amendoim as temperaturas de -20°C , -50°C , -100°C , -150°C , utilizando o 1º termo da Equação Fourier.

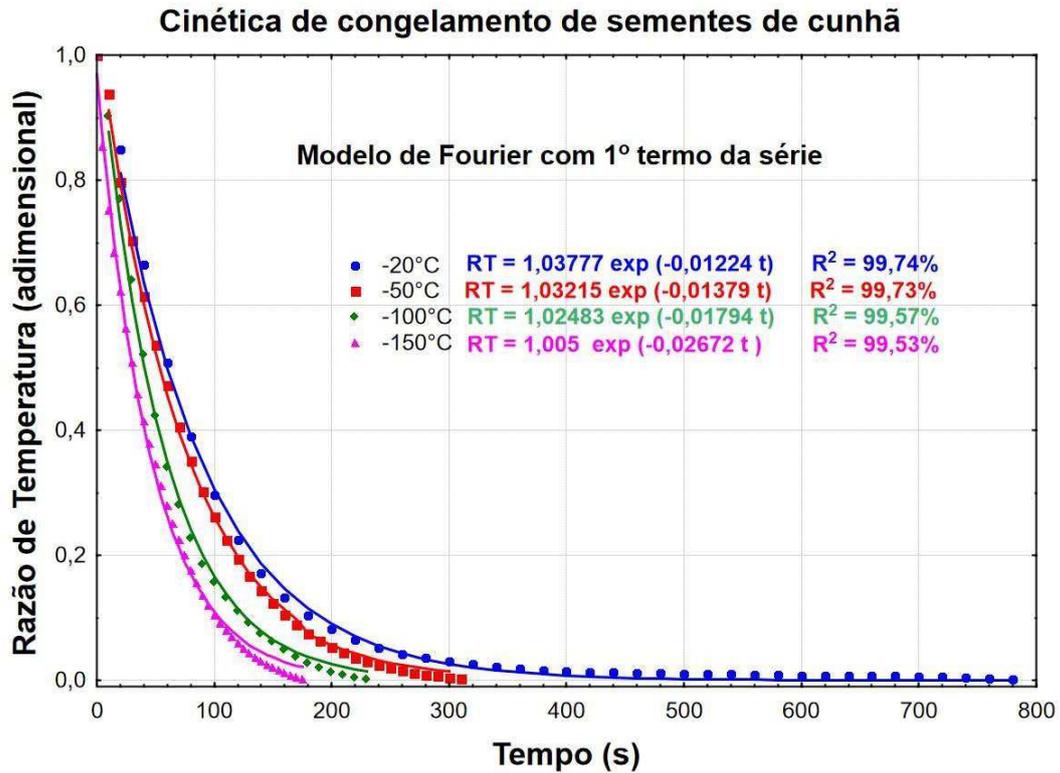


Figura 22 - Cinética de congelamento das sementes de cunhã as temperaturas de -20°C, -50°C, -100°C, -150°C, utilizando o 1º termo da Equação Fourier

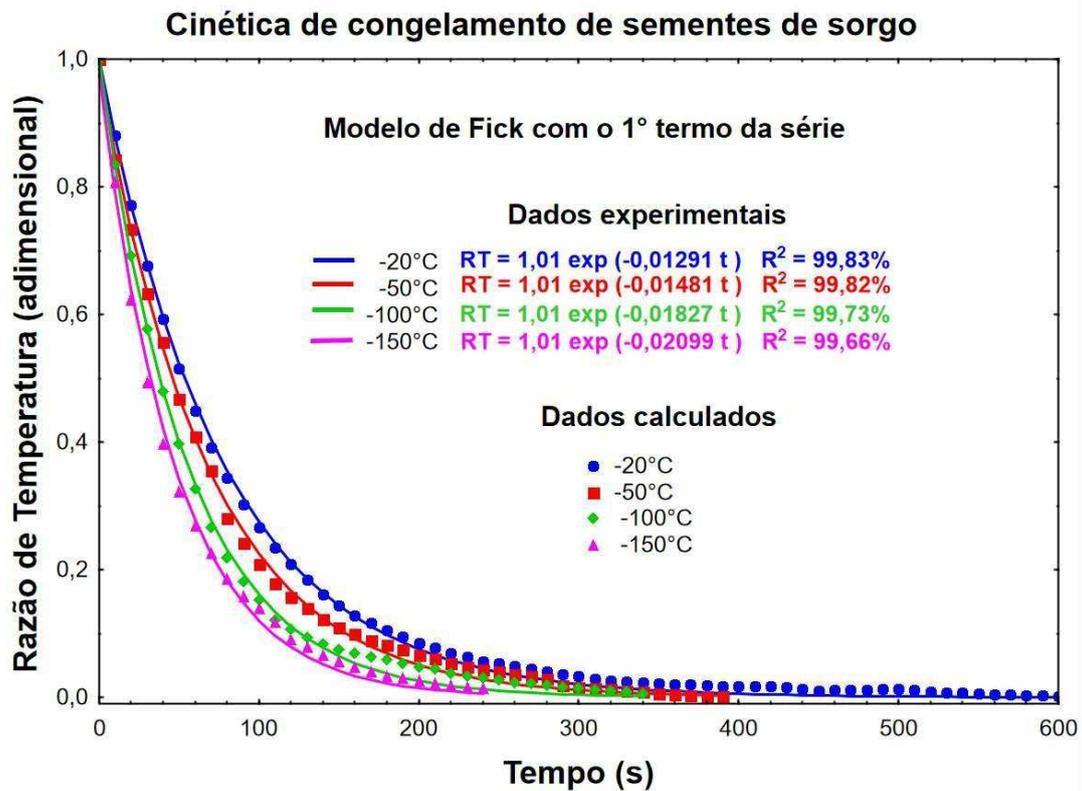


Figura 23 - Cinética de congelamento das sementes de sorgo as temperaturas de -20°C, -50°C, -100°C, -150°C, utilizando o 1º termo da Equação Fourier

Tabela 3 – Parâmetros da cinética de congelamento do amendoim Modelo de Fourier utilizando o 1º termo da série

T_{ref} (°C)	J'	r_m (mm)	$\frac{M_{1\alpha}^2}{r_m^2}$	M_1	α (mm ² /s)	R ² (%)	SE	P (%)
-20	1,01	4,829	0,00452	0,316	1,056	98,89	0,09891	21,03
-50	1,01	4,832	0,00525	0,316	1,228	99,97	0,01449	5,890
-100	1,01	4,817	0,00687	0,316	1,596	99,89	0,01851	6,941
-150	1,01	4,832	0,00814	0,316	1,903	99,25	0,09810	17,43

Tabela 4 – Parâmetros da cinética de congelamento da cunhã: Modelo de Fourier utilizando o 1º termo da série

T_{ref} (°C)	J'	r_m (mm)	$\frac{M_{1\alpha}^2}{r_m^2}$	M_1	α (mm ² /s)	R ² (%)	SE	P (%)
-20	1,03777	2,087	0,01224	0,5871	0,154669	99,74	0,017607	10,27
-50	1,03215	2,091	0,01379	0,563	0,190584	99,73	0,017270	10,14
-100	1,02483	2,089	0,01794	0,4956	0,31874	99,57	0,023753	14,15
-150	1,0050	2,093	0,02672	0,2234	2,344477	99,63	0,019290	11,41

Tabela 5 – Parâmetros da cinética de congelamento sorgo: Modelo de Fourier utilizando o 1º termo da série

T_{ref} (°C)	J'	r_m (mm)	$\frac{M_{1\alpha}^2}{r_m^2}$	M_1	α (mm ² /s)	R ² (%)	SE	P (%)
-20	1,01	1,556	0,01291	0,3155	0,3140	99,83	0,00787	5,83
-50	1,01	1,571	0,01481	0,3155	0,3672	99,82	0,00171	1,16
-100	1,01	1,568	0,01827	0,3155	0,4513	99,73	0,01321	17,88
-150	1,001	1,588	0,02099	0,1	5,2931	99,66	0,01482	61,02

Observa-se nas Tabelas 3, 4 e 5 que os dados do raio da esfera equivalente são diferentes para cada processo de congelamento. Isso foi obtido porque utilizou-se a média das sementes que estavam sendo congeladas. Este procedimento foi realizado para dar maior precisão aos dados experimentais da cinética de congelamento. Nessas tabelas, percebe-se que os coeficientes de determinação são superiores a 99,0%, para todos os

casos, sinalizando que os parâmetros estimados conseguem representar de forma satisfatória a dinâmica da cinética de congelamento, ou seja, o Modelo de Fourier utilizando o 1º termo da série, pode ser utilizado para expressar a cinética de congelamento.

Em relação a qualidade dos parâmetros estimados para Modelo de Fourier percebe-se que os erros padrão (SE), existentes nas Tabelas 3, 4 e 5, estão em valor estimado inferior a 0,1 em todas as Tabelas. Contudo, analisando o erro médio relativo (P%), os valores foram, na sua maioria, superiores a 10, excetuando-se, as temperatura de -50°C e -100°C para o amendoim e de -100°C e -150°C para o sorgo. Para a cunhã todos os valores de P(%) foram maiores que 10, contudo, para todas as temperaturas os valores ficaram no entorno desse número. Portanto, pelo exposto nas Tabelas 3, 4 e 5 fica evidenciado que o Modelo de Fourier por esse indicativo não é eficiente, recomendando-se que se deve utilizar uma equação mais eficiente ou aumentar, na equação, o número de termos da série. Este mesmo comportamento foi observado por Feitosa et al. (2017), quando determinou a cinética de congelamento para grãos de fava as temperaturas de -15, -25, -50, -80 -170 e -196 °C obtendo respectivamente a difusividades térmicas efetiva de 3,54; 3,42; 3,72; 7,08; 9,43 e 31,3 mm².s⁻¹ .

4.4.2 Cinética de congelamento utilizando o Modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte

Nas Figuras 24, 25 e 26 estão respectivamente os dados experimentais e calculados utilizando o Modelo I de Cavalcanti & Duarte para as sementes de amendoim, cunhã e sorgo.

Verifica-se que o Modelo I de Cavalcanti Mata representa melhor os dados experimentais para todas as temperaturas estudadas para as três sementes, não só pelo coeficiente de determinação superior ou igual ao Modelo de Fourier, mas pela própria observância comportamental das curvas calculadas e experimentais em ambos os modelos.

Cinética de congelamento da semente de amendoim

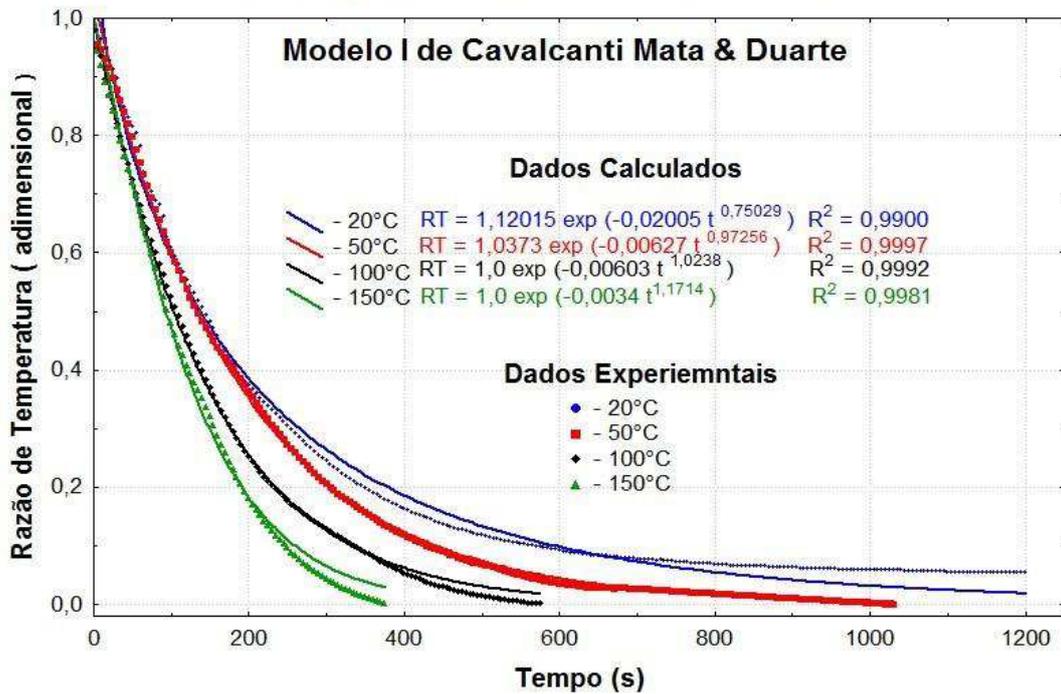


Figura 24 – Cinética de congelamento das sementes de amendoim as temperaturas de -20°C, -50°C, -100°C, -150°C, utilizando o Modelo I de Cavalcanti Mata & Duarte.

Cinética de congelamento de sementes de cunhã

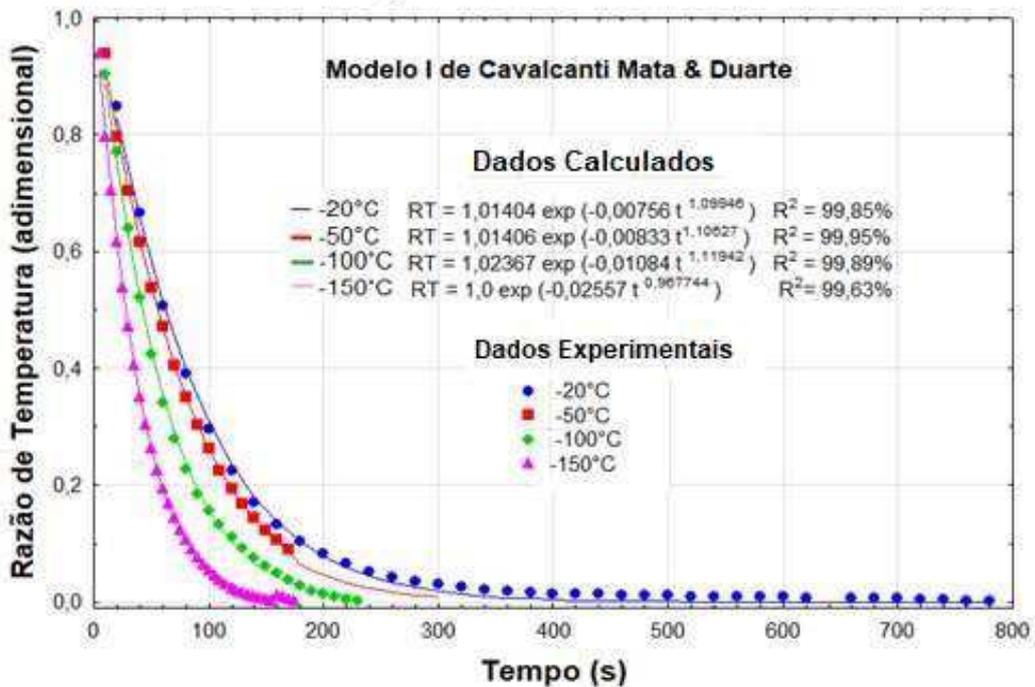


Figura 25 – Cinética de congelamento das sementes de cunhã as temperaturas de -20oC, -50°C, -100°C, -150°C, utilizando o Modelo I de Cavalcanti Mata & Duarte

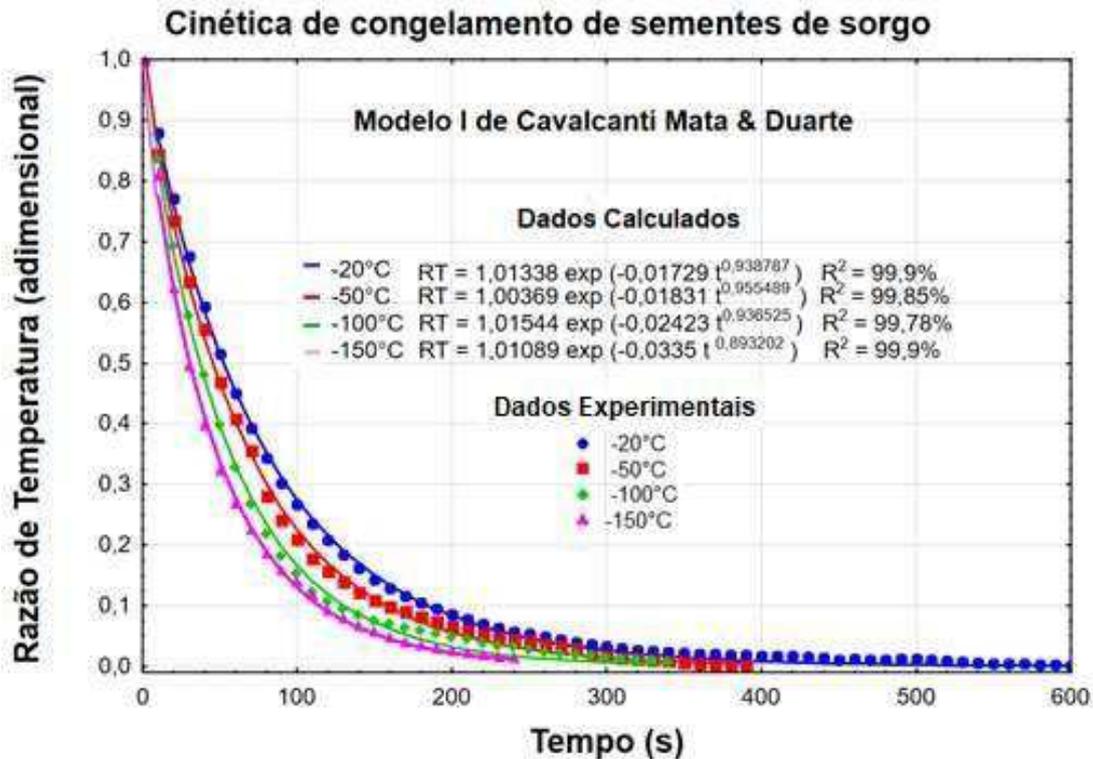


Figura 26 – Cinética de congelamento das sementes de sorgo as temperaturas de -20°C, -50°C, -100°C, -150°C, utilizando o Modelo I de Cavalcanti Mata & Duarte

O Modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte apresenta um grau de liberdade a mais, quando comparado ao Modelo de Fourier, conseqüentemente, favorece uma estimativa com melhores resultados, apesar de ambos os modelos descreverem de forma satisfatória o processo de cinética de congelamento para as sementes estudadas.

Em relação a modelagem proposta por Mohsenin et al., (1980) e Cavalcanti-Mata et al., (2012), ambas correspondem ao modelo exponencial para o decaimento da temperatura, na qual se aproxima um modelo de três dimensões para uma única dimensão, conforme já explicado anteriormente, apresentam valores elevados para o coeficiente de determinação (R^2), indicando que a aproximação é válida.

Em relação a qualidade mensurada dos estimadores, o erro padrão (SE) indica o quão o valor estimado está próximo ao valor real, assim para todos os casos apresentados nas Tabelas 6, 7 e 8, o valor de SE é inferior a 0,09, chegando no pior caso à 0,0886 para a semente da amendoim a -20°C). Analisando o erro médio relativo (P%), os valores foram todos inferiores a 10, excetuando-se, a cinética de congelamento na semente de amendoim a temperatura de -20°C e da cunhã a -100°C, sinalizando que os parâmetros estimados conseguem capturar a dinâmica da curva de congelamento, minimizando os

erros experimentais. Logo, o Modelo I de Cavalcanti-Mata consegue expressar melhor os dados experimentais.

Tabela 6 – Parâmetros da cinética de congelamento do amendoim Modelo I de Cavalcanti Mata & Duarte

$T_{ref}(^{\circ}C)$	J'	r_m (mm)	$\frac{M_{1\alpha}^2}{r_m^2}$	M_1	α (mm^2/s)	R^2 (%)	SE	P(%)
-20	1,10480	4,829	0,02005	1,0014	0,466	99,00	0,0886	14,34
-50	1,01109	4,832	0,00627	0,3323	1,326	99,97	0,0044	2,37
-100	1,00838	4,817	0,00603	0,2890	1,675	99,92	0,01151	6,23
-150	1,002859	4,832	0,0034	0,1690	2,779	99,81	0,01934	7,28

Tabela 7 – Parâmetros da cinética de congelamento cunhã: Modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte

$T_{ref}(^{\circ}C)$	J'	r_m (mm)	$\frac{M_{1\alpha}^2}{r_m^2}$	M_1	α (mm^2/s)	R^2 (%)	SE	P (%)
-20	1,1404	2,087	0,00756	0,3735	0,23604	99,84	0,017607	7,21
-50	1,01406	2,091	0,00833	0,3738	0,26066	99,85	0,017270	7,18
-100	1,02367	2,089	0,01084	0,484	0,20194	98,75	0,023753	11,01
-150	1,01061	2,093	0,02557	0,325	1,06048	99,83	0,019290	7,33

Tabela 8 – Parâmetros da cinética de congelamento sorgo: Modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte

$T_{ref}(^{\circ}C)$	J'	r_m (mm)	$\frac{M_{1\alpha}^2}{r_m^2}$	M_1	α (mm^2/s)	R^2 (%)	SE	P (%)
-20	1,0134	1,556	0,01729	0,475	0,18554	99,9	0,00781	5,03
-50	1,0075	1,571	0,01831	0,275	0,59755	99,8	0,01168	7,83
-100	1,0051	1,568	0,02423	0,2314	1,11255	99,7	0,01311	8,41
-150	1,00	1,588	0,0335	0,100	8,44784	99,9	0,00832	5,68

O Modelo I proposto por Cavalcanti-Mata & Duarte (2011), também foi utilizado por Cavalcanti-Mata et al. (2012) para estudar a cinética de congelamento do feijão, cultivar ‘gordo’ nas temperaturas -25, -50, -170 e -196 °C e concluíram que este modelo expressa muito bem a cinética de congelamento dessas semente e que elas também apresentam uma difusividade térmica efetiva crescente com o aumento do gradiente de temperatura entre a amostra e o meio de congelamento temperatura sendo elas, respectivamente de comportamento de 0,2688, 0,3987, 0,7394 e 4,0457 mm²min⁻¹.

Luciano et al. (2019) estudando a cinética de criocongelamento a temperatura de -150 °C para diferentes teor de água inicial (10 a 50% b.u.), também concluiu que o Modelo I de Cavalcanti Mata & Duarte expressava satisfatoriamente a cinética de congelamento para os teores de água inicial de 10 até 30% b.u. onde a cinética de congelamento é comandado pela matéria seca.

4.4.3 Cinética de congelamento utilizando o Modelo II de Cavalcanti-Mata & Duarte

O comportamento da cinética de congelamento das sementes de amendoim, cunhã e sorgo empregando o Modelo II de Cavalcanti-Mata & Duarte encontram-se respectivamente nas Figuras 27, 28 e 29.

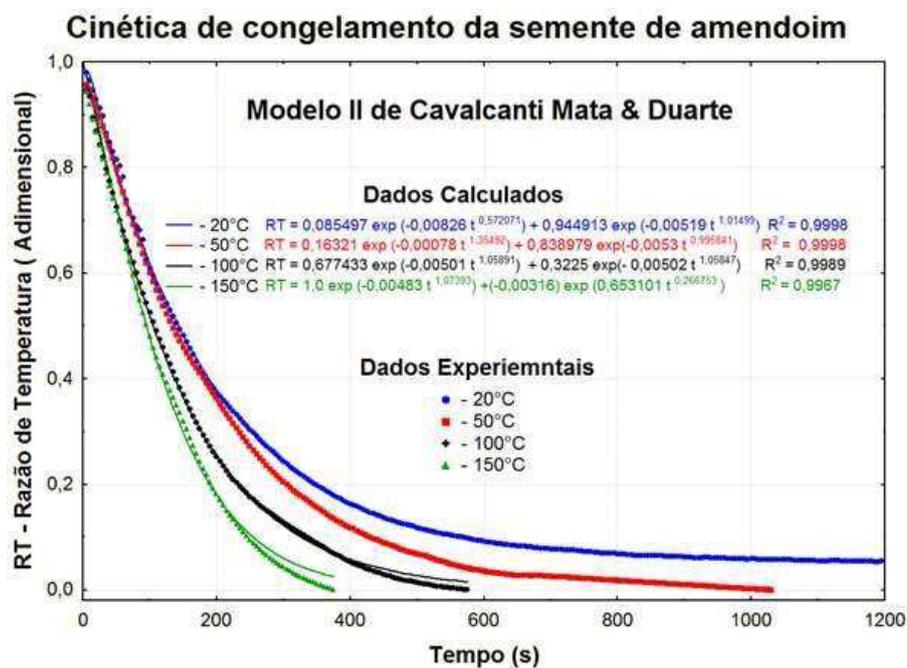


Figura 27 – Cinética de congelamento das sementes de amendoim as temperaturas de -20°C, -50°C, -100°C, -150°C, utilizando o Modelo II de Cavalcanti Mata & Duarte.

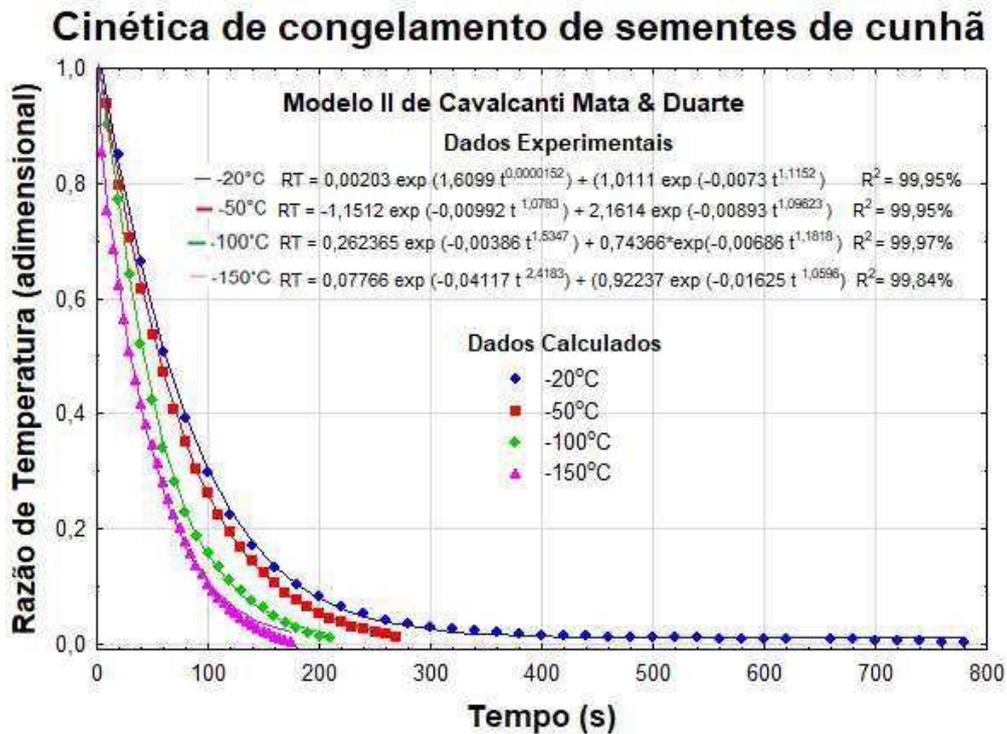


Figura 28 – Cinética de congelamento das sementes de cunhã as temperaturas de -20°C, -50°C, -100°C, -150°C, utilizando o Modelo II de Cavalcanti Mata & Duarte

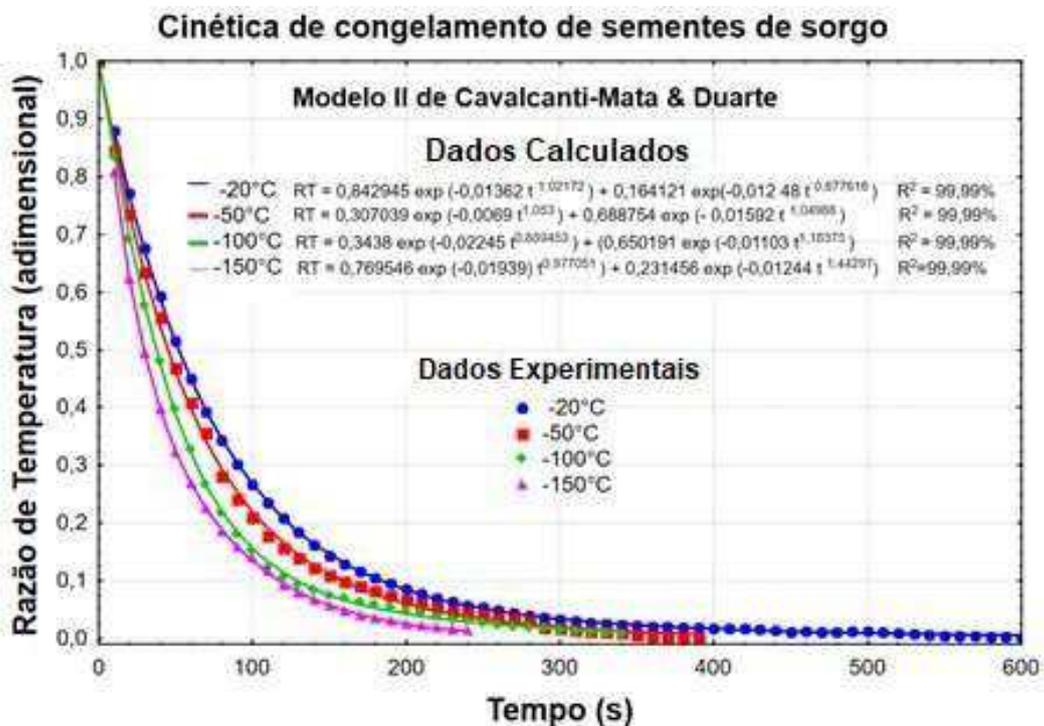


Figura 29 – Cinética de congelamento das sementes de sorgo as temperaturas de -20°C, -50°C, -100°C, -150°C, utilizando o Modelo II de Cavalcanti Mata & Duarte.

Nas Tabelas 11,12 e 13 encontram-se os parâmetros da equação para o Modelo II de Cavalcanti-Mata & Duarte, que apesar de ser um modelo empírico o modelo permite determinar as constantes de congelamento ϕ_1 e ϕ_2 .

Tabela 9 – Determinação das Constantes de Congelamento de semente de amendoim – Modelo II de Cavalcanti-Mata & Duarte

T °C	-20	-50	-100	-150
r_m	4,829	4,832	4,817	4,832
A_1	0,085497	0,16321	0,677433	1
$\phi_1/(r_m)^2$	-0,00826	-0,0078	-0,00501	-0,00483
ϕ_1	-0,19262	-0,18212	-0,11625	-0,11277
n_1	0,57207	1,35492	1,05891	1,07393
A_2	0,499413	0,83898	0,3225	-0,00316
$\phi_2/(r_m)^2$	-0,00519	-0,0053	-0,00502	0,6531
ϕ_2	-0,12103	-0,12375	-0,11648	15,24875
n_2	1,01499	0,995841	1,05847	0,266753
R^2	99,98	99,98	99,89	99,67
SE	0,01098	0,01105	0,01503	0,01931
P	3,17	4,58	5,14	6,91

Tabela 10 - Determinação das Constantes de Congelamento da semente de cunhã – Modelo II de Cavalcanti-Mata & Duarte

T °C	-20	-50	-100	-150
r_m	2,087	2,091	2,089	2,093
A_1	0,00203	-1,1512	0,26237	0,07756
$\phi_1/(r_m)^2$	1,6099	-0,00992	-0,00386	-0,04117
ϕ_1	7,012031	-0,04346	-0,01684	-0,18035
n_1	0,000015	1,0783	1,5347	2,4183
A_2	1,0111	2,1614	0,74366	0,92237
$\phi_2/(r_m)^2$	-0,0073	0,00893	-0,00686	-0,01625
ϕ_2	-0,0318	0,039119	-0,02994	-0,07119
n_2	1,1152	1,09823	1,1818	1,0596
R^2	99,95	99,95	99,97	99,84
SE	0,01132	0,01137	0,01127	0,01235
P	3,81	3,89	3,21	4,18

Tabela 11 - Determinação das Constantes de Congelamento do sorgo – Modelo II de Cavalcanti-Mata & Duarte

T °C	-20	-50	-100	-150
r_m	1,556	1,571	1,568	1,588
A_1	0,842945	0,307039	0,3438	0,769546
$\phi_1/(r_m)^2$	-0,01362	-0,0069	-0,02245	-0,01939
ϕ_1	-0,03298	-0,01703	-0,0552	-0,0489
n_1	1,01172	1,053	0,859453	0,977051
A_2	0,164121	0,688754	0,659101	0,231456
$\phi_2/(r_m)^2$	-0,01248	-0,01592	-0,01103	-0,01244
ϕ_2	-0,03022	-0,03929	-0,02712	-0,03137
n_2	0,877618	1,04988	1,18375	1,44297
R^2	99,99	99,99	99,99	99,99
SE	0,00632	0,00628	0,00639	0,00652
P	1,98	1,94	2,03	2,31

Constata-se nas Tabelas 9, 10 e 11, que os coeficientes de correlação do Modelo II de Cavalcanti-Mata & Duarte são superiores aos outros modelos estudados, onde verifica-se que estes são maiores que 99,8%, excetuando-se a cinética de congelamento da semente de amendoim a -150°C que foi de 99,67%. Essa correlação excepcional aos dados experimentais pode ser observadas nos gráficos correspondentes, mas o mais significativo é a perfeita adaptação desse modelo no comportamento cinético do congelamento das sementes de sorgo onde para todas as temperaturas os coeficientes de determinação foram de 99,99%.

Este modelo também foi salientado por Luciano et al. (2019) para semente de feijão fava com teor de água de 10, 20 e 30% base úmida e por Cavalcanti Mata et al. (2012) trabalhando com sementes de feijão cultivar “gordo”.

Embora este Modelo II de Cavalcanti-Mata & Duarte apresente uma boa adequação dos dados experimentais com os dados calculados, ele não permite determinar outros parâmetros físicos como a energia de ativação, entalpia, entropia e energia livre de Gibbs. Assim sugere-se essa equação possa ser repensada com as adaptações adequadas com base no Modelo de Fourier com 2 termos da série.

4.4 Difusividade térmica e determinação da energia de ativação do amendoim, cunhã e sorgo

Nas Figuras 30, 31 e 32 são ilustrados o comportamento da difusividade térmica efetiva em função da temperatura, em Kelvin, respectivamente para as sementes de amendoim, cunhã e sorgo, obtidas através do Modelo de Fourier e do Modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte (2011). A equação utilizada foi a de Arrhenius (Equação 2.22), na qual é utilizada para explicar as reações químicas (CAVALCANTI-MATA et al., 2012). Segundo mesmo autor, a ocorrência de uma reação química está relacionada, obrigatoriamente, com o contato entre as moléculas reagentes e a uma energia mínima necessária.

Assim, esta energia mínima para a ocorrência da reação é definida como energia de ativação, sendo determinada pela equação de Arrhenius.

Desse modo, essa equação é utilizada para determinar a energia de ativação do processo de congelamento, entendendo que esta seria a energia mínima necessária para que ocorram os rearranjos moleculares com vista à formação das estruturas congeladas da semente de amendoim, cunhã e sorgo.

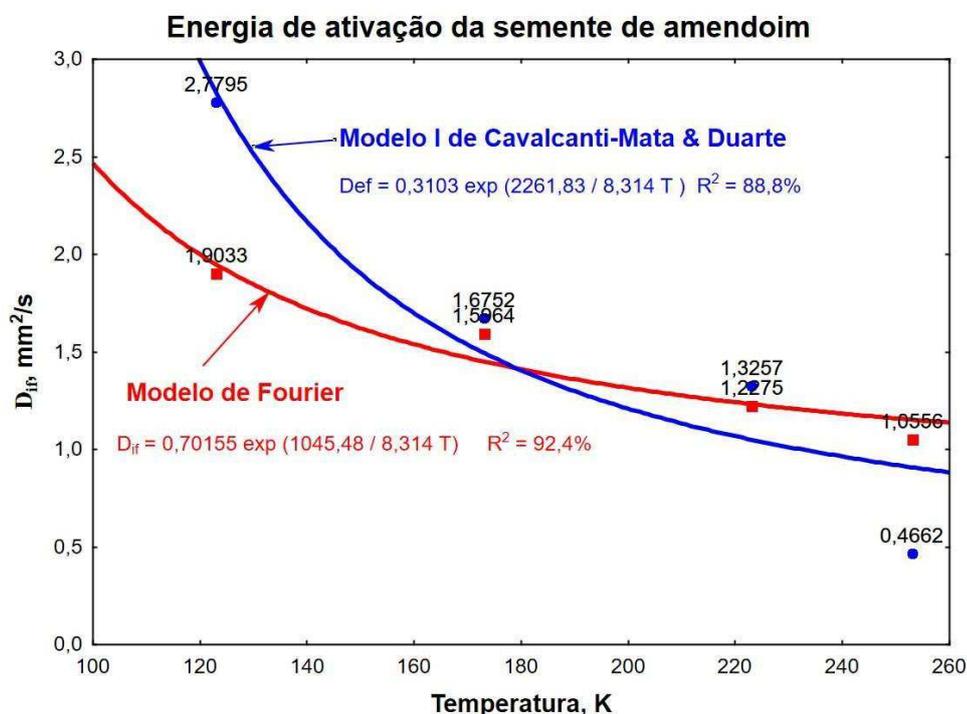


Figura 30 – Energia de ativação em função da difusividade térmica efetiva com a temperatura de congelamento das sementes de amendoim obtida do Modelo de Fourier e do Modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte

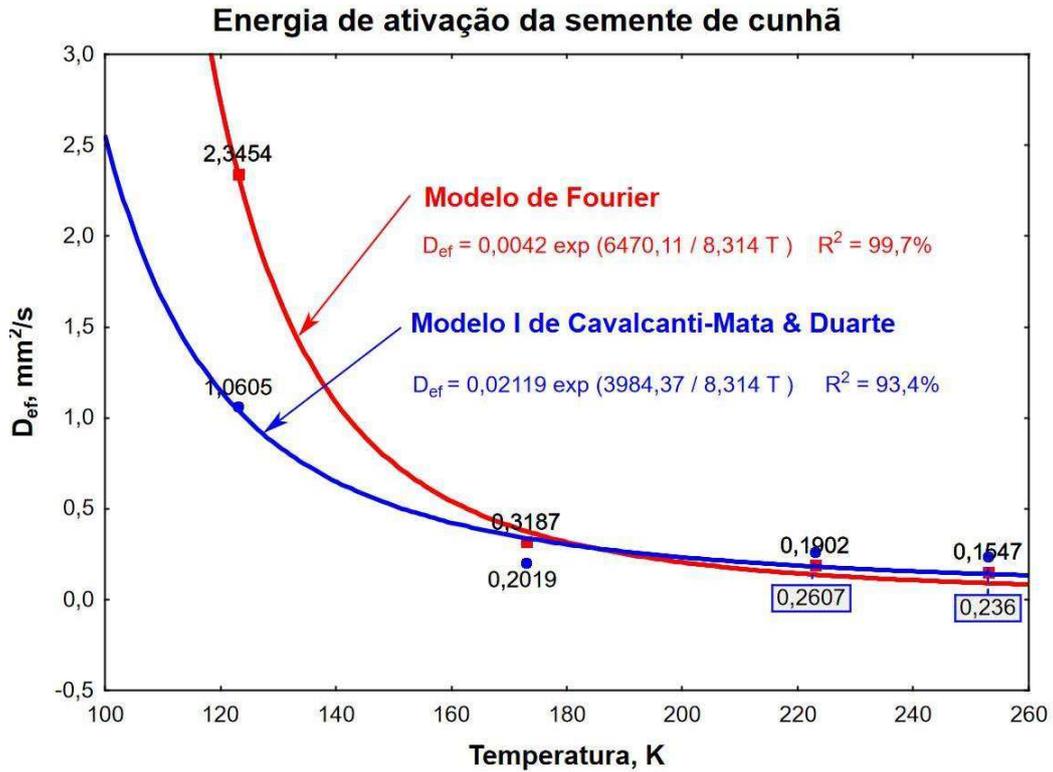


Figura 31 - Energia de ativação em função da difusividade térmica efetiva com a temperatura de congelamento das sementes de cunhã obtida do Modelo de Fourier e do Modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte

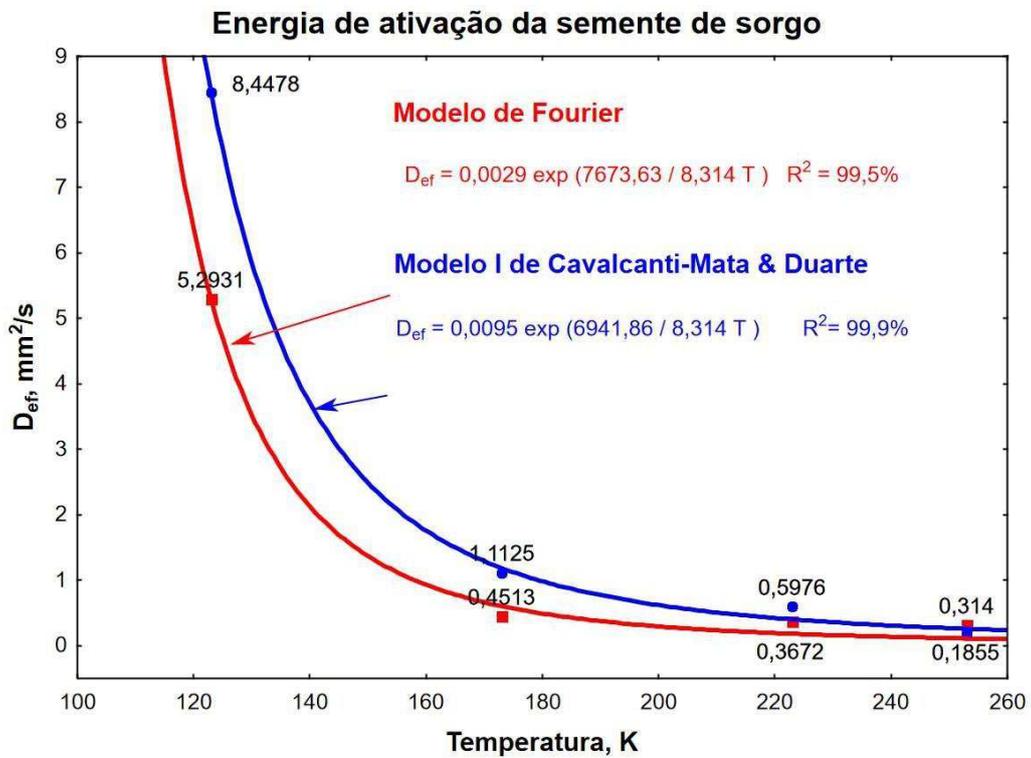


Figura 30 Energia de ativação em função da difusividade térmica efetiva com a temperatura de congelamento das sementes de sorgo obtida do Modelo de Fourier e do Modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte

Observa-se, nessas figuras, que a difusividade térmica (α) para o amendoim estão variando, respectivamente para o Modelo de Fourier e Modelo I de Cavalcanti Mata & Duarte de 1,056 a 1,903mm²/s e de 0,416 a 2,197mm²/s em função da temperatura de congelamento, sendo a energia de ativação de 1,045 kJ mol⁻¹ para o Modelo de Fourier e de 2,205 kJ mol⁻¹ para o Modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte. Isso significa dizer que os valores estão na mesma ordem de grandeza, indicando uma convergência entres os modelos analisados. Verifica-se que difusividade térmica efetiva cresce com o aumento do gradiente de temperatura entre a amostra e o meio de congelamento Os modelos estabelecidos para as sementes de cunhã resultam em uma difusividade térmica efetiva que variou entre 0,154 a 2,344 mm²/s para o Modelo de Fourier e de 0,236 a 0,711 para o Modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte, em função da temperatura de congelamento, apresentando a energia de ativação de 6,467 kJ mol⁻¹ para o Modelo de Fourier e de 2,485 kJ mol⁻¹ para o Modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte, indicando também uma conformidade entres os modelos analisados.

Já em relação ao sorgo, observa-se que a difusividade térmica (α) está variando, respectivamente para o Modelo de Fourier e Modelo I de Cavalcanti Mata & Duarte de 0,317 a 2,056 mm²/s e de 0,209 a 4,165 mm²/s em função da temperatura de congelamento, sendo a energia de ativação de 4,031 kJ mol⁻¹ para o Modelo de Fourier e de 3,871 kJ mol⁻¹ para o Modelo I de Cavalcanti Mata & Duarte, na qual os valores estão coerentes com a literatura, quando se observa que Luciano et al. (2019), para a semente de fava foi de 5,35 kJ mol⁻¹ para o Modelo de Fourier e de 4,42 kJ mol⁻¹ para o Modelo I de Cavalcanti Mata & Duarte.

Na Tabela 12, estão os dados da energia de ativação para as sementes de amendoim, cunhã e sorgo.

Tabela 12 – Comparação entre Energia de Ativação das Sementes

Parâmetros	Amendoim	Cunhã	Sorgo
Fourier Ea (kJ mol ⁻¹)	1,045	6,470	7,673
Cavalcanti-Mata I de Ea (kJ mol ⁻¹)	2,261	3,984	6,941
Raio médio das amostras (mm)	4,87	2,09	1,62
Teor de água (% b.u.)	8,8	7,5	11,4

Na Tabela 12, ao se comparar os dados da energia de ativação entre as sementes de amendoim, cunhã e sorgo, percebe-se que o Modelo I de Cavalcanti Mata & Duarte apresenta uma coerência em relação ao tamanho das sementes, pois constata-se que a energia de ativação aumenta com a diminuição do tamanho das sementes.

Segundo Cavalcanti-Mata et al., (2012), quanto mais baixa for a energia de ativação de uma reação, mais elevada será sua velocidade de congelamento. Contudo, nota-se que pela Tabela 12, a semente com maior energia de ativação são, respectivamente, sorgo, cunhã e amendoim, cujos resultados experimentais mostram quem também são as sementes com os menores tempos para congelamento. Verifica-se que todas as sementes apresentam baixo teor de água, estando todas com valores equivalentes. Assim, o parâmetro físico mais divergente na Tabela 12 é justamente o raio médio equivalente da semente (r_m).

No tocante a geometria da semente, para o caso do sorgo, na qual há uma melhor aproximação com o formato esférico, a energia de ativação em ambos os modelos apresentou valores muito próximos, indicando uma possível influência da geometria.

Como a energia de ativação diz respeito a velocidades de reações moleculares, é evidente que o tamanho ou volume da semente é um parâmetro crítico. Assim, a melhor interpretação dos resultados, sugere que, se houver uma semente de amendoim com o mesmo raio do sorgo ou da cunhã, este por ter a menor energia de ativação irá congelar mais rapidamente. Por outro lado, caso houvesse uma semente de sorgo com raio médio equivalente ao do amendoim, o mesmo iria apresentar um tempo de congelamento superior em relação ao amendoim, considerando a mesma temperatura de referência no congelamento.

Contudo, não se pode levar em consideração só o tamanho da semente, é necessário também levar em consideração a estrutura, a consistência, a porosidade interna e os constituintes das sementes. Sob esse aspecto percebe-se que as semente de sorgo são mais bem estruturadas que as outras duas sementes, bem como a sua dureza é maior. Isso pode explicar porque embora a semente de sorgo seja menor a energia de ativação é maior que as sementes de cunhã e amendoim.

4.6 Parâmetros Termodinâmicos

Com relação aos parâmetros termodinâmicos, entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e

energia livre de Gibbs (ΔG), na Tabela 13 está organizado esses dados em função da temperatura, calculados em conformidade com as Equações, 2.23, 2.24 e 2.25.

Tabela 13 - Parâmetros termodinâmicos – Modelo de Fourier utilizando o 1º termo da série

Sementes	Temperaturas K (°C)	Entalpia ΔH (Jmol ⁻¹)	Entropia ΔS (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	Energia livre de Gibbs ΔG (Jmol ⁻¹)
Amendoim	253 (-20)	6,7	-246,49	61304,01
	223 (-50)	172,37	-245,44	53924,58
	173 (-100)	587,87	-243,33	41703,25
	123 (-150)	1003,37	-240,49	29603,13
Cunhã	253 (-20)	4366,668	-289,04	77493,79
	223 (-50)	4616,088	-287,99	68837,86
	173 (-100)	5031,788	-285,88	54489,03
	123 (-150)	5447,488	-283,04	40261,41
Sorgo	253 (-20)	5570,188	-292,12	79476,55
	223 (-50)	5819,608	-291,07	70728,22
	173 (-100)	6235,308	-288,96	56225,39
	123 (-150)	6651,008	-286,12	41843,77

Tabela 14 - Parâmetros termodinâmicos – Modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte

Sementes	Temperaturas °C	Entalpia ΔH (Jmol ⁻¹)	Entropia ΔS (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	Energia livre de Gibbs ΔG (Jmol ⁻¹)
Amendoim	253 (-20)	158,388	-253,270	64235,70
	223 (-50)	407,808	-252,221	56653,09
	173 (-100)	823,508	-250,110	44092,54
	123 (-150)	1239,208	-247,274	31653,91
Cunhã	253 (-20)	1880,928	-275,585	71603,93
	223 (-50)	2130,348	-274,536	63351,88
	173 (-100)	2546,048	-272,425	49675,57
	123 (-150)	2961,748	-269,589	36121,20
Sorgo	253 (-20)	4838,418	-282,255	76248,93
	223 (-50)	5087,838	-281,206	67796,78
	173 (-100)	5503,538	-279,095	53786,97
	123 (-150)	5919,238	-276,259	39899,10

Assim, para calcular os parâmetros termodinâmicos é necessário seguir uma sequência, ou seja, calcula-se a entalpia na qual a mesma é função apenas da temperatura

T, tendo como coeficientes a energia de ativação (ΔE) e a constante universal dos gases (R), conforme Equação 2.23.

De forma geral, o gráfico é uma reta, tendo como coeficiente independente a energia de ativação (ΔE), e o coeficiente angular é a constante universal dos gases e a variável dependente a temperatura, em Kelvin. Com cálculo da entalpia, faz-se o cálculo da entropia, usando a Equação 2.24, na qual também o gráfico será uma reta, tendo como variável dependente a temperatura.

Na Termodinâmica, ao se estudar os processos físicos que envolvem troca de calor, distingue-se os processos quando são endotérmicos e exotérmicos RESNICK et al. (2016). No caso dos processos endotérmicos eles são aqueles em que o calor é absorvido, enquanto os processos exotérmicos são os processos onde o calor é liberado. Na realidade, envolve a energia contida no produto e quanto ela foi liberada, no processo de transformação. A energia já existente nas moléculas é proveniente da sua movimentação. A energia interna que cada produto é denominado de entalpia e tem “H” como simbologia.

No entanto, como não se sabe uma forma de determinar experimentalmente o valor exato da entalpia de cada um dos produtos, costuma-se determinar a variação da entalpia (ΔH) do processo.

No caso específico do congelamento de um produto a energia envolvida tem caráter exotérmico, pois uma quantidade de energia é cedida a semente que libera calor para o ambiente até que seu equilíbrio seja estabelecido. Como pode ser observado nas Tabelas 13 e 14 para as sementes de amendoim, cunhã e sorgo a entalpia aumenta quanto menor for a temperatura, significando que quanto menor for a temperatura maior será a energia envolvida para que o processo se equilibre ou seja para que as sementes atinjam as temperaturas de congelamento estudadas.

É importante observar que para as sementes de sorgo, que é a menor semente, são necessários uma maior quantidade de energia (entalpia) para que ocorra o processo de congelamento. Observa-se também que os valores de entalpia tanto para o Modelo de Fourier como para o Modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte estão praticamente na mesma ordem de grandeza e seguem o mesmo comportamento.

O congelamento das sementes se trata do emprego da segunda lei da termodinâmica que trata da transferência de energia térmica, onde o calor é transferido de forma espontânea do produto de maior temperatura para o de menor temperatura. Essas trocas de calor ocorrem até que exista um equilíbrio térmico do sistema, ou seja até que

as temperaturas diferentes sejam igualadas, sendo que este procedimento ocorre de forma espontânea.

Referente a grandeza entropia pode-se dizer que é uma medida que traduz a desordem do sistema. Essa desordem tem a ver com a espontaneidade do processo físico (DAMODARAN & PARKIN, 2018; RESNICK et al., 2016). Por exemplo, quando congelamos uma semente ela passa, em parte, pelo estado físico de fusão, ou seja seu material líquido passa para o estado sólido, em um processo não espontâneo, onde o sistema é um freezer (estado frio) e as sementes perdem calor para este sistema, neste caso a desordem das moléculas que estavam no estado líquido, onde em grande parte é a água, congelará, e o grau de desordem diminuirá, pois essas moléculas no estado sólido elas estão mais próximas umas das outras e num sistema mais organizado e rígido, e no caso específico da água ela tem um grau de organização tetraédrica.

Para a determinação da entropia (ΔS) no processo de congelamento das sementes de amendoim, cunhã e sorgo faz-se necessário conhecer o valor de D_0 , contudo este dado é obtido na Equação 2.22, definido como o coeficiente de difusão limite, calculado para se obter a energia de ativação. Os outros parâmetros são constantes conhecidas, logo basta aplicar o logaritmo neperiano na Equação 2.24 para se obter a curva da entropia.

Conforme pode ser observado nas Tabelas 13 e 14, a entropia é negativa caracterizando a não espontaneidade do processo, e ela aumenta com a redução da temperatura, ou seja, indicando que as moléculas tendem a uma maior organização no processo de congelamento. Nessa mesma tabela se observa que a entropia aumenta com a diminuição de temperatura (-20°C a -150°C) de -246,49 para -240,49 J mol⁻¹ K⁻¹ para a semente de amendoim; de -289,04 para -283,04 Jmol⁻¹ K⁻¹ para sementes de cunhã; e de -292,12 para -286,12 J mol⁻¹ K⁻¹ para semente de sorgo. Isso dá a entender que as moléculas no processo de congelamento pelo Modelo de Fourier, tendem a uma maior organização, diminuindo sua entropia ou seu grau de desorganização.

Este mesmo comportamento também se ocorre com o Modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte com valores na mesma ordem de grandeza, ou seja variando de -253,27 para -247,27 Jmol⁻¹ K⁻¹ para a semente de amendoim; de -275,585 para -269,59 Jmol⁻¹ K⁻¹ para sementes de cunhã; e de -282,26 para -276,26 Jmol⁻¹K⁻¹ para semente de sorgo em função da variação de temperatura de -20°C a -150°C.

Para o cálculo da Energia Livre de Gibbs é necessário conhecer a entalpia e entropia, conforme a Equação 2.25. Assim, observando a referida equação nota-se que a mesma também representa como uma equação de reta, na qual o coeficiente independente

é a entalpia e o coeficiente angular é a entropia, tendo como variável dependente a temperatura, em Kelvin. Portanto, só é possível o cálculo de ΔG após a determinação de entalpia (ΔH) e entropia (ΔS).

A energia livre de Gibbs pode ser exemplificada como uma grandeza que procura medir a totalidade da energia conectada a um sistema termodinâmico disponível para execução de um trabalho útil, ou seja de acordo Gibbs a energia livre é a energia útil do sistema que é usada para realizar trabalho. Se o processo é considerado espontâneo ele deve realizar trabalho e G diminui (RESNICK et al., 2016).

Os processos de uma maneira geral podem ser espontaneos ou não espontaneos. A não espontaneidade do processo de congelamento pode ser explicada por meio da equação de Gibbs, ou seja, se a entalpia é positiva e a variação da entropia é negativa resulta em uma equação da energia livre de Gibbs positiva ($\Delta G > 0$), assim confirma-se em um processo não espontâneo.

Observa-se nas Tabelas 13 e 14, respectivamente nas determinações da energia livre de Gibbs pelo Modelo de Fourier utilizando o 1º termo da série e pelo Modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte, que embora o processo não seja espontâneo ($\Delta G > 0$), ou seja, é necessário o gasto de energia para se fazer o congelamento das sementes, a energia livre de Gibbs diminuiu em função da diminuição das temperaturas estudadas.

Se a energia livre de Gibbs diminui em função da redução da temperatura, isso indica uma maior coesão molecular. Outrossim, também é possível relacionar o ΔG com o tempo de congelamento, assim, quanto menor for a energia de Gibbs, mais rapidamente a semente irá chegar na temperatura de congelamento especificada.

4.7 Criopreservação - Qualidade fisiológica das sementes

A finalidade do congelamento à baixas temperaturas é a preservação das sementes, diminuindo a sua atividade biológica e consequentemente aumentando o período de conservação. A qualidade fisiológica determina o desempenho e a produtividade da cultura através de parâmetros como a germinação e o vigor, assim avaliou-se a germinação e o vigor por um período de três meses para a semente de amendoim por questões técnicas e de 12 meses para as sementes de cunhã e sorgo, contudo de acordo com CAVALCANTI-MATA et al., (2012) as sementes quando ultrapassam esse período de três meses de armazenagem em balcões criogênicos sem alteração significativa de sua qualidade fisiológica, apresenta um indicativo de que elas podem ser criopreservadas por períodos de tempos indefinidos.

Nas Figuras de 31, 31 a 33 estão respectivamente as germinações das sementes de amendoim, cunhã e sorgo e nas Figuras 34, 35 e 36 encontram-se o vigor dessas mesmas sementes.

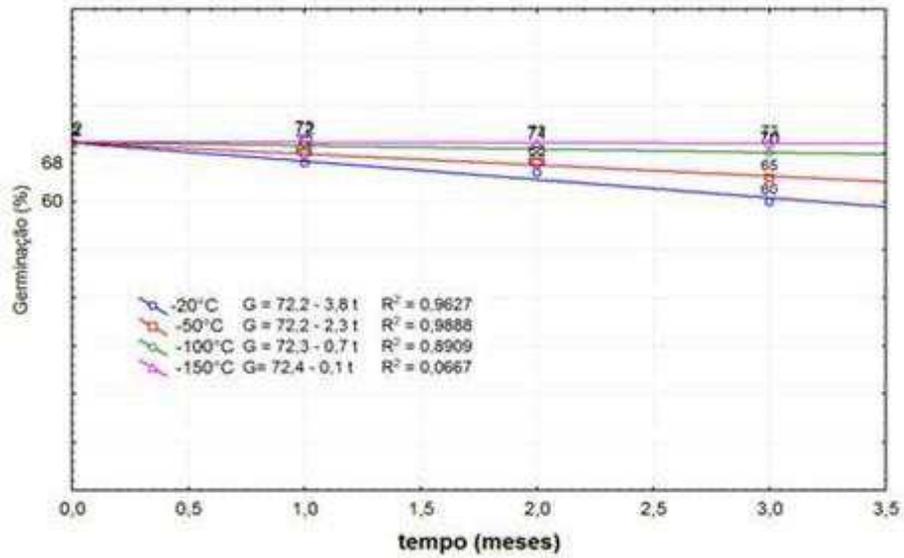


Figura 33 – Germinação das sementes de amendoim em função do tempo e da temperatura.

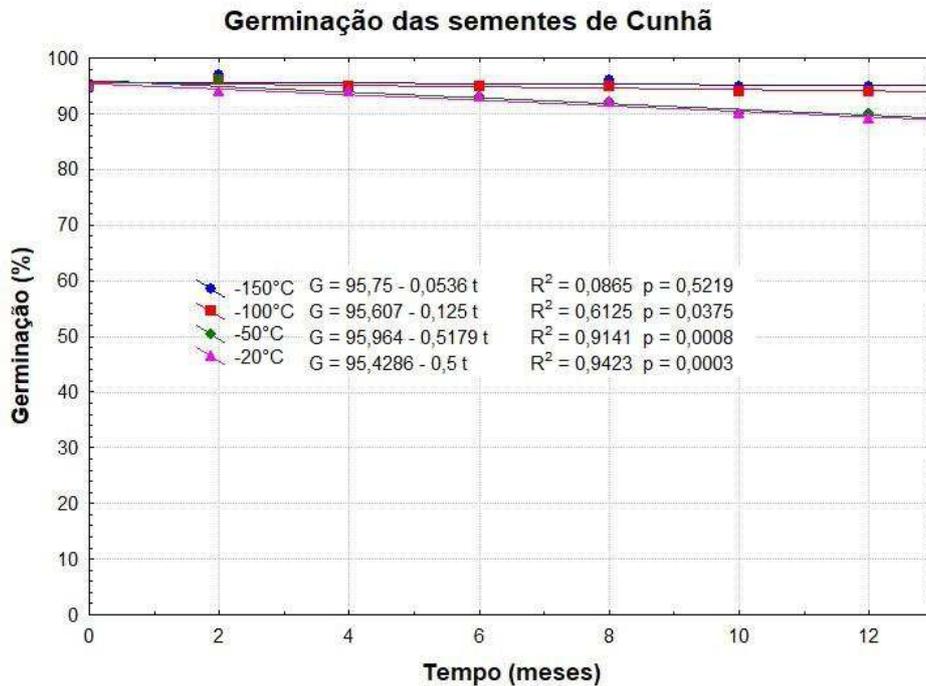


Figura 34 – Germinação da semente de cunhã por um período de 12 meses

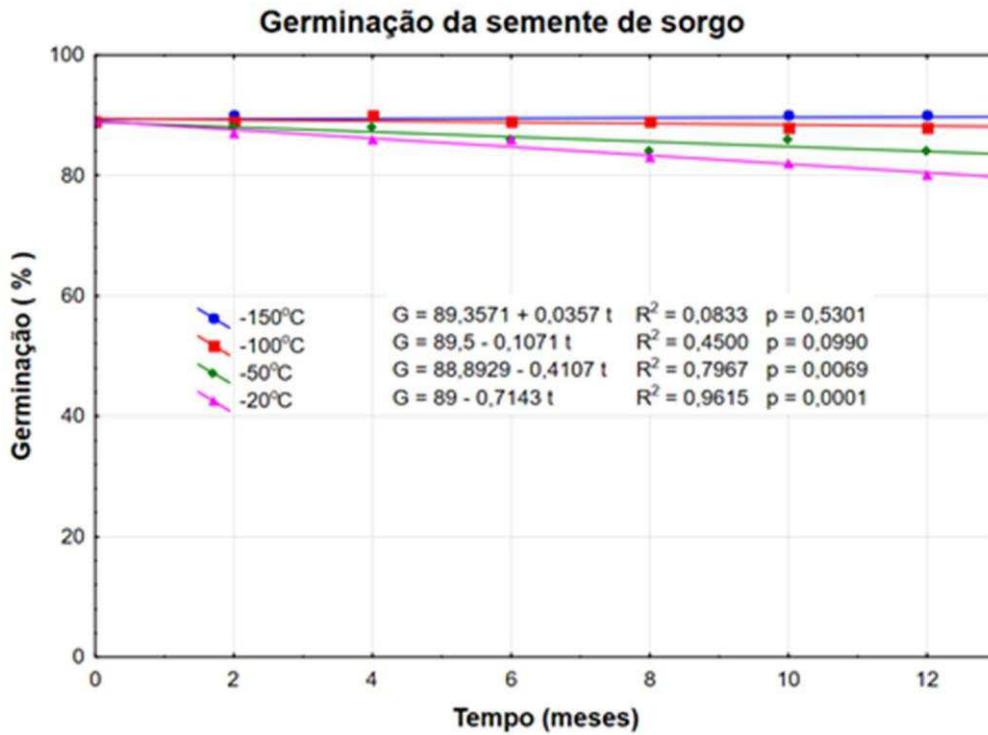


Figura 35 – Germinação da semente de sorgo por um período de 12 meses

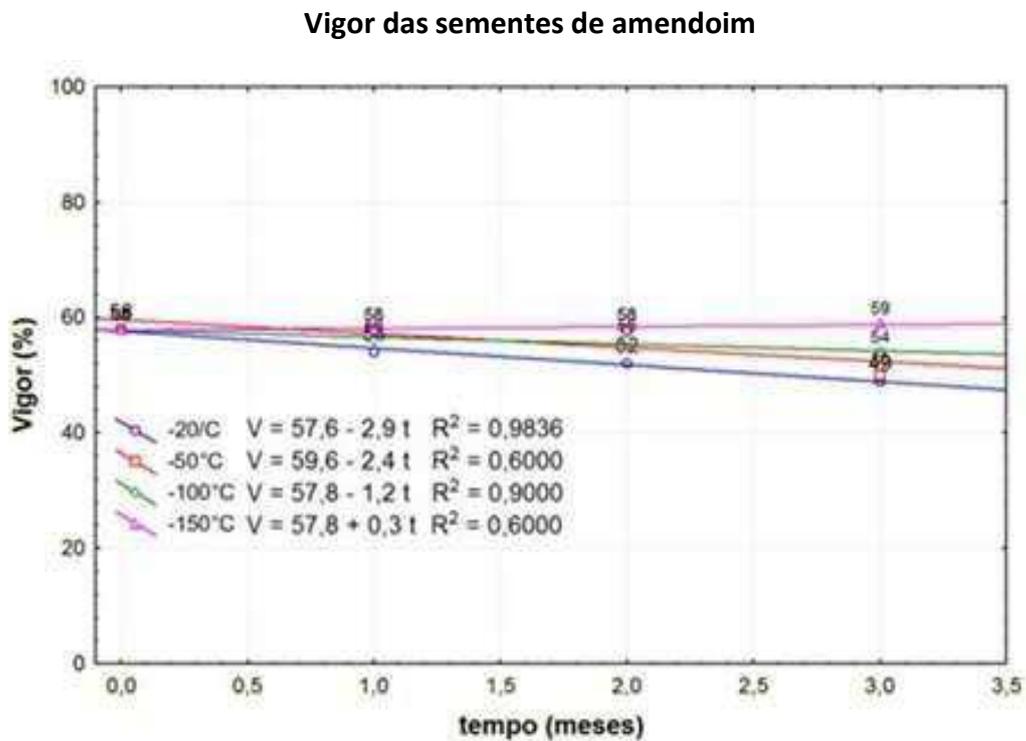


Figura 36 – Vigor das sementes de amendoim em função do tempo e da temperatura.

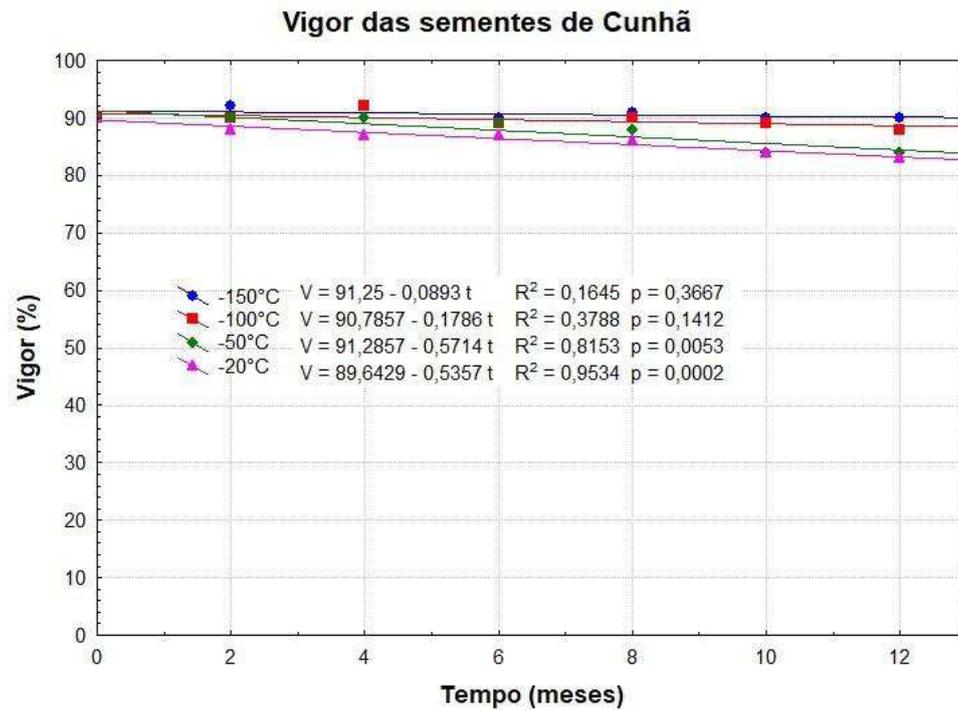


Figura 37 – Vigor da semente de cunhã por um período de 12 meses

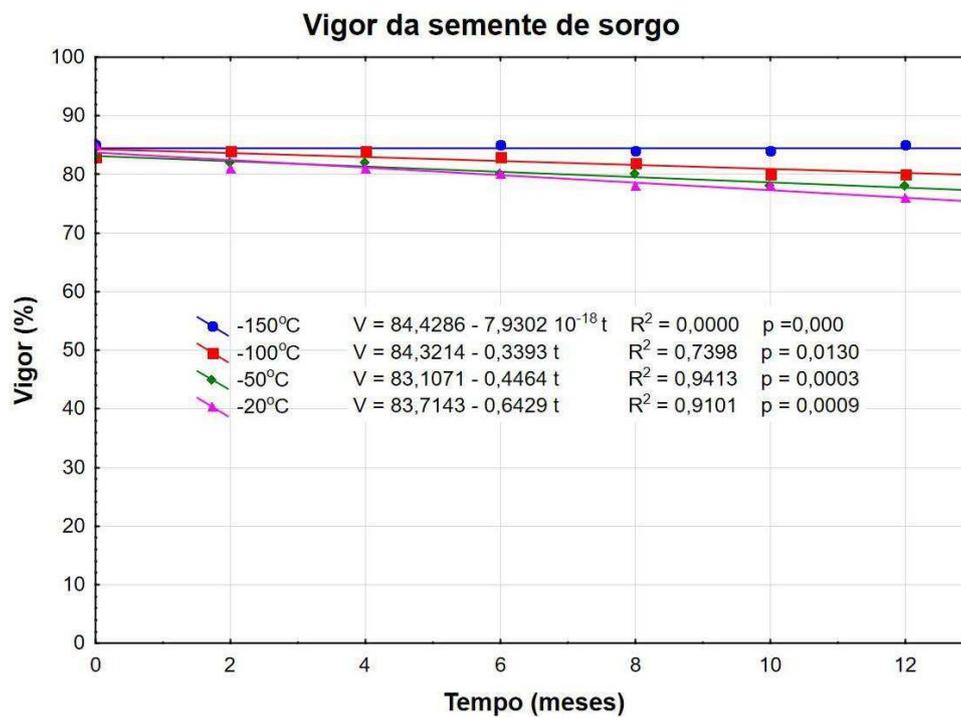


Figura 38 – Vigor da semente de sorgo por um período de 12 meses

Constata-se nessas figuras que a germinação e o vigor a -150°C são mantidos pelo período de três meses para as sementes de amendoim e por 12 meses para as sementes de cunhã e sorgo.

Luciano et al. (2019) trabalhando com feijão-fava também constataram que essas sementes não alteraram o seu comportamento fisiológico quando foram crioconservadas por 120 dias a -150°C , e relatam que estas também podem ser crioconservadas com um teor de água de 10% base úmida, por tempo indeterminado.

Nas Figuras 36, 37 e 38, que correspondem respectivamente, a germinação e o vigor das sementes de amendoim, cunhã e sorgo constata-se que para as temperaturas de -100°C praticamente não existe perda de germinação das sementes de cunhã pelo período de doze meses de conservação, contudo, nesse mesmo período, verifica-se uma pequena diminuição do vigor dessas sementes durante o período de criopreservação.

Nas temperaturas de -20°C e -50°C observam-se diminuições mais acentuadas tanto da germinação como do vigor das sementes de cunhã, após 12 meses de conservação. Portanto, pode-se dizer que as sementes de cunhã podem ser crioconservadas a temperatura de -100°C e de -150°C por longos períodos, uma vez que não ocorreu nenhuma alteração significativa na sua qualidade fisiológica dessas sementes pelo período de 12 meses.

Nas temperaturas de -50°C e -20°C verifica-se uma diminuição na germinação e no vigor das sementes de sorgo, após 12 meses de armazenamento. Contudo, no período de 12 meses observa-se que criopreservação da semente de sorgo a temperatura de -100°C praticamente não foi alterada, Figura 33, mas referente ao seu vigor, Figura 36, existe uma diminuição de 85% para 76% durante esse período estudado.

De acordo com Cavalcanti-Mata et al. (2012), quando não ocorre alteração da qualidade fisiológica das sementes por um período de tempo, só com trabalhos extensivos poderão ser constatados se existe uma degeneração genética da espécie e qual o tempo para uma queda de sua reprodução, podendo, em alguns casos, levar séculos para isso ocorra, e, em muitos casos, esse período ainda não foi definido, como é o exemplo de sementes de alho que já foram crioconservadas por 50 anos e não sofreram alteração significativa de sua qualidade fisiológica durante todo esse período.

5. CONCLUSÕES

Em resposta aos objetivos específicos traçados para este trabalho é possível inicialmente concluir que as características físicas das sementes de amendoim, cunhã e sorgo, são bem diferentes e influenciam o processo de congelamento.

A semente de amendoim tem em média um diâmetro maior, diâmetro intermediário e diâmetro menor de, respectivamente, 14,53mm, 8,08mm e 7,83mm e um volume de 485,89mm³ e raio equivalente (como se a semente fosse uma esfera) de 4,88mm. Para as sementes de Cunhã esses valores do diâmetros foram de 5,77mm, 4,14mm e 2,86mm para um volume de 35,76mm³ e raio equivalente de 2,09mm. As sementes de sorgo tem em média os valores 4,17mm para o diâmetro maior, de 3,18mm para o diâmetro intermediário e de 2,59mm para o diâmetro menor. O seu volume é de 16,9 mm³ e raio equivalente de 1,62 mm.

O desenvolvimento da plataforma experimental para aquisição dos dados de temperatura permitiu qualidade na captura dos dados, possibilitando uma coleta de dados mais realistas em tempo real, empregando-se uma metodologia onde praticamente se elimina o erro de leitura. Com este dispositivo foi possível programar a captura de dados em função do tempo, além de calibrar a plataforma de modo a diagnosticar os fenômenos físicos associados ao processo de congelamento das sementes.

De acordo com os resultados obtidos para as três sementes tem-se que o Modelo II proposto por Cavalcanti-Mata & Duarte é o que melhor representa o comportamento cinético dos tipos de congelamento das sementes, tendo em vista que o erro padrão (SE) é menor que os outros modelos, o erro médio relativo P(%) é inferior a 10%, na maioria das temperaturas, assim como o coeficiente de determinação (R²) é maior; mais só o Modelo de Fourier e o Modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte permitem determinar os parâmetros físicos e termodinâmicos do processo, sendo que o Modelo II de Cavalcanti-Mata & Duarte só determina a constante da cinética de congelamento.

A cinética de congelamento das sementes de amendoim, cunhã e sorgo utilizando-se os modelos matemáticos: Modelo de Fourier utilizando-se o primeiro termo da série, Modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte e Modelo II de Cavalcanti-Mata & Duarte, estabelecida meio de regressão não linear permitem determinar coeficientes, que estão correlacionados com o fenômeno físico como a difusividade térmica efetiva do processo, onde para a semente de amendoim o valor variou de 1,056 a 1,903 mm²/s em função da

variação de temperatura de -20°C para -150°C , para o Modelo de Fourier; e de 0,416 para 2,197 mm^2/s em função da variação de temperatura de -20°C para -150°C , para o Modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte.

Para a semente de cunhã a variação da difusividade térmica efetiva foi de 0,154 a 2,344 mm^2/s para o Modelo de Fourier e de 0,236 a 0,711 para o Modelo I de Cavalcanti-Mata; e para a semente de sorgo a difusividade térmica efetiva variou de 0,317 a 2,05 mm^2/s em função da variação de temperatura de -20°C para -150°C , para o Modelo de Fourier e de 0,210 para 4,165 mm^2/s para o Modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte.

A energia de ativação obtida no congelamento da semente de amendoim pelo Modelo de Fourier foi de 1,04 kJmol^{-1} e de 2,26 kJmol^{-1} pelo Modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte. A energia de ativação no processo de congelamento da semente de cunhã foi de 6,470 kJmol^{-1} para o Modelo de Fourier e de 3,984 kJmol^{-1} para o Modelo I de Cavalcanti-Mata e a energia de ativação da semente de sorgo foi de 7,673 kJ mol^{-1} para o Modelo de Fourier e de 6,941 kJmol^{-1} para o Modelo I de Cavalcanti-Mata & Duarte.

Os parâmetros termodinâmicos entalpia, e energia livre de Gibbs do fenômeno de congelamento da semente de amendoim aumenta com a diminuição da temperatura, tanto para o modelo de Fourier como para o Modelo I de Cavalcanti Mata & Duarte, e a entropia para esses modelos diminui com a diminuição de temperatura de 253 K para 123 K.

A entalpia do processo de congelamento da semente de amendoim varia de 6,7 a 1003,37 J mol^{-1} pelo Modelo de Fourier e de 158,388 a 1239,208 pelo Modelo I de Cavalcanti Mata & Duarte com a diminuição da temperatura de 253 K para 123 K. Para a semente de cunhã a entalpia varia de 4366,67 para 5447,49 J mol^{-1} com a diminuição das mesma temperaturas, para Modelo de Fourier e de 1880,93 para 2961,75 J mol^{-1} para o Modelo I de Cavalcanti Mata & Duarte. A semente de sorgo segue o mesmo comportamento das outras sementes onde a entalpia varia de 5570,2 para 6651,0 J mol^{-1} com a diminuição da temperatura para Modelo de Fourier e de 4838,42 para 5919,24 J mol^{-1} para o Modelo I de Cavalcanti Mata & Duarte.

A entropia do processo de congelamento da semente de amendoim aumenta de $-246,49$ a $-240,49 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ pelo Modelo de Fourier e de $-253,270$ a $-247,274 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ pelo Modelo I de Cavalcanti Mata & Duarte, com a diminuição da temperatura de 253 K para 123 K. A variação da entropia da semente de cunhã ocorre de $-289,04$ para $-283,04 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ com a diminuição das mesma temperaturas, para Modelo de Fourier; e de $-275,585$ para $-269,589 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ para o Modelo I de Cavalcanti Mata & Duarte. A semente de sorgo tem o mesmo comportamento onde a entalpia varia de $-292,12$ para

-286,12 $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ com a diminuição da temperatura para Modelo de Fourier e de -282,255 para -276,259 $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ para o Modelo I de Cavalcanti Mata & Duarte.

A energia livre de Gibbs diminui de 61,3 para 29,6 kJ mol^{-1} com a diminuição da temperatura de 253 para 123 K para a semente de amendoim utilizando-se o Modelo de Fourier e de 64,2 para 31,6 kJ mol^{-1} com o Modelo I de Cavalcanti Mata & Duarte. Para o congelamento das sementes do cunhã esta variação da energia livre de Gibbs se dá de 77,5 para 4,03 kJ mol^{-1} para o Modelo de Fourier e de 71,6 para 36,1 kJ mol^{-1} para o Modelo I de Cavalcanti Mata & Duarte. Na semente de sorgo, a energia livre de Gibbs diminui de 79,5 para 41,8 kJ mol^{-1} com a diminuição da temperatura de 253 para 123 K empregando-se o Modelo de Fourier e de 76,2 para 3,99 kJ mol^{-1} utilizando-se o Modelo I de Cavalcanti Mata & Duarte.

Com relação a qualidade fisiológica das sementes concluiu-se que as sementes não foram afetadas quando criopreservadas por 12 meses a uma temperatura de -150°C e o tempo armazenabilidade pode ser considerado como indeterminado.

5.1 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.

Como sugestões para futuras pesquisas, pode-se citar:

- ✓ Desenvolver uma plataforma experimental portátil e de baixo custo, com capacidade simultânea de até 6 microtermopares, com software embarcado, com faixa de medição de temperatura de -150°C a 200°C .
- ✓ Estudar a cinética de congelamento das sementes usando a técnica de elementos finitos considerando a geometria em 3D.
- ✓ Estudar o comportamento da temperatura em pontos distintos das sementes para analisar o comportamento da temperatura entre camadas, ou seja, colocar microtermopares em vários pontos dos grãos além da parte central;
- ✓ Utilizar os dados experimentais para ajustar o modelo numérico de simulação com elementos finitos;
- ✓ Estudar fenômenos da cristalização e congelamento da água livre para ajustar melhor ao modelo matemático, além de prever outras etapas do processo, ou seja, o resfriamento, congelamento e pós-congelamento.
- ✓ Estudar a influência do teor de água na cinética de congelamento.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABARGHANI, M. E., SHOBEIRI, S. M., & MEIBOUDI, H. Implementation of a rural cooperative management for achieve sustainable development for the first time in Iran. **Advances in Environmental Biology**, v. 7, n. 7, p. 1937-1941, 2013.

ANALOGICA. **Medidores de Temperatura com Sensor Termopar**. Disponível em: <http://www.analogica.com.br/arquivos/nt-008-medidores-temperatura-com-sensor-termopar.pdf>. Acesso em: 27 dez. 2019.

ANALÓGICA. Analógica Instrumentação e Controle. **Nota Técnica NT 011: Termistores**. Disponível em: <http://www.analogica.com.br/arquivos/nt-011-termistores.pdf>. Acesso em: 1 jan. 2020.

APPIAH-NKANSAH NB, LI J, ROONEY W, et al. A review of sweet sorghum as a viable renewable bioenergy crop and its techno-economic analysis. **Renew Energy**, v.143; p.1143:1121., 2019. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.05.06>

ARUMUGAM, M.; PANNEERSELVAM, R. In vitro propagation and antibacterial activity of *Clitoria ternatea* Linn. **Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine**, v.2, n.2, p. S870-S875, 2012.

ARAÚJO, W. D. et al. Propriedades físicas dos grãos de amendoim durante a secagem. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.18, n.3, p.279-286,2014.

BAHADURE, D.M, MARKER, S., UMAKANTH, A.V, RAMTEKE, P.W, PATIL, J.V e RANA, B.S Combining ability and heterosis on millable stalk and sugar concentration for bioethanol production across environments in sweet sorghum (*Sorghum bicolor* (L. Moench.). **Electronic Journal of Plant Breeding**, v.6, n.1, p.58-65, 2015.

BAÏRI, A.; LARAQI, N.; MARÍA, J. G. de. Determination of thermal diffusivity of foods using 1d fourier cylindrical solution. **Journal of Food Engineering**, v.78, n.2, p.669 – 675, 2007. ISSN 0260-8774. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877405007533>>.

BALBINO, L. C.; BARCELLOS, A. O.; STONE, L. F. (Ed.). **Marco Referencial: integração lavoura-pecuária-floresta**. Brasília, DF: Embrapa, 130 p.,2011a. 130 p.

BÁRBARA, E. P. S., SILVA, A. A., SOUZA, M. M. O. R., GURGEL, Z. E., MARCHI, M. N. G., & Bellintani, M. C. Germinação e criopreservação de sementes de cactos nativos da Bahia. *Gaia Scientia*, v.9, n.2, p.91–96,2015.

BARBOSA, G. N.; PASQUALETTO, A.; Aproveitamento do óleo residual de fritura na produção de biodiesel. **Departamento de Engenharia Ambiental). Universidade Católica de Góias, 2007.**

BECKER, B.; FRICKE, B. A. Heat transfer coefficients for force air cooling and freezing of selected foods. **International Journal of Refrigeration-revue Internationale. Du Froid - Int J Refrig**, v.27, p.540–551, 08 2004.

BRAGA, M. E. D.; CAVALCANTI MATA, M. E. R. M.; SILVA, M. Curvas de congelamento de frutos de cajá (*Spondias lutea* L.). **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. especial, n.1, p.55-62,2003.

CARVALHO, F. D. Indução de estruturas esféricas ou similares durante a cristalização da água por processos físicos ou químicos. **Ciência e Agrotecnologia, SciELO Brasil**, v.31, n.3, p.814–820,2007.

CAVALCANTI MATA, M. E. R. M. et al. Cinética de congelamento do feijão (*Phaseolus vulgaris* L.) a baixas temperaturas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.16, n.6, p.667–674, 2012.

CAVALCANTI MATA, M. E. R. M.; DUARTE, M. E. M. Teoria e modelos matemáticos para congelamento de sementes. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v.13, p. 256- 266, 2011.

CAVALCANTI-MATA M. E. R. M.; DUARTE, M. E. M. Teoria e modelos matemáticos para congelamento de sementes. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 13, p.256–266,1993.

CAVALCANTI-MATA, M. Crioconservação dos recursos fitogenéticos de espécies florestais, medicinais e de interesse econômico do semiárido do nordeste do Brasil. **Boletim de Pesquisa**, Campina Grande: UFCG, 180p.,2015.

CAVALCANTI-MATA, M. E., MORAIS, J. O. D., DUARTE, M. E., FARIAS, P. D. A., & QUEIROZ, A. J. D. M.; Cinética de congelamento do feijão (*Phaseolus Vulgaris* L.) a baixas temperaturas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental-Agriambi**, v.16, n.6, p.667-674,2012.

CAVALCANTI-MATA, M.; BRAGA, M. E. D.; SILVA, M. d. Curvas de congelamento de frutos de cajá (*Spondias lutea* L.) a temperaturas semi-criogênicas. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, Especial, n.1, p.55–62,2003.

CHEN, X., LIANG, Z., ZHANG, Z., ZHANG, L. (2020). Effects of Soil and Water Conservation Measures on Runoff and Sediment Yield in Red Soil Slope Farmland under Natural Rainfall. **Sustainability**, v. 12, n. 8, p. 3417, 2020

DAGNACHEW, M., MOGES, A., KEBEDE, A. and ABEBE, A. Effects of soil and water conservation measures on soil quality indicators: the case of the Geshy watershed, the Gojeb river watershed, Ethiopia. **Applied and Environmental Soil Science**, 2020.

DAR, R.A., DAR, E.A, KAUR, A., PHUTELA, U.G.; Sweet sorghum - A promising alternative for the production of biofuels. **Publications on Genewable and sustainable energy**, 82, p.4070-4090,2018.

DAMODARAN, SRINIVASAN; PARKIN, KIRK L. **Química de Alimentos de Fennema**. Artmed Editora, 1120p., 2018.

DEMIRBAS, A. Fontes de biocombustíveis, política de biocombustíveis, economia de biocombustíveis e projeções globais de biocombustíveis. **Conversão e gerenciamento de energia**, Elsevier, v.49, n.8, p.2106–2116,2008.

DHANASEKARAN, S. RAJESH, A., MATHIMANI, T., SAMUEL, S. M., SHANMUGANATHAN, R., BRINDHADEVI, K.; Efficacy of crude extracts of *Clitoria ternatea* for antibacterial activity against gram negative bacterium (*Proteus mirabilis*). **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v.21, p.101328.2019.

DOMICIANO,G.P.;ALVES,A.A.;LAVIOLA,B.G,CONCEIÇÃO,L.D.H.C.S.; Parâmetros genéticos e diversos em progênies de macaúba com base em características morfológicas e fisiológicas. **Ciência Rural**.v.45,p.1599-1605,2015; doi:10.1590/0103-8478cr20140909.

DURÃES, O. M.; MENEZES, C. B. de; RODRIGUES, J. A. S.; PARRELLA, R. A. da C.; SCHAFFERT, R. E.; TARDIN, F. D.; QUEIROZ, V. A. V.; RIOS, S. de A.; GARCIA, J. C.; COELHO, R. R. O mercado de sorgo para usos alimentares, biomassa energética e condicionadora de solos: Histórico, situação atual e perspectivas *Sorghum* spp., intensificação agropecuária, produtividade. **In: Embrapa Milho e Sorgo-Resumo em anais de congresso (ALICE)**. CONGRESSO NACIONAL DE MILHO E SORGO, 32. Lavras, Embrapa Associação Brasileira de Milho e Sorgo/Embrapa. **Anais...**Lavras, 2018.

EDL. **Relatório para políticos e tomadores de decisão: colher benefícios econômicos e ambientais do manejo sustentável da terra**. Economia da Iniciativa de Degradação da Terra, Bonn, 2015.

EMILIO, M. D. P. **Data Acquisition Systems: From Fundamentals to applied design**. New York, USA: Springer-Verlag, 2013

FARIA, C. V. N., PAIVA, R., de FREITAS, R. T., FIGUEIREDO, J. R. M., da SILVA, D. P. C., & dos REIS, M. V.; Criopreservação de sementes de *Physalis angulata* L., por meio da desidratação em sílica gel. **Plant Cell Culture & Micropropagation**, v. 12, n. 2, p. 27, 2017.

FEITOSA, R.M.; SILVA, R.C.; MELO, J.C.S.; DYALLA, A.; LINS, F.; PÊ, P.R.; Oliveira, S.N. Cinética de congelamento e difusividade térmica efetiva do feijão fava. **Revista Agropecuária Técnica, Areia-PB**, v.38, n.3, p.147-152,2017

FERRARI, E. A. P., COLOMBO, R. C., FARIA, R. T. D., & TAKANE, R. J.; Cryopreservation of seeds of *enholirium spectabile martius ex schultes f.* by the vitrification method. **Revista Ciência Agronômica**, v.47, p.172–177,2016.

FRANZLUEBBERS, A.J., STUEDEMANN, J.A., 2014. Crop and cattle production responses to tillage and cover crop management in an integrated crop-livestock system in the southeastern USA. 62–70**Eur. J. Agron.** 57,. <https://doi.org/10.1016/j.eja.2013.05>.

FU, Q.; CHUNFENG, C.; KANSCHA, Y.; LIU, YUPING.; ISHIZUKA, M.; TSUTSUMI, A.; Energy saving in a biodiesel production process based on self-heat recuperation technology. **Chemical Engineering Magazine**, v.278, n.2, p.556-562, ago./2015.

Disponível

em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1385894714014703>>. Acesso em: 24 set. 2019.

GOLDFARB, M., DUARTE, M. E. M., MATA, M., PIMENTEL, L. W., & SEVERINO, L. S. Cinética de congelamento criogênico de sementes de pinhão-manso (*Jatropha curcas* l.). Embrapa Algodão-Artigo em periódico indexado (ALICE), **Engenharia Ambiental**, v.7, n.1, p.195-203, jan./mar.2010.

GOMEZ, S. M. KALAMANI, A. Butterfly Pea (*Clitoria ternatea* L.): A Nutritive Multipurpose Forage Legume for the Tropics - An Overview. **Pakistan Journal of Nutrition, Paquistão**, v.2, n.6, p.374-379,2003.

GOULART, D. F., de ALMEIDA, R. P., RESENDE, K. C., da COSTA, F. A. M., BEZERRA, J. R. C.; O Desafio da estruturação da cadeia produtiva do amendoim no semiárido do Nordeste. **Organizações Rurais & Agroindustriais**, 19(1), 47-59. 2017.

HASSAS-ROUDSARI, M.; GOFF, H. D. Ice structuring proteins from plants: Mechanism of action and food application. **Food Research International**, v.46, n.1, p. 425–436,2012. ISSN 0963-9969.

HAYATI, D., RANJBAR, Z., & KARAMI, E. Measuring Agricultural Sustainability. **Sustainable Agriculture Reviews**, 5, 73–100.2010

INCROPERA, F. P. et al. **Fundamentals of heat and mass transfer**. Seventh. Nova Jersey, EUA: John Wiley and Sons, 2011.v.7.269p.

INSTRUMENTS. **National Instruments User Guide**. Disponível em: <http://www.ni.com/pdf/manuals/371303n.pdf>. Acesso em: 17 dez. 2019.

ISA. **População indígena no Brasil**.2016.

JIDEANI, V. A.; MPOTOKWANA, S. Modeling of water absorption of botswana bambara varieties using peleg's equation. **Journal of Food Engineering**, Elsevier, v.92, n.2, p.182–188, 2009.

KERMODE, A. R.; OISHI, M. Y.; BEWLEY, J. D. Regulatory roles for desiccation and abscisic acid in seed development: a comparison of the evidence from whole seeds and isolated embryos. **Seed moisture**, v. 14, p. 23-50, 1989.

- KRUGLIANSKAS, I.; PINSKY, V. **Gestão estratégica da sustentabilidade: experiências brasileiras**. [S.l.]: Elsevier Brasil, 2014. v.1.
- LEITE, J. C. A. **Cinética de resfriamento e caracterização física da manga (*Mangifera indica* L.) variedade Tommy Atkins**. Universidade Federal de Campina Grande, 2005.
- LEWINSOHN, T.M.; P.I. PRADO. **Biodiversidade Brasileira**. Síntese do estado atual do conhecimento. São Paulo.Contexto. 2002
- LUCIANO, K. M. D. F., CAVALCANTI-MATA, M. E. R. M.; FORTES, M.; DUARTE, M. E. Modeling of the kinetics of cryogenic freezing of lima bean seeds as a function of initial water content. **Engenharia Agrícola**, v.39, n.3, p. 331-340, 2019.
- MACEDO, E. C. Influencia da embalagem e do armazenamento na qualidade fisiologica sanitaria de sementes de algodão (*Gossypium hirstum* L.) e de arroz (*Oryza Sativa* L.) e efeito de herbicidas sobre os fungos associados. 1998. 86f. **Dissertação (mestrado)** - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Agricola, Campinas, SP. Disponível em: <<http://www.repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/257187>>. Acesso em: 10 de janeiro de 2019.
- MMA (Ministério do Meio Ambiente), 2004b. Mapa das Áreas Prioritárias para a Conservação, Utilização Sustentável e Repartição de Benefícios da Biodiversidade Brasileira. Disponível em: https://www.mma.gov.br/estruturas/chm/_arquivos/biodiversidade31.pdf. Acesso em 20 dez. 2019.
- MAPA. **Regras para análise de sementes**, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. [S.l.: s.n.], 2009.
- MARTINEZ, W. L. Computational statistics in matlab R . Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics, **Wiley Online Library**, v.3, n.1, p.69–74, 2011.
- MATHWORK. **Connect Arduino hardware to MATLAB**. 2018. <https://www.mathworks.com/help/supportpkg/arduinoio/ref/arduino.html>.
- MATHWORK. **User Guide Curve Fitting Toolbox**. 2018. <https://www.mathworks.com/help/pdffdoc/curvefit/curvefit.pdf>.

MELETTI, L. et al. Crioconservação de sementes de seis acessos de maracujazeiro. **Scientia Agraria**. Paranaensis, p.13–20, 2007.

MENDES, S. M.; Manejo de pragas na cultura do sorgo. Informe Agropecuário, Belo Horizonte, v. 35, n. 278, p. 73-81, 2014.

MOHSENIN, N. N. Thermal properties of food and agricultural materials. vol. 1, New York, USA: Gordon & Breach Science Publishers Inc., v.1, 1980.

MOHSENIN, N. N. **Physical properties of plant and animal materials**. [S.l.], 1986.

MOLINA, T. F., TILLMANN, M. Â. A., DODE, L. B., VIÉGAS, J. Crioconservação em sementes de cebola. **Revista Brasileira de Sementes**, SciELO Brasil, v. 28, n. 3, p. 72–81, 2006.

NUANPENG S, LAOPAIBOON L, SRINOPHAKUN P, et al. Ethanol production from sweet sorghum juice under very high gravity conditions: Batch, repeated-batch and scale up fermentation. **Electron J Biotechnol**, v.114, p.1-12, 2011. <https://doi.org/10.2225/vol14-issue1-fulltext-2>

OKE, B. O.; KAUL, R. N.; MITTAL, J. P. Physical and mechanical properties of sorghum (*Sorghum bicolor*) stalk harvested at various intervals after grain maturity. **Agricultural Wastes**, v.11, n.1, p.31-45,1984.

OLIVEIRA, G. H. H., ARAGÃO, D. M. S., de OLIVEIRA, A. P. L. R., SILVA, M. G., GUSMÃO, A. C. A. (2015). Modelagem e propriedades termodinâmicas na secagem de morangos/Modelling and thermodynamic properties of the drying of strawberries. **Brazilian Journal of Food Technology**, 18(4), 314.

OLIVEIRA, R. A. R. D. **Modelagem Computacional do problema de condução de calor**. 39p. Dissertação (Mestrado Profissional em Matemática) — Universidade Federal do Pará-UFPa, Belém, 2016.

OMEGA. **Guia Prático de Medição de Temperatura**. Norwalk, USA: Omega Engineering Inc, 2013.

PAGE, A. R.; LACEY, K. L. Economic impact assessment of Australian weed biological control. **CRC for Australian Weed Management**, 2006.

PANDEY, R., MISHRA, A., Antibacterial activities of crude extract of Aloe barbadensis to clinically isolated bacterial pathogens. **Appl. Biochem. Biotechnol.** 160, 1356–1361.2010.

PARTI, M. Selection of mathematical models for drying grain in thin-layers. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v.54, p.339–352,1993.

PFLUG, L.; BLAISDELL, J. **Methods of analysis of precooling** data. ASHRAE journal, v.5, n.11, p.33–40,1963.

PIFER, A.; AURANI, K. M. A teoria analítica do calor de Joseph Fourier: uma análise das bases conceituais e epistemológicas. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, Scielo, v. 37, p. 1603–1608, 03 2015. ISSN 1806-1117.

QUEIROGA, V. d. P.; DURÁN, J. M. Análise da qualidade fisiológica em sementes de girassol com e sem pericarpos. In: IN: CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA, 4; Embrapa Algodão-Artigo. **Anais (ALICE)**. [S.l.], 2010.

QUEIROGA, V. de P.; DURÁN, J. M.; **Amendoim orgânico: Tecnologia de produção para o Nordeste brasileiro**. Embrapa Agroindústria Tropical-Capítulo em livro técnico (INFOTECA-E), 2018.

RESNICK, R.; WALKER, J.; HALLIDAY, D.. **Fundamentos de Física - Gravitação, Ondas e Termodinâmica**. Editora LTC v.2, 2016. 324p.

ROBERTS, E. H. Prever a vida útil das sementes. **Ciência e Tecnologia de Sementes**, v. 1, p.499–514, 1973

RODRIGUES, G. B.; RESENDE, O.; OLIVEIRA, D. E. C.; SOUSA, K. A. Propriedades físicas das sementes de sorgo granífero em função do teor de água. **Revista Engenharia na Agricultura**, v.27, n.6, p.490-497, 2019.

ROMEIRO, A. R. **Economia ou economia política da sustentabilidade**. Economia do meio ambiente: teoria e prática. Rio de Janeiro: Editora Campus, p. 1–29, 2003.

SANTOS, R.F.; PLACIDO, H. F., GARCIA, E. B., CANTU, C., ALBRECHT, A. J. P., ALBRECHT, L. P., de AZEVEDO FRIGO, K. D. Sorgo sacarino na produção de agroenergia. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 4, n.1, 2015.

SANTOS, I. R. I.; SALOMÃO, A. N. Criopreservação de germoplasma vegetal. **Biotecnologia, Ciência & Desenvolvimento**, v. 20, p. 60-65, 2001.

SANTOS, K. C. Avaliação de espécies forrageiras disponíveis para ruminantes no semiárido. **Dissertação (Mestrado)**. Universidade Federal Rural de Pernambuco, Garanhuns, 2013.

SEDRA, A. S.; SMITH, K. C. **Microelectronic Circuits**. fifth. [S.l.]: Oxford University Press, 2004.

SEIDEL, Á. R. **Instrumentação Aplicada**. Santa Maria,SC: Universidade Federal de Santa Maria, 2016.

SHAHAB, N.;M. A., JEBELLI, M.;JAFARI, A. A. (2017). Cryopreservation of *Smirnovia iranica* (Sabeti) seeds and evaluation of cryopreserved seeds under laboratory, greenhouse and natural habitat conditions. **Journal of Rangeland Science**, IA University, Borujerd Branch, v. 7, n. 2, p. 122–137, 2017

SHARIFIFAR, A.; NAZARI, M.; ASGHARI, H. R. Effect of ultrasonic waves on seed germination of *Atriplex lentiformis*, *Cuminum cyminum*, and *Zygophyllum eurypterum*. **Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants**, Elsevier, v.2, n.3, p.102–104, 2017.

SHASHIKUMAR, G.; PANDEY, M.; RATHINAKUMARI, A. C. Physical and Engineering Properties of Sorghum Grain Towards Development of Spawn Spreading Machine for Oyster Mushroom (*Pleurotus Florida*) Cultivation. **The Andhra Agric. Journal**. v. 65, (spl), p.175-178,2018.

SILVA, M. F. **Efetividade da inoculação com *Bradyrhizobium spp.* em amendoim cultivado em solo da Zona da Mata de Pernambuco**. 2007. Tese de Doutorado. Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE), Recife, 56p.

STOFFEL, J. A.; COLOGNESE, S. A. O desenvolvimento sustentável sob a ótica da sustentabilidade multidimensional. **Revista da FAE**, v.18, n.2, p.18–37, 2015

THOMAZINI, A.; MARTINS, L. D. Qualidade física e fisiológica de sementes de girassol (*Helianthus annuus* L.) cultivar 'mg2' em condições de casa de vegetação e laboratório. **Enciclopédia Biosfera**, v.7, n.12, p.1–9,2011.

THOMAZINI, D. **Sensores industriais: fundamentos e aplicações**. [S.l.]: Saraiva Educação SA, 2005.

TRESENA, N. D. L., MATA, M. E. M. R. C., DUARTE, M. E. M., MORAES, A. D., DIAS, V. S. Qualidade fisiológica da semente de ipê rosa (*Tabebuia heptaphylla* (vellozo) toledo) submetidas à criopreservação. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, v. 11, n. 1, p. 87–92, 2009.

USDA. Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USD). <http://agenciabrasil.ebc.com.br/economia/noticia/producao-e-exportacao-de-milho-devem-crescer-na-safra-20182019..>

VANDOREN, A. H. **Data acquisition systems**. New York, USA: Reston Pub. Co (1982), 1992.

VAN WILGEN, B.W, RAGHU, S., SHEPPARD, A.W., SCHAFFNER, U. Quantify the social and economic benefits of biological control of invasive exotic plants in natural ecosystems. 2020. *Current Opinion in Insect Science*. doi: 10.1016 / j.cois.2019.12.004

VAN WILGEN, BW; DE LANGE, WILLEM, J. Os custos e benefícios do controle biológico de plantas exóticas invasoras na África do Sul. *Entomologia Africana* , v. 19, n. 2, p. 504-514, 2011.

VEIGA, R. F. A.; CORADIN, L.; FERNANDO, A. **Levantamento preliminar das coleções e bags conservados in situ**, on. 2012.

WANG, L., JIAO, S., JIANG, Y., YAN, H., SU, D., SUN, G., SUN, L.; Genetic diversity in parent lines of sweet sorghum based on agronomical traits and SSR markers. **Field Crops Research**, v.149, p.11-19, 2013.

WETZEL, M.; REIS, R.; RAMOS, K. **Metodologia para criopreservação de sementes de espécies florestais nativas**. Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia-Circular Técnica (INFOTECA-E), Brasília: Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia, 2003.

ZOUBI, O. M. A.; NORMAH, M.; Desiccation sensitivity and cryopreservation of excised embryonic axes of *Citrus suhuiensis* cv. Limau madu, Citrumelo [*Citrus Paradisi* Macf.× *Poncirus trifoliata* (L.) raf.] and *Fortunella Polyandra*. **CryoLetters**, v.33, n.3, p.240–250, 2012.

Referências Bibliográficas

APÊNDICE A

Tabela A1 – Dados experimentais da semente de amendoim

amendoim	r_{maior}	r_{inter}	r_{menor}	volume	raio _{equivalente}	Me _{real}	Me _{aparente}
1	14,47	9,03	8,89	608,22	5,26	756,31	461,35
2	14,36	8,45	7,96	505,74	4,94	909,57	554,83
3	14,17	8,05	7,9	471,84	4,83	974,91	594,70
4	15,59	9,12	8,98	668,52	5,42	688,08	419,73
5	15,08	7,96	7,7	483,95	4,87	950,50	579,81
6	14,95	9,01	8,73	615,72	5,28	747,10	455,73
7	15,17	8,07	7,69	492,93	4,90	933,20	569,25
8	15,03	8,83	7,31	507,97	4,95	905,57	552,40
9	14,97	8,32	7,69	501,50	4,93	917,25	559,52
10	14,16	8,068	7,9	472,56	4,83	973,42	593,79
11	14,87	7,73	7,77	467,64	4,82	983,66	600,03
12	14,83	8,02	7,65	476,41	4,85	965,56	588,99
13	14,75	7,73	7,66	457,30	4,78	1005,91	613,60
14	14,92	7,71	7,68	462,58	4,80	994,43	606,60
15	14,77	7,98	7,55	465,94	4,81	987,25	602,22
16	14,82	8,01	7,71	479,22	4,85	959,89	585,54
17	14,87	7,79	7,69	466,42	4,81	986,24	601,61
18	14,72	7,88	7,63	463,40	4,80	992,66	605,52
19	14,81	7,91	7,69	471,69	4,83	975,21	594,88
20	14,88	7,81	7,63	464,28	4,80	990,79	604,38
21	14,63	7,77	7,68	457,12	4,78	1006,31	613,85
22	13,82	7,55	7,41	404,83	4,59	1136,28	693,13
23	12,81	7,89	7,31	386,85	4,52	1189,09	725,34
24	14,92	7,98	7,51	468,18	4,82	982,53	599,34
25	14,87	7,72	7,77	467,03	4,81	984,94	600,81
26	14,83	7,86	7,65	466,90	4,81	985,22	600,98
27	14,75	7,69	7,66	454,93	4,77	1011,14	616,80
28	14,92	7,89	7,68	473,38	4,83	971,74	592,76
29	14,82	8,13	7,55	476,31	4,84	965,77	589,12
30	15,69	8,88	8,48	618,63	5,29	743,58	453,58
31	14,83	8,04	7,65	477,59	4,85	963,16	587,53
32	14,75	7,87	7,66	465,58	4,81	988,01	602,69
33	14,75	7,76	7,66	459,07	4,79	1002,02	611,23
34	14,92	7,85	7,68	470,98	4,83	976,69	595,78
35	14,82	7,13	7,68	424,91	4,66	1082,58	660,37
36	15,05	8,08	7,77	494,73	4,91	929,80	567,18
37	15,03	7,75	7,69	469,01	4,82	980,78	598,28
38	15,75	7,99	7,62	502,09	4,93	916,17	558,86
39	14,88	7,72	6,88	413,82	4,62	1111,60	678,08
40	14,71	7,92	6,81	415,42	4,63	1107,32	675,47
41	14,97	7,73	6,88	416,86	4,63	1103,49	673,13
42	15,12	9,83	9,74	757,99	5,66	606,87	370,19
43	14,93	8,02	7,55	473,35	4,83	971,80	592,80

44	14,91	7,76	7,52	455,57	4,77	1009,72	615,93
45	13,08	7,91	7,71	417,67	4,64	1101,34	671,81
46	15,71	9,22	9,14	693,19	5,49	663,60	404,79
47	12,79	7,89	7,8	412,14	4,62	1116,13	680,84
48	13,37	8,08	7,94	449,12	4,75	1024,22	624,78
49	15,13	7,53	7,55	450,38	4,76	1021,36	623,03
50	14,75	7,97	7,96	489,96	4,89	938,85	572,70
51	12,51	7,73	7,52	380,76	4,50	1208,10	736,94
52	14,53	7,89	7,75	465,20	4,81	988,81	603,18
53	15,09	7,71	7,8	475,16	4,84	968,10	590,54
54	15,06	7,89	7,67	477,20	4,85	963,96	588,02
55	13,86	8,14	7,53	444,82	4,74	1034,13	630,82
56	14,69	8,12	7,62	475,92	4,84	966,55	589,60
57	12,58	6,91	7,68	349,56	4,37	1315,95	802,73
58	15,86	9,64	9,72	778,12	5,71	591,17	360,61
59	14,97	7,75	6,13	372,38	4,46	1235,31	753,54
60	15,16	8,83	7,51	526,38	5,01	873,89	533,07
61	12,54	8,07	7,8	413,30	4,62	1112,99	678,93
62	14,72	7,76	7,64	456,94	4,78	1006,69	614,08
63	12,53	7,96	7,76	405,25	4,59	1135,10	692,41
64	12,98	7,74	7,85	412,94	4,62	1113,97	679,52
65	14,91	6,99	7,13	389,08	4,53	1182,26	721,18
66	13,15	7,67	8,08	426,71	4,67	1078,02	657,59
67	14,85	7,98	7,69	477,15	4,85	964,06	588,07
68	14,98	8,39	8,09	532,38	5,03	864,04	527,07
69	13,98	7,85	7,89	453,37	4,77	1014,62	618,92
70	13,47	7,75	7,98	436,19	4,70	1054,60	643,30
71	12,58	6,66	6,85	300,50	4,16	1530,78	933,78
72	12,81	7,86	7,72	406,99	4,60	1130,24	689,44
73	16,01	8,13	7,98	543,86	5,06	845,81	515,94
74	15,93	9,13	8,75	666,34	5,42	690,34	421,11
75	12,82	7,78	7,53	393,24	4,54	1169,76	713,55
76	13,06	7,99	7,63	416,88	4,63	1103,43	673,09
77	16,12	9,27	9,09	711,23	5,54	646,77	394,53
78	13,72	7,9	7,7	436,99	4,71	1052,66	642,12
79	12,98	8,46	7,76	446,18	4,74	1030,98	628,90
80	15,89	7,87	7,79	510,08	4,96	901,82	550,11
81	13,11	7,71	6,16	326,01	4,27	1410,98	860,70
82	13,87	7,79	6,89	389,79	4,53	1180,12	719,87
83	14,61	9,49	8,96	650,47	5,37	707,19	431,38
84	15,81	9,25	8,72	667,71	5,42	688,92	420,24
85	13,49	6,89	7,97	387,87	4,52	1185,96	723,43
86	15,7	9,02	8,83	654,74	5,39	702,57	428,57
87	14,53	7,88	7,56	453,22	4,77	1014,95	619,12
88	15,3	9,18	9,91	728,80	5,58	631,18	385,02
89	14,77	7,86	7,65	465,01	4,81	989,22	603,43

Apêndice A

90	15,81	9,25	9,06	693,75	5,49	663,07	404,47
91	13,89	7,98	7,89	457,91	4,78	1004,56	612,78
92	13,12	7,73	7,78	413,14	4,62	1113,44	679,20
93	15,58	9,27	9,16	692,70	5,49	664,07	405,08
94	15,59	8,72	8,65	615,71	5,28	747,10	455,73
95	15,69	7,72	7,55	478,84	4,85	960,66	586,00
96	14,96	7,13	7,38	412,17	4,62	1116,04	680,79
97	14,8	7,76	7,58	455,82	4,77	1009,17	615,60
98	13,54	8,86	8,76	550,25	5,08	835,99	509,95
99	13,87	8,06	7,99	467,69	4,82	983,56	599,97
100	13,84	7,76	6,39	359,33	4,41	1280,15	780,89
Media	14,53	8,08	7,83	485,89	4,86	978,53	596,91
DP	0,94	0,60	0,66	95,46	0,30	169,46	103,37

Tabela A2 – Dados experimentais da semente de cunhã

cunhã	r_{maior}	r_{intermediário}	r_{menor}	volume	Raio_{equivalente}	Me_{real}	Me_{aparente}
1	5,41	4,31	3,17	38,70	2,10	1240,25	453,79
2	5,48	4,01	3,07	35,32	2,04	1358,87	545,74
3	5,86	4,2	2,98	38,40	2,09	1249,91	584,95
4	5,22	3,86	3,07	32,39	1,98	1481,99	412,85
5	5,45	4,38	3,23	40,37	2,13	1188,96	570,30
6	6,28	3,81	3,05	38,21	2,09	1256,20	448,26
7	5,46	4,31	3,18	39,18	2,11	1225,02	559,92
8	6,15	4,35	2,9	40,62	2,13	1181,62	543,34
9	5,75	4,09	2,96	36,45	2,06	1316,92	550,35
10	6,14	4,31	2,89	40,04	2,12	1198,67	584,05
11	5,47	4,02	3,08	35,46	2,04	1353,56	590,20
12	5,78	4,13	2,99	37,37	2,07	1284,38	579,34
13	5,89	4,33	2,81	37,52	2,08	1279,18	603,54
14	5,86	4,26	2,61	34,12	2,01	1407,00	596,66
15	5,56	4,32	1,99	25,03	1,81	1917,92	592,35
16	6,41	3,81	2,94	37,59	2,08	1276,77	575,94
17	5,76	4,11	2,98	36,94	2,07	1299,45	591,75
18	5,52	4,19	2,86	34,64	2,02	1385,87	595,59
19	5,86	4,2	2,99	38,53	2,10	1245,73	585,13
20	6,04	3,96	2,72	34,06	2,01	1409,10	594,47
21	5,29	4,21	2,91	33,93	2,01	1414,53	603,79
22	5,59	3,65	2,72	29,06	1,91	1651,84	681,77
23	5,54	4,29	2,01	25,01	1,81	1919,02	713,45
24	5,51	4,18	2,85	34,37	2,02	1396,59	589,52
25	5,58	3,62	2,71	28,66	1,90	1674,67	590,96
26	5,31	4,22	2,93	34,38	2,02	1396,26	591,13
27	5,61	3,66	2,73	29,35	1,91	1635,44	606,68
28	5,94	4,11	2,45	31,32	1,96	1532,67	583,05
29	6,13	4,35	2,39	33,37	2,00	1438,45	579,46
30	6,25	4,37	2,82	40,33	2,13	1190,23	446,15
31	5,3	3,82	3,05	32,33	1,98	1484,58	577,90
32	5,93	4,28	2,93	38,94	2,10	1232,75	592,81
33	5,06	3,66	3	29,09	1,91	1650,02	601,21
34	5,86	4,4	4,33	58,46	2,41	821,11	586,02
35	6,28	3,81	3,05	38,21	2,09	1256,20	649,55
36	5,17	3,6	3,3	32,16	1,97	1492,57	557,88
37	6,09	4,22	2,76	37,14	2,07	1292,42	588,47
38	5,45	4,2	2,93	35,12	2,03	1366,87	549,70
39	6,28	4,21	2,46	34,05	2,01	1409,50	666,96
40	6,12	4,32	2,37	32,81	1,99	1463,05	664,39
41	6,29	4,23	2,47	34,41	2,02	1394,93	662,09
42	6,26	4,38	2,82	40,49	2,13	1185,62	364,12
43	5,92	4,27	2,93	38,78	2,10	1237,73	583,08

44	6,12	4,23	2,78	37,68	2,08	1273,81	605,83
45	5,48	4,02	3,08	35,53	2,04	1351,09	660,80
46	5,46	4,39	3,25	40,79	2,14	1176,80	398,16
47	5,91	4,35	2,83	38,09	2,09	1260,02	669,68
48	5,28	4,9	2,88	39,01	2,10	1230,32	614,53
49	5,46	4,23	2,94	35,55	2,04	1350,09	612,81
50	5,62	3,66	2,74	29,51	1,92	1626,57	563,31
51	5,67	4,33	3,15	40,49	2,13	1185,39	724,86
52	5,27	3,98	3,86	42,39	2,16	1132,30	593,29
53	5,41	4,22	2,96	35,38	2,04	1356,56	580,86
54	5,66	4,19	2,63	32,66	1,98	1469,79	578,38
55	5,58	4,21	2,83	34,81	2,03	1378,92	620,48
56	5,46	4,24	2,79	33,82	2,01	1419,32	579,93
57	6,1	4,19	2,87	38,41	2,09	1249,73	789,57
58	6,23	4,23	3,12	43,05	2,17	1114,96	354,70
59	5,62	3,9	2,75	31,56	1,96	1520,93	741,18
60	5,2	4,15	2,69	30,40	1,94	1579,20	524,34
61	5,61	3,64	2,72	29,08	1,91	1650,47	667,80
62	5,42	4,23	2,97	35,65	2,04	1346,31	604,01
63	6,21	4,24	3,13	43,15	2,18	1112,35	681,06
64	5,63	3,81	2,75	30,89	1,95	1554,09	668,38
65	5,59	4,2	2,84	34,91	2,03	1374,87	709,36
66	5,65	4,01	2,76	32,74	1,98	1466,02	646,81
67	5,89	4,45	3,19	43,78	2,19	1096,42	578,43
68	5,36	4,06	2,26	25,75	1,83	1863,98	518,43
69	5,81	3,92	2,85	33,99	2,01	1412,32	608,77
70	6,19	4,16	2,37	31,95	1,97	1502,14	632,76
71	5,68	4,07	3,11	37,64	2,08	1275,08	918,47
72	5,77	4,41	2,72	36,24	2,05	1324,52	678,14
73	5,82	3,98	2,96	35,90	2,05	1337,04	507,49
74	5,69	4,25	2,28	28,87	1,90	1662,67	414,20
75	5,94	4,34	2,98	40,22	2,13	1193,30	701,85
76	5,75	4,03	3,06	37,13	2,07	1292,85	662,06
77	5,86	4,06	2,48	30,89	1,95	1553,70	388,06
78	6,41	4,16	2,96	41,33	2,14	1161,44	631,59
79	5,81	3,91	2,83	33,66	2,00	1425,94	618,59
80	6,41	4,12	2,93	40,52	2,13	1184,73	541,09
81	5,35	4,06	2,24	25,48	1,83	1884,14	846,59
82	5,79	3,88	2,83	33,29	2,00	1441,93	708,07
83	5,76	4,39	2,71	35,88	2,05	1337,78	424,31
84	5,73	4,01	3,05	36,69	2,06	1308,11	413,35
85	6,11	4,24	2,78	37,71	2,08	1272,89	711,57
86	6,28	4,21	2,45	33,92	2,01	1415,25	421,54
87	6,13	4,23	2,79	37,88	2,08	1267,17	608,97
88	5,61	3,65	2,73	29,27	1,91	1639,92	378,71
89	5,58	4,22	2,86	35,26	2,03	1361,22	593,53

Apêndice A

90	5,42	4,23	2,98	35,77	2,04	1341,79	397,84
91	5,59	4,25	2,84	35,33	2,04	1358,70	602,74
92	5,36	4,06	2,27	25,87	1,83	1855,77	668,06
93	5,72	4,38	2,85	37,39	2,07	1283,89	398,44
94	6,09	4,59	3,12	45,67	2,22	1051,13	448,26
95	6,39	4,1	3,25	44,58	2,20	1076,65	576,40
96	6,28	3,8	3,06	38,24	2,09	1255,38	669,63
97	5,76	4,12	2,99	37,15	2,07	1291,96	605,50
98	5,86	4,23	2,98	38,68	2,10	1241,04	501,59
99	5,88	4,32	2,79	37,11	2,07	1293,53	590,13
100	5,89	4,36	2,84	38,19	2,09	1256,96	768,09
MÉDIA	5,77	4,14	2,86	35,76	2,04	1367,96	587,12
DP	0,33	0,23	0,32	4,94	0,09	192,58	101,67

Tabela A3 – Dados experimentais da semente de sorgo

Sorgo	r maior	r intermediário	r menor	Volume	Raio equivalente	Me real	Me aparente
1	4,17	3,18	2,58	17,91	1,62	1339,77	777,06
2	4,18	3,21	2,63	18,48	1,64	1298,90	753,36
3	4,19	3,17	2,66	18,50	1,64	1297,35	752,46
4	3,99	3,63	2,145	16,27	1,57	1475,38	855,72
5	4,03	3,27	2,32	16,01	1,56	1499,24	869,56
6	4,14	3,49	2,39	18,08	1,63	1327,36	769,87
7	4,15	3,23	2,38	16,70	1,59	1436,76	833,32
8	4,18	3,95	2,18	18,85	1,65	1273,45	738,60
9	3,98	3,29	2,18	14,95	1,53	1605,74	931,33
10	4,08	3,49	3,45	25,72	1,83	933,05	541,17
11	3,99	3,29	1,99	13,68	1,48	1754,65	1017,70
12	4,23	3,39	1,8	13,51	1,48	1775,82	1029,98
13	4,16	3,57	2,21	17,19	1,60	1396,55	810,00
14	4,61	4,08	2,35	23,14	1,77	1037,01	601,47
15	4,42	3,35	2,27	17,60	1,61	1363,70	790,95
16	4,24	3,62	2,14	17,20	1,60	1395,48	809,38
17	4,39	3,36	1,92	14,83	1,52	1618,48	938,72
18	3,99	3,63	2,145	16,27	1,57	1475,38	855,72
19	3,89	3,63	1,95	14,42	1,51	1664,64	965,49
20	3,7	3,5	2,33	15,80	1,56	1519,10	881,08
21	3,67	3,13	2,01	12,09	1,42	1985,20	1151,42
22	4,23	3,25	2,43	17,49	1,61	1372,09	795,81
23	3,65	3,19	2,18	13,29	1,47	1805,81	1047,37
24	4,55	3,52	2,13	17,86	1,62	1343,62	779,30
25	4,39	3,76	2,23	19,27	1,66	1245,24	722,24
26	4,28	3,61	2,25	18,20	1,63	1318,49	764,73
27	4,19	3,71	2,12	17,26	1,60	1390,87	806,71
28	4,48	3,46	2,23	18,10	1,63	1326,03	769,10
29	4,09	3,47	2,18	16,20	1,57	1481,50	859,27
30	4,37	3,59	2,159	17,73	1,62	1353,27	784,89
31	4,29	3,02	2,01	13,64	1,48	1760,16	1020,89
32	4,18	3,24	2,369	16,80	1,59	1428,65	828,62
33	4,09	3,57	2,12	16,21	1,57	1480,76	858,84
34	4,28	3,39	2,25	17,09	1,60	1404,06	814,35
35	3,61	3,19	1,99	12,00	1,42	2000,14	1160,08
36	4,36	3,69	2,36	19,88	1,68	1207,22	700,19
37	3,89	3,63	1,96	14,49	1,51	1656,15	960,57
38	3,88	3,65	2,01	14,90	1,53	1610,24	933,94
39	4,29	3,62	2,27	18,46	1,64	1300,23	754,13
40	4,38	3,57	2,18	17,85	1,62	1344,66	779,90
41	4,11	3,56	2,09	16,01	1,56	1498,90	869,36
42	4,41	3,81	2,25	19,79	1,68	1212,45	703,22
43	4,37	3,71	2,37	20,12	1,69	1192,91	691,89

Apêndice A

44	4,18	3,18	2,59	18,03	1,63	1331,40	772,21
45	4,26	3,41	1,99	15,14	1,53	1585,60	919,65
46	3,72	3,52	2,29	15,70	1,55	1528,59	886,58
47	4,59	4,01	2,38	22,94	1,76	1046,35	606,88
48	3,98	3,65	2,16	16,43	1,58	1460,77	847,25
49	4,21	3,29	2,42	17,55	1,61	1367,47	793,13
50	4,31	3,72	2,14	17,97	1,62	1335,91	774,83
51	3,89	3,41	2,27	15,77	1,56	1522,24	882,90
52	3,68	3,61	2,07	14,40	1,51	1666,81	966,75
53	4,11	3,51	2,28	17,22	1,60	1393,57	808,27
54	4,21	3,39	2,26	16,89	1,59	1421,09	824,23
55	3,97	3,67	2,31	17,62	1,61	1361,89	789,90
56	4,21	3,17	2,65	18,52	1,64	1296,06	751,71
57	3,98	3,31	2,19	15,11	1,53	1588,75	921,48
58	4,61	4,11	2,37	23,51	1,78	1020,75	592,04
59	4,62	4,12	2,39	23,82	1,78	1007,57	584,39
60	3,87	3,49	2,28	16,12	1,57	1488,47	863,31
61	3,88	3,52	2,29	16,38	1,58	1465,55	850,02
62	4,53	3,47	1,9	15,64	1,55	1534,72	890,14
63	4,27	2,64	2,1	12,40	1,44	1936,25	1123,02
64	3,93	3,37	2,03	14,08	1,50	1704,88	988,83
65	4,07	3,41	2,51	18,24	1,63	1315,80	763,16
66	3,95	3,13	1,96	12,69	1,45	1891,53	1097,09
67	3,63	3,22	2,07	12,67	1,45	1894,43	1098,77
68	4,08	3,39	1,96	14,19	1,50	1690,81	980,67
69	4,39	4,36	2,18	21,85	1,73	1098,51	637,14
70	3,62	3,14	1,95	11,61	1,40	2067,94	1199,41
71	3,44	3,24	2,25	13,13	1,46	1827,79	1060,12
72	4,19	3,16	3,07	21,28	1,72	1127,64	654,03
73	3,64	3,31	1,81	11,42	1,40	2101,86	1219,08
74	4,22	3,18	2,67	18,76	1,65	1279,27	741,97
75	3,96	3,66	2,32	17,61	1,61	1363,16	790,63
76	3,87	3,53	2,31	16,52	1,58	1452,49	842,45
77	4,12	3,58	2,01	15,52	1,55	1546,09	896,73
78	4,09	3,42	2,53	18,53	1,64	1295,21	751,22
79	4,42	3,81	2,27	20,02	1,68	1199,05	695,45
80	4,38	4,35	2,19	21,85	1,73	1098,51	637,14
81	4,27	3,61	2,28	18,40	1,64	1304,19	756,43
82	3,45	3,23	2,38	13,89	1,49	1728,28	1002,40
83	4,19	3,24	2,25	15,99	1,56	1500,62	870,36
84	4,22	3,26	2,44	17,58	1,61	1365,50	791,99
85	4,29	3,63	2,27	18,51	1,64	1296,65	752,06
86	4,58	4,01	2,39	22,98	1,76	1044,25	605,66
87	3,98	3,63	2,14	16,19	1,57	1482,55	859,88
88	3,46	3,22	2,39	13,94	1,49	1721,40	998,41
89	4,18	3,24	2,369	16,80	1,59	1428,65	828,62

Apêndice A

90	3,45	3,25	2,36	13,86	1,49	1732,20	1004,67
91	4,29	3,68	2,29	18,93	1,65	1267,86	735,36
92	4,19	3,26	2,32	16,59	1,58	1446,41	838,92
93	4,42	3,79	2,28	20,00	1,68	1200,09	696,05
94	3,71	3,55	2,34	16,14	1,57	1487,28	862,62
95	3,46	3,22	2,26	13,18	1,47	1820,42	1055,84
96	3,87	3,52	2,32	16,55	1,58	1450,34	841,20
97	4,17	3,26	2,35	16,73	1,59	1434,80	832,18
98	3,86	3,48	2,24	15,75	1,56	1523,34	883,54
99	3,64	3,29	2,09	13,11	1,46	1831,34	1062,17
100	4,16	3,18	2,59	17,94	1,62	1337,80	775,92
MÉDIA	4,10	3,48	2,26	16,90	1,59	1459,25	846,37
DV	0,29	0,28	0,23	2,83	0,09	242,67	140,75