



## Desorption isotherms and isosteric heat of niger grains (*Guizotia abyssinica* (L. f.) Cass.)<sup>1</sup>

### *Isotermas de dessorção e calor isostérico de grãos de niger (Guizotia abyssinica (L.f.) Cass.)*

Valdiney Cambuy Siqueira<sup>2</sup>, Fernanda Pimentel da Silva<sup>3</sup>, Wellytton Darci Quequeto<sup>4\*</sup>, Rodrigo Aparecido Jordan<sup>5</sup>, Rafael Araujo Leite<sup>6</sup>, Geraldo Acácio Mabasso<sup>7</sup>

**Abstract:** - Niger seed oil has excellent quality and quantity (30-50%) and is rich in polyunsaturated fatty acids, mainly linoleic acid (about 70%). Thus, control of environmental temperature and relative humidity, and of seed moisture content is essential to maintain seed oil quality during storage. Thus, the objective of this study was to determine the desorption isotherms of niger seeds under different temperature and water activity conditions, to test the experimental data with different mathematical models, and discover which best represents the phenomenon, as well as calculate the isosteric heat value for the product. Hygroscopicity was determined by the static gravimetric method, at temperatures of 30, 35 and 40 °C, and water activity between 0.07 and 0.79 (decimal). For the experimental data, mathematical models commonly used to test hygroscopicity in agricultural products were evaluated. From the results obtained, it was concluded that: water activity increases as moisture content rises; based on the statistical parameters, the models of Chung and Pfof, modified Henderson, Oswin, Sabbah, Sigma Copace, Halsey, Smith and Copace appropriately represented the desorption phenomenon of niger seeds; total isosteric desorption heat increased with reduction of moisture content, with values varying from 2539.62 to 3081.48 kJ kg<sup>-1</sup>, within the range of equilibrium moisture content of 2.4 to 12.2 (% dry basis).

**Key words:** *Hygroscopic equilibrium. Mathematical modelling. Equilibrium moisture content.*

**Resumo:** O niger é diferenciado pelo óleo dos grãos apresentar ótima qualidade e quantidade (30 a 50%) e por ser rico em ácidos graxos poli-insaturados, principalmente, o ácido linoleico, cerca de 70%. Com isso, o controle da temperatura e da umidade relativa do ambiente e do teor de água dos grãos é necessário para a manutenção da qualidade dos grãos de espécies oleaginosas durante o armazenamento. Assim, objetivou-se com o presente trabalho determinar as isotermas de dessorção dos grãos de niger para diferentes condições de temperatura e atividades de água, ajustar diferentes modelos matemáticos aos dados experimentais, selecionando aquele que melhor representa o fenômeno, bem como calcular o calor isostérico para o produto. A higroscopicidade foi determinada pelo método estático gravimétrico, nas temperaturas de 30, 35 e 40 °C e atividades de água entre 0,07 e 0,79 (decimal). Aos dados experimentais, foram ajustados os modelos matemáticos frequentemente utilizados para representação da higroscopicidade de produtos agrícolas. A partir dos resultados obtidos, concluiu-se que: a atividade de água aumenta conforme é elevado o teor de água; com base nos parâmetros estatísticos, os modelos de Chung e Pfof, Henderson modificado, Oswin, Sabbah, Sigma Copace, Halsey modificado, Smith e Copace foram satisfatórios para representação do fenômeno de dessorção dos grãos de niger; o calor isostérico integral de dessorção aumenta de acordo com a redução do teor de água, e seus valores apresentam variação de 2539,62 a 3081,48 kJ kg<sup>-1</sup>, na faixa de teor de água de equilíbrio de 2,4 a 12,2 (% base seca).

**Palavras-chave:** *Equilíbrio higroscópico. Modelagem matemática. Teor de água de equilíbrio.*

\*Corresponding author

Submitted for publication on 26/03/2018 and approved 31/05/2018

<sup>1</sup>Study grant provided by CAPES with subsidiary project-specific funding by PROPP/UFGRD and FUNDECT.

<sup>2</sup>Doctor of Agricultural Engineering, FCA/UFGRD, Dourados – MS, Brasil, vcambuy@yahoo.com

<sup>3</sup>Master of Agricultural Engineering, FCA/UFGRD, Dourados – MS, Brasil, fehimentel@hotmail.com

<sup>4</sup>Master of Agricultural Engineering, FCA/UFGRD, Dourados – MS, Brasil, wellytton\_quequeto@hotmail.com

<sup>5</sup>Doctor of Agricultural Engineering, FCA/UFGRD, Dourados – MS, Brasil, rigojordan@ufgd.edu.br

<sup>6</sup>Graduate, Agricultural Engineering, FCA/UFGRD, Dourados – MS, Brasil, rafael\_araujo\_leite@hotmail.com

<sup>7</sup>Master of Agricultural Engineering, FCA/UFGRD, Dourados – MS, Brasil, geral.do@hotmail.com

## INTRODUCTION

Seeds of niger (*Guizotia abyssinica* (L.f.) Cass.) are characterized by high oil content (between 30 and 50% of seed mass: GELETA *et al.*, 2011). In addition to providing an edible oil characterized by high rates of linoleic and oleic acid, which confer stability and nutritional value (YADAV *et al.*, 2012), the seeds also contain some 28% protein by weight (FATIMA *et al.*, 2015). The species adapts well to Brazilian soils and climatic conditions, being used mainly as soil cover in the autumn/winter, allowing an increase of organic matter (CARNEIRO *et al.*, 2008).

Niger, like other agricultural products, has the ability to lose or absorb water from the environment, seeking a balance between its moisture content and the surrounding air conditions. Under such conditions, air temperature and relative humidity play an important role in minimizing losses to product quality (BORGES *et al.*, 2009).

Quality can be directly influenced by relationships between product, temperature and relative humidity (OLIVEIRA *et al.*, 2013). According to Heldman and Hartel (2000), relationships between relative humidity and equilibrium moisture content alter the water activity of the product when submitted to drying processes. Thus, water activity is one of the most relevant parameters in the analysis of commercialized biological products, since it is closely related to the storage stability and quality of these products (ULLMANN *et al.*, 2010).

A sorption isotherm, or equilibrium moisture curve, describes, for a specific moisture and at a given temperature, the equilibrium ratio of the amount of water absorbed by components of the biological material and the vapor pressure or relative humidity (RESENDE *et al.*, 2006).

Isotherms are obtained by means of mathematical models that relate moisture content and water activity. Any model used for such analysis need to accurately predict the equilibrium moisture content for a given temperature range and relative humidity.

In the case of sorption isotherms, it is possible to analyze sorption behavior in biological systems, in relation to enthalpy, entropy, compensation theory and isosteric heat (THYS *et al.*, 2010). These thermodynamic properties influence any energy calculations associated with heat transfer and mass, as well as facilitating an understanding of associated water properties (OLIVEIRA *et al.*, 2013).

Additionally, isosteric desorption heat is important for the drying processes, since it allows the minimum amount of heat required to remove a known quantity of water from the product to be estimated, as well as representing additional energy due to the binding forces between the surface of the adsorbing substance and water (RESENDE *et al.*, 2006).

## INTRODUÇÃO

Os grãos de niger (*Guizotia abyssinica* (L.f.) Cass.) são caracterizados pelo alto teor de óleo, cerca de 30 a 50% da massa do grão (GELETA *et al.*, 2011). Além de fornecer um óleo comestível, caracterizado por elevados índices de ácido linoleico e oleico, que conferem estabilidade e valor nutricional (YADAV *et al.*, 2012), os grãos ainda possuem cerca de 28% de proteínas em sua composição (FATIMA *et al.*, 2015). A espécie se adapta bem às condições edafoclimáticas brasileiras, sendo utilizada principalmente para cobertura do solo no outono/inverno, permitindo acréscimo de matéria orgânica (CARNEIRO *et al.*, 2008).

O niger, assim como outros produtos agrícolas, apresenta capacidade de ceder ou adsorver água do ambiente, buscando o equilíbrio entre seu conteúdo de água e as condições do ar que o circunda. Nesse contexto, a temperatura e a umidade relativa do ar desempenham importante função na minimização de perdas de qualidade do produto (BORGES *et al.*, 2009).

A qualidade pode ser diretamente influenciada pelas relações existentes entre o produto, a temperatura e a umidade relativa (OLIVEIRA *et al.*, 2013). Segundo Heldman e Hartel (2000), a relação entre a umidade relativa do ar e o teor de água de equilíbrio alteram a atividade de água do produto quando submetido ao processo de secagem. Assim, a atividade de água é um dos parâmetros mais relevantes na análise de produtos biológicos, pois está estreitamente relacionada à qualidade e estabilidade desses produtos (ULLMANN *et al.*, 2010).

Uma isoterma de sorção ou curva de umidade de equilíbrio descreve, em uma umidade específica, a relação de equilíbrio de uma quantidade de água sorvida por componentes do material biológico e a pressão de vapor ou umidade relativa, a uma dada temperatura (RESENDE *et al.*, 2006).

As isotermas são obtidas por meio de modelos matemáticos que relacionam o teor de água e atividade de água. Os modelos matemáticos utilizados para essa representação devem ter um bom ajuste para prever, com precisão, o teor de água de equilíbrio para determinada faixa de temperatura e umidade relativa do ar.

A partir das isotermas de sorção, torna-se possível realizar análises do comportamento de sorção em sistemas biológicos, em relação à entalpia, entropia, teoria da compensação e calor isostérico (THYS *et al.*, 2010). Essas propriedades termodinâmicas influem na compreensão dos cálculos de energia ligados a transferência de calor e massa, além de ajudar no entendimento das propriedades da água (OLIVEIRA *et al.*, 2013).

Desta forma, o calor isostérico de desorção é importante para os processos de secagem, pois permite estimar a quantidade mínima de calor requerida para remover determinada quantidade de água do produto, além de representar um adicional de energia decorrente das forças de ligação entre a superfície da substância adsorvente e a água (RESENDE *et al.*, 2006).

In recent years, a number of studies have investigated the sorption isotherms and isosteric heat of agricultural products, such as: jatropha seeds (CHAVES *et al.*, 2015), crambe fruits (COSTA *et al.*, 2013) and cotton seeds OLIVEIRA *et al.*, 2013). Such studies allow data to be obtained that establishes equilibrium moisture content and estimates energy required in the drying process, as well as providing information on sorption, and the interaction mechanisms between food components and water (ALVES *et al.*, 2015).

Due to the importance of information on hygroscopicity for the drying processes of agricultural products, we aimed here to obtain desorption isotherms and desorption isothermal heat values for niger seeds, adjusting different mathematical models to the experimental data, and selecting the one that best represented the phenomenon.

## MATERIALS AND METHODS

The present study was undertaken in the Agricultural Products Physical Properties Laboratory of the Federal University of Grande Dourados (UFGD). Niger (*Guizotia abyssinica* (L.f.) Cass.) seeds to be used for the experiment were manually harvested, cleaned and selected.

Following selection, seed initial moisture content, approximately 56.0% (dry basis), was determined gravimetrically using an oven set at  $105 \pm 1$  °C for 24 h, with two replicates (Brazil, 2009).

Seed desorption using the static method took place under controlled temperature conditions (30, 35 and 40 °C) and relative humidity (7-78.9%), until the samples (approximately 3.5 g) reached water equilibrium. Because the seeds are small, and have a high oil content, maximum time to obtain hygroscopic equilibrium was 20 days, and microorganisms were not detected in the seed mass. Experimental temperatures approximate to the temperature range of the Brazilian cerrado, which ranges annually from 22 to 40 °C.

Niger seed moisture content was obtained by the static method, in which the samples were wrapped in voile tissue, so allowing water vapor exchange, and placed inside desiccators containing saturated solutions of the following salts: LiCl, CaCl<sub>2</sub>, NaI, NaCl<sub>2</sub>, NaBr, NaNO<sub>3</sub> and KBr, which provided variation in relative humidity from 7.0 to 78.9%.

Air temperature and relative humidity monitored with a digital data logger located inside the desiccators, which remained in the incubator chamber (type B.O.D.: Biochemical Oxygen Demand) at the temperatures specified throughout the experiment.

During the determination of hygroscopic equilibrium, samples were weighed periodically on an analytical balance with an accuracy of 0.001 g until reaching constant mass, generally after three sequential weighings.

Ao longo dos anos, vários autores estudaram isotermas de sorção e calor isostérico de produtos agrícolas, como: sementes de pinhão-mansão (CHAVES *et al.*, 2015), frutos de crambe (COSTA *et al.*, 2013) e sementes de algodão (OLIVEIRA *et al.*, 2013). Esses estudos possibilitam a obtenção de dados para estabelecer o teor de água de equilíbrio e estimar a energia necessária no processo de secagem, assim como informações sobre os mecanismos de sorção e interação entre os componentes do alimento e a água (ALVES *et al.*, 2015).

Diante da importância do conhecimento da higroscopicidade dos produtos agrícolas para processos de secagem, objetivou-se obter as isotermas de dessorção e o calor isostérico de dessorção dos grãos de niger, ajustando diferentes modelos matemáticos aos dados experimentais, selecionando aquele que melhor representa o fenômeno.

## MATERIAL E MÉTODOS

O presente trabalho foi desenvolvido no laboratório de propriedades físicas de produtos agrícolas da Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD). Os grãos de niger (*Guizotia abyssinica* (L.f.) Cass.) utilizados na condução do experimento foram colhidos, trilhados e selecionados manualmente.

Posteriormente à seleção, determinou-se o teor de água inicial do produto, aproximadamente 56,0 (% base seca), por meio do método gravimétrico, utilizando estufa a  $105 \pm 1$  °C, durante 24 h, em duas repetições (Brasil, 2009).

A dessorção dos grãos pelo método estático ocorreu em condições controladas de temperatura (30, 35 e 40 °C) e umidade relativa entre 7 e 78,9%, sendo realizada até que as amostras (aproximadamente 3,5 g) atingissem o teor de água de equilíbrio. Por se tratar de um produto de tamanho reduzido com alto teor de óleo em sua composição, o tempo máximo para obtenção do equilíbrio higroscópico foi de 20 dias, não sendo detectada a presença de microrganismos na massa. As temperaturas experimentais contemplam a faixa de temperatura do cerrado brasileiro, oscilando, portanto, ao longo do ano de 22 a 40 °C.

O teor de água dos grãos de niger foi obtido pelo método estático, pelo qual as amostras foram envolvidas em tecido permeável (voile), permitindo a troca de vapor de água, e colocadas no interior dos dessecadores contendo soluções saturadas dos seguintes sais: LiCl, CaCl<sub>2</sub>, NaI, NaCl<sub>2</sub>, NaBr, NaNO<sub>3</sub> e KBr, que proporcionaram variação na umidade de relativa de 7,0 a 78,9%.

A temperatura e a umidade relativa do ar foram monitoradas por meio de um *data logger* digital alocado no interior dos dessecadores, os quais permaneceram em câmara incubadora tipo B.O.D. (Biochemical Oxygen Demand), nas temperaturas especificadas, durante todo o procedimento.

Durante a determinação do equilíbrio higroscópico, as amostras foram pesadas periodicamente em balança analítica com precisão de 0,001 g até atingir massa constante, durante aproximadamente três pesagens consecutivas.

Once weights were stabilized, mathematical models commonly used to represent the agricultural product hygroscopicity were applied to the experimental data on niger seed moisture content equilibrium, obtained for each data set (Table 1).

Aos dados experimentais do teor de água de equilíbrio dos grãos de niger, obtidos para cada condição do ar, foram ajustados os modelos matemáticos frequentemente utilizados na representação da higroscopicidade de produtos agrícolas (Tabela 1).

**Table 1** - Mathematical models used to predict hygroscopic behavior in agricultural products

**Tabela 1** - Modelos matemáticos utilizados para prever o fenômeno da higroscopicidade de produtos agrícolas

Model	Model form	Eq.
BET	$X_e = \{1 / [(1 - a_w) \cdot (1/a \cdot b + ((a - 1) / a \cdot b))]\}$	(1)
Chung and Pfof	$X_e = a - b \cdot \ln [ - (T + c) \cdot \ln (a_w)]$	(2)
Copace	$X_e = \exp [ a - (b \cdot T) + (c \cdot a_w)]$	(3)
Coparri	$X_e = [1 / (a \cdot T^b + a_w^c)]$	(4)
Henderson (Modified)	$X_e = \{ \ln (1 - a_w) / [-a \cdot (T + b)] \}^{1/c}$	(5)
Oswin	$X_e = (a + b \cdot T) / [(1 - a_w) / a_w]^{1/c}$	(6)
Sabbah	$X_e = a \cdot (a_w \cdot b / T^c)$	(7)
Sigma Copace	$X_e = \exp \{ a - (b \cdot T) + [c \cdot \exp ( a_w)] \}$	(8)
Halsey (Modified)	$X_e = (\exp (a - b \cdot T) / - \ln (a_w))^{1/c}$	(9)
Smith	$X_e = [a - b \cdot T - c \cdot \ln (1 - a_w)]$	(10)

where:

$X_e$ : equilibrium moisture content, % d.b;

$a_w$ : water activity, decimal d.b.;

T: temperature, °C; and

a, b, c: product-dependant coefficients.

A non-linear regression analysis was performed to adjust the mathematical models, using the Gauss Newton method using the Statistica 8.0 program. To test the extent of adjustment of each model, we considered the magnitudes of standard deviation of the estimate (SE), relative mean error (P), determination coefficient ( $R^2$ ). Values of P and SE for each model were calculated with Equations 11 and 12.

em que:

$X_e$ : teor de água de equilíbrio, % b.s;

$a_w$ : atividade de água, decimal b.s.;

T: temperatura, °C; e

a, b, c: coeficientes que dependem do produto.

Para o ajuste de modelos matemáticos, realizou-se análise de regressão não linear, pelo método Gauss Newton, utilizando-se o programa Statística 8.0. Para verificar o grau de ajuste de cada modelo, foram consideradas as magnitudes do desvio padrão da estimativa (SE), do erro médio relativo (P) e do coeficiente de determinação ( $R^2$ ).

Os valores de P e SE para cada modelo foram calculados pelas Equações 11 e 12.

$$P = \frac{100}{n} \sum \left( \frac{|Y - \hat{Y}|}{Y} \right) \quad 11$$

$$SE = \sqrt{\frac{\sum (Y - \hat{Y})^2}{GLR}} \quad 12$$

where:

Y: experimentally observed value;

$\hat{Y}$ : value calculated per model;

n: number of experimental observations; and

GLR: degrees of freedom per model (number of observations less number of parameters in the model).

em que:

Y: valor observado experimentalmente;

$\hat{Y}$ : valor calculado pelo modelo;

n: número de observações experimentais; e

GLR: graus de liberdade do modelo (número de observações menos número de parâmetros do modelo).

Values for isosteric net heat of sorption (or differential enthalpy) for each equilibrium moisture content were obtained with the Clausius-Clayperon equation (IGLESIAS; CHIRIFE, 1976).

Os valores de calor isostérico líquido de sorção (ou entalpia diferencial) para cada teor de água de equilíbrio foram obtidos, a seguir, por meio da equação Clausius-Clayperon (IGLESIAS; CHIRIFE, 1976).

$$\frac{\partial \ln(a_w)}{\partial T} = \frac{\Delta h_{st}}{RT_a^2} \quad 13$$

where:

T<sub>a</sub>: absolute temperate, K;

Δh<sub>st</sub>: isosteric liquid heat of sorption, kJ kg<sup>-1</sup>; and

R: universal gas constant, 8.314 kJ kmol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> for water vapor 0.4619 kJ kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>.

By integrating Equation 13 and assuming that the isosteric liquid heat of sorption is temperature independent, isosteric liquid heat of sorption is obtained for each equilibrium moisture content, as indicated via Equation 14 (WANG; BRENNAN, 1991).

em que:

T<sub>a</sub>: temperatura absoluta, K;

Δh<sub>st</sub>: calor isostérico líquido de sorção, kJ kg<sup>-1</sup>; e

R: constante universal dos gases, 8,314 kJ kmol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> sendo para o vapor d'água 0,4619 kJ kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>.

Ao integrar a Equação 13 e assumindo que o calor isostérico líquido de sorção é independente da temperatura, obtém-se o calor isostérico líquido de sorção para cada teor de água de equilíbrio, como indicado na Equação 14 (WANG; BRENNAN, 1991).

$$\ln(a_w) = -\left(\frac{\Delta h_{st}}{R}\right) \cdot \frac{1}{T_a} + C \quad 14$$

where:

C: model coefficient.

Values for water activity, temperature and equilibrium moisture content were obtained from the desorption isotherms of niger seeds using the best fit model for the experimental data. Integral isosteric heat of sorption was obtained by adding to isosteric liquid heat of sorption values, the value of latent heat of vaporization of free water, as in Equation 15.

em que:

C: coeficiente do modelo.

Os valores de atividade de água, temperatura e teor de água de equilíbrio foram obtidos a partir das isotermas de dessorção dos grãos de niger utilizando o modelo de melhor ajuste aos dados experimentais. Obteve-se o calor isostérico integral de sorção adicionando-se aos valores de calor isostérico líquido de sorção, o valor do calor latente de vaporização da água livre, como segue na Equação 15.

$$Q_{st} = \Delta h_{st} + L = a \cdot \exp(-b \cdot X e^*) + L \quad 15$$

where:

Q<sub>st</sub>: isosteric liquid heat of sorption, kJ kg<sup>-1</sup>;

L: latente heat of evaporation of free water, kJ kg<sup>-1</sup>; e

a, b: model-specific coefficients.

Latent heat of vaporization of free water (L), used in Equation 15, was calculated using the mean temperature (T) for the range under study in °C, by means of Equation 16.

em que:

Q<sub>st</sub>: calor isostérico integral de sorção, kJ kg<sup>-1</sup>;

L: calor latente de vaporização da água livre, kJ kg<sup>-1</sup>; e

a, b: coeficientes do modelo.

O calor latente de vaporização da água livre (L), utilizado na Equação 15, foi calculado utilizando a temperatura média (T) na faixa em estudo em °C, por meio da Equação 16.

$$L = 2502,2 - 2,39T \quad 16$$

where:

L: latent heat of evaporation of free water, kJ kg<sup>-1</sup>.

em que:

L: calor latente de vaporização da água livre, kJ kg<sup>-1</sup>.

## RESULTS AND DISCUSSION

Table 2 shows models adjusted for the hygroscopic equilibrium moisture content values for niger seeds, obtained by desorption, for different temperature conditions and water activity.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 2, são apresentados os modelos ajustados aos valores de teor de água de equilíbrio higroscópico, para grãos de niger, obtidos por dessorção, para diferentes condições de temperatura e atividade de água.

**Table 2** - Model coefficients adjusted to the hygroscopic equilibrium moisture content of niger seeds, with their respective determination coefficients ( $R^2$ ), standard deviation of the estimate (SE), and relative mean error (P)**Tabela 2** - Coeficientes dos modelos ajustados aos teores de água de equilíbrio higroscópico para grãos de niger com seus respectivos coeficientes de determinação ( $R^2$ ), desvio padrão da estimativa (SE) e erro médio relativo (P)

Models	Coefficient			$R^2$ Decimal	SE Decimal	P (%)
	a	b	c			
BET	226.7426*	34.8798*	-	0.9610	0.0092	12.82
Chung and Pfof	0.2345*	0.0397*	46.7968 <sup>NS</sup>	0.9944	0.0036	5.25
Copace	-3.4241*	0.0048*	1.8586*	0.9939	0.0037	6.59
Coparri	1.6560 <sup>NS</sup>	0.4453 <sup>NS</sup>	-1.8218*	0.9275	0.0128	20.48
Henderson Mod.	-0.0003*	-2.48x10 <sup>5</sup> *	1.7872*	0.9922	0.0042	6.71
Oswin	0.0819*	-0.0003*	2.4901*	0.9970	0.0026	4.12
Sabbah	0.3602*	0.7780*	0.2766	0.9922	0.0062	9.80
Sigma Copace	-4.4443*	0.0031 <sup>NS</sup>	1.1125*	0.9890	0.0050	8.71
Halsey Mod.	-4.9487*	0.0044 <sup>NS</sup>	1.7512*	0.9936	0.0039	6.62
Smith	0.0381*	0.0003*	0.0612*	0.9947	0.0035	5.91

\*significant at the 0.05 (t-test), <sup>NS</sup> not significant.\*significativo a 0,05 pelo teste t, <sup>NS</sup> não significativo.

Acceptable values for P must be less than 10% (MOHAPATRA; RAO, 2005). The BET and Coparri models are the only two lacking acceptable values, while all other models can be recommended as adequate describing the process of desorption in niger seeds.

Statistical parameters (coefficient of determination and standard deviation of the estimate) assist when choosing the model to be used to represent the desorption phenomenon.

Among the ten adjusted models, eight had coefficient of determination ( $R^2$ ) values above 0.98. Only the BET and Coparri models had unacceptably low  $R^2$  values (0.96 and 0.92, respectively) (Table 2).

Analyzing the standard deviation of the estimate (SE), it can be seen that the smallest values occur for the Chung and Pfof, Copace, Henderson Modified, Oswin, Halsey Modified and Smith models. As we know that the smaller the SE values, the better the model adjustment of to the experimental data (SIQUEIRA *et al.*, 2012), the six mentioned models show better values for this evaluation criterion.

Among the eight models with a good fit, Copace was used to represent niger seed desorption, since this is a more simple model with a high determination coefficient and low values of SE and P.

The Copace model has already been used to describe desorption for several agricultural products, such as crambe fruits (COSTA *et al.*, 2013), forage radish seeds (SOUZA *et al.*, 2013) and 'cajuzinho-do-cerrado' achenes (BARBOSA *et al.*, 2016). All these species, like niger, are highly oil-rich.

Os valores aceitáveis de P devem ser inferiores a 10% (MOHAPATRA; RAO, 2005). Dessa forma, os modelos de BET e Coparri são os únicos que não apresentaram magnitudes aceitáveis. Os demais modelos podem ser recomendados para descrever o processo de dessorção dos grãos de niger.

Os parâmetros estatísticos (coeficiente de determinação e desvio padrão da estimativa) auxiliam na tomada de decisão de escolha do modelo a ser utilizado para representação do fenômeno de dessorção.

Dentre os dez modelos ajustados, oito apresentaram valores de coeficiente de determinação ( $R^2$ ) acima de 0,98. Apenas os modelos de BET e Coparri apresentaram  $R^2$  de 0,96 e 0,92, respectivamente (Tabela 2).

Analisando o desvio padrão da estimativa (SE), verifica-se que os menores valores ocorrem para os modelos de Chung e Pfof, Copace, Henderson Modificado, Oswin, Halsey e Smith. Sabendo que à medida que os valores de SE são menores, melhor será o ajuste dos modelos aos dados experimentais (SIQUEIRA *et al.*, 2012), os seis modelos mencionados apresentam melhores valores para esse critério de avaliação.

Dentre os oito modelos que apresentaram bom ajuste, utilizou-se o de Copace, para representar a dessorção dos grãos de niger, por ser um modelo mais simples e que apresenta alto coeficiente de determinação e baixos valores de SE e P.

O modelo de Copace já foi utilizado para descrever a dessorção de vários produtos agrícolas, como frutos de crambe (COSTA *et al.*, 2013), sementes de nabo forrageiro (SOUZA *et al.*, 2013) e aquênios de cajuzinho-do-cerrado (BARBOSA *et al.*, 2016). Todas essas espécies, assim como o niger, possuem elevadas quantidades de óleo em sua composição.

Figure 1 shows experimental equilibrium moisture content values of niger seeds obtained by desorption, and their isotherms estimated via Copace model. Isotherms calculated by the Copace model for niger seeds show type III exponential behavior (IUPAC, 1985), resembling isotherms calculated for *Crambe abyssinica* fruits (COSTA *et al.*, 2013), *Buchenavia capitata* (Vahl) Eichler seeds (COSTA *et al.*, 2015), *Coffea canephora* fruits (CORRÊA *et al.*, 2014).

Most agricultural products have isoforms with a typical sigmoidal form (type II) (see studies by Ferreira *et al.* (2011), Almeida *et al.* (2013), and Oliveira *et al.* (2014)). The very different behavior of the niger seeds is due to their main constituents the solutes, which in niger are oils that constitute some 50% of seed mass (GELETA *et al.*, 2011), and which have little affinity for water molecules (IUPAC, 1985).

Influence of temperature on the hygroscopicity of the niger seeds is in line with that observed for most agricultural products, that is, to resach the same moisture content at a certain temperature, it is necessary to increase the relative humidity of the air (CORRÊA *et al.*, 2014).

Na Figura 1, são apresentados os valores experimentais de teor de água de equilíbrio dos grãos de niger, obtidos por dessorção, tal como suas isoterms estimadas pelo modelo de Copace. As isoterms calculadas pelo modelo de Copace para os grãos de niger apresentam comportamento exponencial, podendo ser classificadas como tipo III (IUPAC, 1985), assim como as isoterms calculadas para frutos de *Crambe abyssinica*, por Costa *et al.* (2013), para sementes de *Buchenavia capitata* Vahl Eichler, por Costa *et al.* (2015), e frutos de *Coffea canephora* por Corrêa *et al.* (2014).

A maior parte dos produtos agrícolas possui isoterms com forma típica sigmoidal (tipo II), assim como observado por Ferreira *et al.* (2011), Almeida *et al.* (2013) e Oliveira *et al.* (2014). O comportamento encontrado para os grãos de niger faz referência aos principais constituintes do produto, os solutos, que apresentam pouca afinidade pelas moléculas de água (IUPAC, 1985), o que é perfeitamente explicável por se tratar de um produto que chega a apresentar até 50% da massa do grão em óleo (GELETA *et al.*, 2011).

A influência da temperatura sobre a higroscopicidade dos grãos de niger segue de acordo com o observado para a maioria dos produtos agrícolas, ou seja, para atingir o mesmo teor de água de equilíbrio aumentando-se a temperatura, deve-se, necessariamente, aumentar a umidade relativa do ar (CORRÊA *et al.*, 2014).

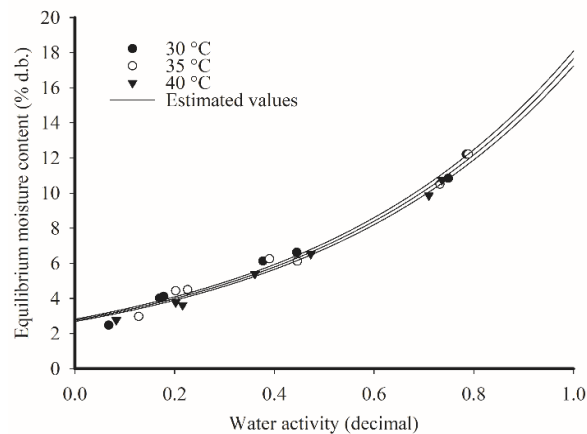


Figure 1 - Experimental values of equilibrium moisture content and desorption isotherms estimated by the Copace model for niger seeds under different temperature conditions and water activities.

Figura 1 - Valores experimentais de teor de água de equilíbrio e isoterms de dessorção estimadas pelo modelo de Copace para grãos de niger, em diferentes condições de temperatura e atividades de água.

In Figure 2, the total isosteric desorption heat values as a function of equilibrium moisture content (% d.b.), obtained with Equation 16.

Isosteric integral desorption heat of the niger seeds is dependent on moisture content, indicating that when reducing moisture content the amount of energy to remove water from the seeds must be augmented, a result that occurs because of the binding forces between seed constituents and water. This behavior has already been found by many others for a wide variety of agricultural products, such as: cultivar AG 7088 maize grains (SMANIOTTO *et al.*, 2012), cotton seeds with linter and without linter (OLIVEIRA *et al.*, 2013) and prickly pear seeds (HASSINI *et al.*, 2015).

Isosteric heat required to removal sufficient water from niger seeds to reach the equilibrium moisture content range of 2.4 to 12.2 (% d.b.) ranged from 3081.48 to 2539.62 kJ kg<sup>-1</sup>. This differs that found by Goneli (2008), working with castor beans (range of 4.7 to 18.9 (% d.b.) of moisture content), who obtained integral isosteric heat values between 3324.00 and 2486.00 kJ kg<sup>-1</sup>. Isosteric heat values can vary according to composition and physical characteristics of each product, therefore, even though, like niger, castor beans have a high oil content, this species has a denser physical barrier, and so requires a larger amount of energy for water removal.

Resende *et al.* (2006), found that total isosteric desorption heat for bean seeds (10.1 and 21.7 (% d.b.)) ranged from 3961.00 to 2718.00 kJ kg<sup>-1</sup>, higher than those found in the current study. This is probably due to the higher amount of carbohydrates and the low lipid content in such seeds, which may also influence the energy required in seed desorption processes.

Na Figura 2, são apresentados os valores do calor isostérico integral de dessorção em função do teor de água de equilíbrio (% b.s.), obtidos a partir da Equação 16.

O calor isostérico integral de dessorção dos grãos de niger é dependente do teor de água, mostrando que com a redução do teor de água é necessário aumentar a quantidade de energia para a retirada de água do produto, o que ocorre devido às forças de ligação entre os constituintes do produto e água. Esse comportamento já foi verificado por inúmeros autores para diversos produtos agrícolas, como: grãos de milho da cultivar AG 7088 (SMANIOTTO *et al.*, 2012), sementes de algodão com linter e sem linter (OLIVEIRA *et al.*, 2013) e sementes de pêra espinhosa (HASSINI *et al.*, 2015).

O calor isostérico requerido para a remoção de água dos grãos de niger para a faixa de teor de água de equilíbrio de 2,4 a 12,2 (% b.s.) variou de 3081,48 a 2539,62 kJ kg<sup>-1</sup>. Diferente do encontrado por Goneli (2008), trabalhando com mamona na faixa de 4,7 a 18,9 (% b.s.) de teor de água, que obteve valores de calor isostérico integral variando de 3324 a 2486 kJ kg<sup>-1</sup>. Os valores de calor isostérico podem variar de acordo com a composição e características físicas de cada produto, portanto, mesmo a mamona possuindo alto teor de óleo, assim como o niger, apresenta barreira física mais densa, o que leva à necessidade de maior quantidade de energia para que aconteça a remoção de água.

Resende *et al.* (2006), identificaram que o calor isostérico integral de dessorção para grãos de feijão na faixa de 10,1 a 21,7 (% b.s.) variou de 3961 a 2718 kJ kg<sup>-1</sup>, sendo esses valores superiores aos encontrados neste trabalho. Provavelmente devido a maior quantidade de carboidratos e ao baixo conteúdo lipídico, que podem influenciar na energia requerida no processo de dessorção dos grãos.

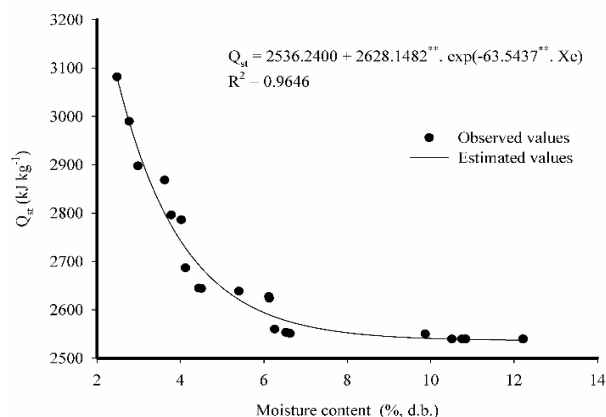


Figure 2 - Experimental and estimated values of integral isothermal desorption heat ( $Q_{st}$ ) estimated as a function of equilibrium moisture content of niger seeds. \*\*significant at 0.01 probability (t-test).

Figura 2 - Valores experimentais e estimados do calor isostérico integral de dessorção ( $Q_{st}$ ) estimados em função do teor de água de equilíbrio dos grãos de niger. \*\*significativo a 0,01 de probabilidade pelo teste t.



## CONCLUSIONS

The Chung and Pfof, Henderson Modified, Oswin, Sabbah, Sigma Copace, Halsey Modified, Smith and Copace models were adequate for describing desorption in niger seeds;

Water activity increases as the moisture content increases;

Total isosteric desorption heat increased as moisture content decreased.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank PROPP/UFGD and FUNDECT – MS for financial support during the development of this research.

## CONCLUSÕES

Os modelos de Chung e Pfof, Henderson modificado, Oswin, Sabbah, Sigma Copace, Halsey, Smith e Copace foram satisfatórios para representação do fenômeno de dessecção dos grãos de niger;

A atividade de água aumenta conforme o aumento no teor de água;

O calor isostérico integral de dessecção aumentou de acordo com a redução do teor de água.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a PROPP/UFGD e FUNDECT – MS pelo apoio financeiro durante o desenvolvimento desta pesquisa.

## CITED SCIENTIFIC LITERATURE

ALMEIDA, D.P.; RESENDE, O.; COSTA, L.M.; MENDES, U.C. Higroscopicidade das sementes de feijão adzuki. *Científica*, v. 41, p. 130-137, 2013.

ALVES, T.P.; FÓZ, H.D.; NICOLETI, J.F. Isotermas de dessecção de pimentão verde e energia envolvida no processo. *Brazilian Journal of Food Technology*, v. 18, p. 137-145, 2015.

BARBOSA, K.F.; SALES, J.F.; RESENDE, O.; OLIVEIRA, D.E.C.; ZUCHI, J.; SOUSA, K. A. Desorption isotherms and isosteric heat of ‘cajuzinho-do-cerrado’ achenes. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 20, p. 481-486, 2016.

BORGES, S.; BORGES, E.E.L.; CORREA, P.C.; BRUNE, A. Equilíbrio higroscópico e viabilidade de sementes de angico-vermelho (*Anadenanthera peregrina* (L.) Speng) em diferentes condições ambientais de armazenamento. *Scientia Florestalis*, v. 37, p. 475-481, 2009.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Regras para análise de sementes / Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**. Secretaria de Defesa Agropecuária. Regras para análise de sementes. Brasília, p. 395, 2009.

CARNEIRO, M.A.C.; CORDEIRO, M.A.S.; ASSIS, P.C.R.; MORAES, E.S.; PEREIRA, H. S.; PAULINO, H.B.; SOUZA, E.D. Produção de fitomassa de diferentes espécies de cobertura e suas alterações na atividade microbiana de solo de cerrado. *Bragantia*, v. 67, p. 455-462, 2008.

CORRÊA, P.C.; BOTELHO, F.M.; BOTELHO, S.C.C.; GONELI, A.L.D. Isotermas de sorção de água de frutos de *Coffea canephora*. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 18, p. 1047-1052, 2014.

COSTA, L.M.; RESENDE, O.; OLIVEIRA, D.E.C. Isotermas de dessecção e calor isostérico dos frutos de crambe. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 17, p. 415-418, 2013.

COSTA, L.M.; RESENDE, O.; OLIVEIRA, D.E.C.; SOUZA, K.A. Isotermas e calor isostérico de sementes de *Buchenavia capitata* (Vahl) Eichler. *Revista Ciência Agronômica*, v. 46, p. 516-523, 2015.

CHAVES, T.H.; RESENDE, O.; OLIVEIRA, D.E.C. de; SMANIOTTO, T.A.S. de; SOUSA, K.A. Isotermas e calor isostérico das sementes de pinhão-mansão. *Engenharia na agricultura*, v. 23, p. 9-18, 2015.

FATIMA, A.; VILLANI, T.S.; KOMAR, S.; SIMON, J.E.; JULIANI, H.R. Quality and chemistry of niger seeds (*Guizotia abyssinica*) grown in the United States. *Industrial Crops and Products*, v. 75, p. 40-42, 2015.

FERREIRA, S.C.S. de; SILVA, H.W. da; RODOVALHO, R.S. Isoterma de dessecção e calor latente de vaporização da semente de pimenta Cumari Amarela (*Capsicum chinense* L.). *Revista Liberato*, v. 12, p. 113-122, 2011.

GELETA, M.; STYMNE, S.; BRYNGELSSON, T. Variation and inheritance of oil content and fatty acid composition in niger (*Guizotia abyssinica*). *Journal of Food Composition and Analysis*, v. 24, p. 995-1003, 2011.

- GONELI, A. L. D. **Variação das propriedades físicas-mecânicas e da qualidade da mamona (*Ricinus communis* L.) durante a secagem e o armazenamento.** 2008. 186f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.
- HASSINI, L.; BETTAIEB, E.; DESMORIEUX, H.; TORRES, S.S.; TOUIL, A. Desorption isotherms and thermodynamic properties of prickly pear seeds. **Industrial Crops and Products**, v. 67, p. 457-465, 2015.
- HELDMAN, D.R.; HARTEL, R.W. **Principles of food processing.** New York: Chapman and Hall, 2000. 218p.
- IGLESIAS, H.; CHIRIFE, J. Prediction of the effect of temperature on water sorption isotherms of food material. **Journal of Food Technology**, v. 11, p. 109-116, 1976.
- IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, p. 603-619, 1985.
- MADAMBA, P.S.; DRISCOLL, R.H.; BUCKLE, K.A. The thin-layer drying characteristics of garlic slices. **Journal of Food Engineering**, v. 29, p. 75-97, 1996.
- MOHAPATRA, D.; RAO, P.S. A thin layer drying model of parboiled wheat. **Journal of Food Engineering**, v. 66, p. 513-518, 2005.
- OLIVEIRA, D.E.C.; RESENDE, O.; SMANIOTTO, T.A.S.; CAMPOS, R.C. Isothermas e calor isostérico das sementes de algodão com linter e sem linter. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 15, p. 283-292, 2013.
- OLIVEIRA, D.E.C.; RESENDE, O.; CAMPOS, R.C.; DONADON, J.R. Obtenção e modelagem das isothermas de dessecção e do calor isostérico para sementes de arroz em casa. **Científica**, v. 42, p. 203-210, 2014.
- RESENDE, O.; CORRÊA, P.C.; GONELI, A.L.D.; RIBEIRO, D.M. Isothermas e calor isostérico de sorção do feijão. **Ciência e Tecnologia dos Alimentos**, v. 26, p. 626-631, 2006.
- SIQUEIRA, V.C.; RESENDE, O.; CHAVES, T. H. Drying kinetics of *Jatropha* seeds. **Revista Ceres**, v. 59, p. 171-177, 2012.
- SMANIOTTO, T.A.S.; RESENDE, O.; OLIVEIRA, D.E.C.; SOUSA, K.A.; CAMPOS, R.C. Isothermas e calor latente de dessecção dos grãos de milho da cultivar AG 7088. **Revista Brasileira de Milho e Sorgo**, v. 11, p. 312-322, 2012.
- SOUZA, K.A.; RESENDE, O.; COSTA, L.M. Isothermas de dessecção das sementes de nabo forrageiro obtidas pelos métodos dinâmico e estático. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 17, p. 216-222, 2013.
- THYS, R.C.S.; NOREÑA, C.P.Z.; MARCZAK, L.D.F.; AIRES, A.G.; CLADERA-OLIVERA, F. Adsorption isotherms of pinhão (*Araucaria angustifolia* seeds) starch and thermodynamic analysis. **Journal of Food Engineering**, v. 100, p.468-473, 2010.
- ULLMANN, R.; RESENDE, O.; SALES, J. de F.; CHAVES, T.H. Qualidade das sementes de pinhão manso submetidas à secagem artificial. **Revista Ciência Agronômica**, v. 41, p. 442-447, 2010.
- WANG, N.; BRENNAN, J.G. Moisture sorption isotherm characteristics of potato at four temperatures. **Journal of Food Engineering**, v. 14, p. 269-287, 1991.
- YADAV, S.; HUSSAIN, Z.; SUNEJA, P.; NIZAR, M.A.; YADAV, S.K.; DUTTA, M. Genetic divergence studies in niger (*Guizotia abyssinica*) germplasm. **Biomass and Bioenergy**, v. 44, p. 64-69, 2012.