

Cinética de congelamento para crioconservação de sementes de amendoim, variedade BR1

Virgínia Mirtes de Alcântara Silva^[1], Mario Eduardo Rangel Moreira Cavalcanti-Mata^[2],

[1] virginia.mirtes2015@gmail.com. [2] mcavalcantimata@gmail.com. Universidade Federal de Campina Grande, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Gestão de Recursos Naturais.

RESUMO

A criopreservação dos materiais biológicos permite a manutenção das características genéticas e da viabilidade de algumas espécies por longos períodos. Esta pesquisa teve como objetivo determinar as cinéticas de congelamento das sementes de Amendoim BR1 às temperaturas de -20°C , -50°C , -100°C e -150°C , bem como sua qualidade fisiológica, a estas mesmas temperaturas, por 3 meses. 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 $+180^{\circ}\text{C}$, com precisão de $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$. A análise dos dados foi realizada no software Matlab, utilizando regressão não linear através do método Gauss-Newton, cujos modelos matemáticos baseiam-se na equação de transferência de calor de Fourier. De acordo com os resultados obtidos, verifica-se que o Modelo I de Cavalcanti-Mata e Duarte é o que melhor representa o comportamento cinético do criocongelamento das sementes de amendoim, 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 e Duarte determinou-se a difusividade térmica efetiva, cuja variação foi de $0,416$ a $2,197 \text{ mm}^2/\text{s}$; a energia de ativação encontrada foi de $1,04 \text{ kJ mol}^{-1}$ a $2,2 \text{ kJ mol}^{-1}$, para os respectivos modelos. A entalpia e a entropia aumentaram com a diminuição da temperatura, respectivamente de $6,7$ para $1003,37 \text{ J mol}^{-1}$ e de $-349,76$ para $-344,11 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, sendo que a energia livre de Gibbs diminuiu de $84,99 \text{ kJ mol}^{-1}$ para $43,33 \text{ kJ mol}^{-1}$ com a diminuição da temperatura. Com relação a qualidade fisiológica das sementes de amendoim BR1, não se constataram alterações na germinação e no vigor pelo período de 3 meses, indicando que elas podem ser crioconservadas a temperatura de -150°C .

Palavras-chave: Difusividade térmica. Energia de ativação. Entalpia. Entropia. Energia Livre de Gibbs.

ABSTRACT

The cryopreservation of biological materials allows the maintenance of genetic characteristics and the viability of some species for long periods of time. This research aimed to determine the freezing kinetics of Peanut BR1 seeds at temperatures of -20°C , -50°C , -100°C and -150°C , as well as their physiological quality at these same temperatures for 3 months. To determine the freezing kinetics of the seeds, a data acquisition system was developed, using microthermopares whose measurable temperature range was -170 to $+180^{\circ}\text{C}$, with an accuracy of $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$. The data analysis was performed on the Matlab software, using non-linear regression applying the Gauss-Newton method, whose mathematical models are based on the Fourier heat transfer equation. According to the results, it is concluded that the model I of Cavalcanti-Mata and Duarte is the one that best represents the kinetic behavior of the freezing of peanut seeds, in view of having the smallest relative average error P (%) for all temperatures, as well as the highest coefficient of determination R^2 . With the Fourier model, using the first term of the series and the Model I by Cavalcanti Mata & Duarte, the effective thermal diffusivity was determined, whose variation was from 0.416 to $2.197 \text{ mm}^2/\text{s}$ the activation energy found was 1.04 kJ mol^{-1} to 2.2 kJ mol^{-1} , for the respective models. Enthalpy and entropy increased with decreasing temperature, respectively from 6.7 to $1003.37 \text{ J mol}^{-1}$, and from -349.76 to $-344.11 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, being that for Gibbs free energy there is a decrease from $84.99 \text{ kJ mol}^{-1}$ to $43.33 \text{ kJ mol}^{-1}$ with decreasing temperature. Regarding the physiological quality of BR1 peanut seeds, there were no changes in germination and vigor for the period of 3 months indicating that they can be cryopreserved at -150°C .

Keywords: Thermal Diffusivity. Activation energy. Gibbs Free Energy. Enthalpy. Entropy.

1 Introdução

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, 2018).

A espécie *Arachis hypogaea* L, denominada comercialmente de amendoim, é uma semente ortodoxa amplamente cultivada no mundo, originária do continente sul-americano. 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 dados do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos de 2016, os Estados Unidos ocupam o quarto lugar com uma produção anual de 2,6 milhões de toneladas métricas (WANG *et al.*, 2016). Conforme o relatório da OCDE/FAO 2018-2027, o Brasil, devido a sua biodiversidade, desempenhará um papel fundamental como um dos principais fornecedores de alimentos para o mundo, juntamente com a Federação Russa, Índia, China, Europa Ocidental e os Estados Unidos (OCDE/FAO, 2018).

Com relação ao mercado interno, mais explicitamente no semiárido do Nordeste, várias culturas são estratégicas para um desenvolvimento de uma cadeia de produção, entre elas destaca-se o amendoim. A expansão da cultura, nessa região, se deve as várias características da semente tais como a qualidade nutricional e a extração do óleo vegetal, tanto para a alimentação como para a produção de energia.

O clima da região semiárida não é limitante à sua produção e sim um fator importante na vantagem competitiva, pois as áreas do semiárido do Nordeste que se beneficiam da irrigação são capazes de proporcionar um maior controle no desenvolvimento dessa cultura.

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. As sementes, quando secas, possuem entre 6 e 8% de teor de água, 22 e 30% de proteína, 43 e 54% de materiais graxos (lipídios), 10 e 16% de carboidratos, 3 e 4 % de fibras e 1 e 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 durante o armazenamento e transporte; esse fenômeno pode afetar seu valor nutricional e diminuir sua importância agrícola (LIU *et al.*, 2019).

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 o 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.

Para que essa finalidade de desenvolvimento de novos cultivares seja atingida, torna-se necessário a existência de bancos de germoplasma, onde são trabalhadas as principais características de cada cultivar, gerando a criação de novas variedades. Normalmente os bancos de germoplasma convencionais mantêm essas coleções de variedades condicionadas em câmaras refrigeradas à 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.

A perda da viabilidade genética ou erosão genética compromete diretamente a sustentabilidade da agricultura, pois a aquisição contínua de genes requerem cada vez mais o aprimoramento da conservação do germoplasma, implicando no controle de várias características de interesse, pois os recursos genéticos são fundamentais aos programas de melhoramento com o objetivo de manter plantas mais produtivas, resistentes a pragas e doenças, e no desenvolvimento de variedades mais específicas com implicações na diversidade intraespecífica.

Entre os métodos de armazenamento que garantam a qualidade fisiológica dos produtos agrícolas, a criopreservação a baixas temperaturas é atualmente a técnica mais eficaz, pois permite que o material biológico seja preservado com eficiência. As temperaturas para criopreservação devem estar abaixo de -130°C, pois, a essas temperaturas, o germoplasma das espécies vegetais entra em estado, praticamente, de latência, deixando a sua taxa respiratória ínfima e, conseqüentemente, repercutindo na sua longevidade.

De acordo com Luciano *et al.* (2019), este processo de criopreservação de sementes é estudado mundialmente para auxiliar na sobrevivência dessas espécies vegetais por longos períodos ou por período de tempo considerado indeterminado, evitando-se, assim, a erosão genética.

O alvo principal da criopreservação são as sementes ortodoxas, pois essas espécies vegetais, no mecanismo de resposta das células, respondem muito bem quando submetidas às condições de desidratação e resfriamento. Portanto, essa tecnologia está presente, cada vez mais, no desenvolvimento das espécies e nos vários campos da ciência, principalmente na Engenharia Genética e na Biotecnologia.

Várias pesquisas de armazenamento de sementes ortodoxas já foram realizadas. Entre as mais recentes, pode-se citar as sementes de cebola (MOLINA *et al.*, 2006), de *Physalis angulata* (FARIA *et al.*, 2016), de feijão (BÁRBARA *et al.*, 2015) e de maracujá amarelo (MELETTI *et al.*, 2007).

Deve-se levar em consideração, ainda, que o sucesso de criopreservação das espécies vegetais depende do conhecimento da fisiologia do desenvolvimento de cada espécie, pois, durante a redução da temperatura e/ou o congelamento, o material biológico pode sofrer danos mecânicos, bioquímicos e osmóticos nos tecidos, principalmente nos sistemas lipossomáticos e nas estruturais dos ácidos nucléicos. Assim, a velocidade da cristalização da água, de acordo com a temperatura, define o tamanho, a morfologia e a distribuição dos cristais de gelo no interior, na estrutura intra e extracelular. Portanto, as baixas temperaturas de congelamento originam cristais mais regulares, definindo uma simetria e um arranjo cristalino organizado, com o arredondamento dos cristais assegurando a integridade celular. Em contraponto, quando se utilizam temperaturas mais altas de congelamento, ocorre o inverso com os cristais de gelo, formando-se, no interior do produto, cristais mais longos e acúleos, causando danos ao material.

Portanto, o objetivo desta pesquisa foi estudar as curvas de congelamento das sementes de amendoim, variedade BR1, a baixas temperaturas (-20°C, -50°C, -100°C e -150°C), através da aquisição automática de dados de temperatura, utilizando a plataforma experimental, determinando a sua difusividade térmica efetiva e a energia de ativação e permitindo, assim, estabelecer parâmetros termodinâmicos como a entalpia, entropia e a energia livre de Gibbs. Além

disso, as sementes de amendoim congeladas foram armazenadas por um período de 3 meses para verificar se existem alterações na sua qualidade fisiológica (germinação e vigor).

2 Referencial teórico

A criopreservação é uma técnica promissora para a conservação de materiais biológicos por longo prazo, incluindo as sementes oleaginosas, promovendo a preservação desses materiais a ultrabaixas temperaturas, inativando o metabolismo e, assim, preservando as sementes por períodos considerados indefinidos.

De acordo com Cavalcanti-Mata e Duarte (2011), existem 4 nomenclaturas para o congelamento realizado em baixas temperaturas: 1) lento, denominado congelamento convencional, cujo procedimento acontece em temperaturas que podem variar de 0 a -30°C; 2) intermediário, que vai da temperatura de -30 a -60°C; 3) rápido, denominado congelamento semicriogênico, cujo procedimento acontece nas temperaturas entre -60°C a -130°C; e, por fim, 4) ultrarrápido, 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.

Segundo Cavalcanti-Mata, Braga e Silva (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. Nestes, a forma e o tamanho dos cristais de gelo são intimamente dependentes das velocidades de congelamento.

Para realizar o congelamento das sementes a temperaturas negativas, utilizam-se as equações de transferência de calor. Essas resoluções estão no formato de equações diferenciais parciais que podem ter diferentes soluções e, portanto, a equação de transferência de calor para o caso específico de uma esfera pode ser dada pela Equação 1.

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2(\theta)} \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\frac{\partial T}{\partial \phi} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial T}{\partial \theta} \right) = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (1)$$

em que r , θ e ϕ são as coordenadas esféricas; α é a difusividade térmica (m^2/s); r é o raio de uma esfera (m); T_a é a temperatura ($^{\circ}C$); e t é o tempo (s) (BERGMAN *et al.*, 2018).

Essas resoluções estão no formato de equações diferenciais parciais que podem ter diferentes soluções e, portanto, é necessário definir o domínio, as condições de contorno e condições iniciais, nas quais a solução do problema pode ser desenvolvida. Assim, considerando-se a forma clássica da Equação 1 de transferência de calor e, considerando ainda, que seu processo se dá de forma unidimensional ou unidirecional, tem-se a Equação 2:

$$\frac{k}{\rho c_p} \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} = \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2)$$

em que $\alpha = \frac{k}{\rho c_p}$ (m^2/s) é definido como a difusividade térmica; T a temperatura ($^{\circ}C$); t é o tempo (s); ρ é a massa específica do material (kg/m^3); c_p é o calor específico do material ($kcal/kg \cdot ^{\circ}C$); e k é a condutividade térmica ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$).

A difusividade térmica é um dos mais importantes parâmetros para o processo de transferência de calor, mensurando a velocidade com que o calor se difunde através de um material. Assim, para materiais com elevados valores de α , as mudanças nas condições térmicas ocorrerão mais rapidamente, enquanto materiais com valores menores para α , responderão de forma mais lenta, portanto, gastando mais tempo para atingir uma nova condição de equilíbrio, ou seja, quando não há mais variação de temperatura no tempo, $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$ (BERGMAN *et al.*, 2018).

Mohsenin (1986), considerando a Equação 1, para um problema de transferência de calor unidirecional, cita uma solução analítica considerando o material como uma esfera de raio (r_m). O valor de r_m corresponde ao raio equivalente, que permite aproximar o volume de material, com formas semiesféricas, em um volume igual a um material esférico, com seu raio correspondente. Essa técnica é utilizada para produtos com formas de elipsoides, prolatos e oblatos.

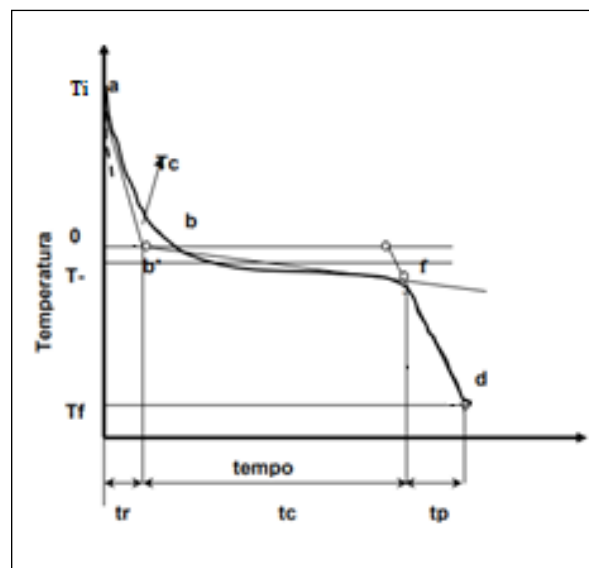
$$\frac{T - T_{\infty}}{T_i - T_{\infty}} = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\text{sen}(M_n) - M_n \cos(M_n)}{M_n - \text{sen}(M_n) \cos(M_n)} \exp\left(\frac{M_n^2}{r_m^2} \alpha t\right) \cos\left(M_n \frac{r}{r_m}\right) \quad (3)$$

em que T_i é a temperatura inicial da semente ($^{\circ}C$); T_{∞} é a temperatura de congelamento ($^{\circ}C$); M_n é a Raiz da equação transcendental; r_m é o raio de uma esfera de mesmo volume da semente (m).

O comportamento da temperatura é um somatório de exponenciais com coeficientes variáveis em função de n , para cada instante de tempo t . Nesse sentido, Cavalcanti Mata *et al.* (2012) aplicaram a modelagem matemática da Equação (3) em sementes de feijão de formato elipsoidal e utilizaram o raio r_m , considerando esse elipsoide como uma esfera de igual volume do elipsoide; além disso, estudaram seu comportamento cinético de congelamento para temperaturas entre -25 e $-196^{\circ}C$.

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



Fonte: Elaborado pelos autores

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 (ab). O segundo estágio do congelamento refere-se ao período em que a temperatura sofre pequena variação, onde a maior parte da água está se transformando em gelo (bf). No período de redução da temperatura negativa, no qual a maior parte da água já foi convertida em gelo, tem-se o terceiro período, que vai até atingir uma temperatura final (fd).

Com base no tratamento matemático, o conhecimento das propriedades termodinâmicas nas etapas de congelamento também é importante, pois os fenômenos 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 os processos de resfriamento e congelamento. A entropia pode estar associada à ligação ou repulsão das moléculas de água dos componentes da matéria-prima no sistema e está associada com o arranjo espacial da relação água-produto. Assim, de acordo com Oliveira *et al.* (2011), 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. Mudanças na energia livre de Gibbs, durante a passagem da água do estado líquido para o estado sólido, estão associadas à energia requerida para transferir moléculas de água do estado líquido para o sólido, iniciando-se na superfície do produto, no caso do congelamento, e vice-versa, no caso do descongelamento.

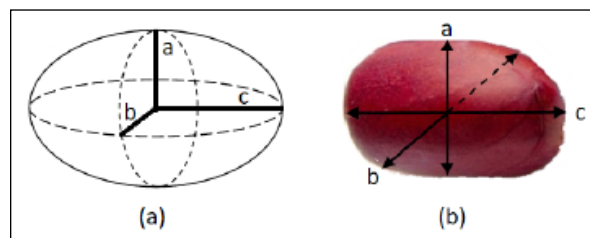
3 Material e métodos

Este trabalho experimental foi desenvolvido no Laboratório de Criogenia da Unidade Acadêmica de Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Campina Grande. As sementes de amendoim foram cedidas pela Embrapa Campina Grande e transportadas para o laboratório, onde se procedeu a seleção das sementes com ausência de danos mecânicos, boa sanidade e uniformidade de tamanho. Para o estudo da cinética de congelamento, um parâmetro físico fundamental é o raio da semente, tendo em vista que o resfriamento é um processo de transferência de calor e, portanto, governado por uma equação diferencial parcial, de acordo com Equação 1 para coordenadas esféricas.

Como as sementes de amendoim não apresentam o formato esférico, foi utilizada a metodologia apresentada por Mohsenin (1986) para extrair um raio médio equivalente para sementes não esféricas, através da comparação volumétrica. Assim, para determinar o volume mediu-se as dimensões geométricas dos três diâmetros das sementes de amendoim, determinando-se os seus raios, conforme representado na Figura 2. Na Figura 2a 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 (Figura 2b).

Figura 2 – (a) Eixos triaxiais do Elipsoide; (b) Semente de amendoim



Fonte: Elaborado pelos autores

Portanto, o volume do amendoim é determinado por:

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

e o raio médio equivalente ao volume da semente de amendoim considerada como uma esfera é calculado pela Equação 5:

$$r_m = \sqrt[3]{\frac{V_g (3)}{4 \pi}} \quad (5)$$

Assim, as medições do diâmetro maior (2c), diâmetro intermediário (2b) e diâmetro menor (2a) foram realizadas utilizando-se um paquímetro digital, cuja resolução é de 0,01mm.

3.1 Plataforma experimental

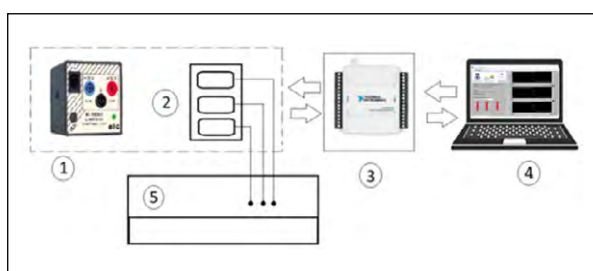
Para o estudo da cinética de congelamento do amendoim, foram utilizadas as temperaturas de -20°C, -50°C, -100°C e -150°C. Os equipamentos utilizados foram, respectivamente, um freezer vertical, da Metalfrio, com controle de temperatura (-20°C); um ultra freezer horizontal da Indrel, com controle de temperatura 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 ±1°C para as temperaturas de -100°C e -150°C

Para monitoramento das temperaturas, foi desenvolvida uma plataforma experimental para aquisição dos dados das temperaturas, cujo

arcabouço está ilustrado na Figura 3. 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 $+180^\circ\text{C}$.

Figura 3 – 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;
- 5- Freezer

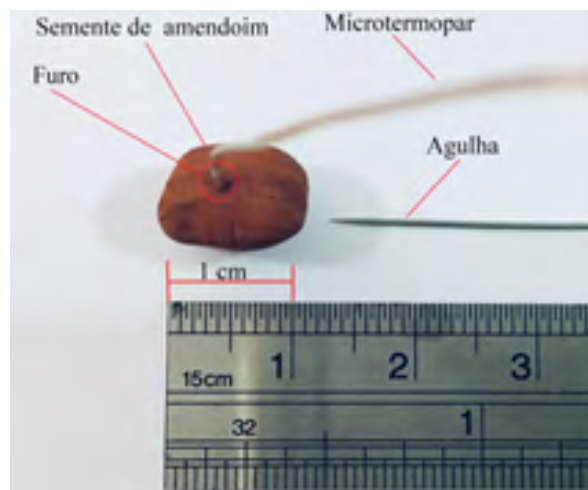


Fonte: Elaborado pelos autores

Para um melhor acompanhamento dos dados, foi desenvolvida uma interface com o software Labview, na qual é possível definir o nome do arquivo e o local em que os dados serão salvos. Na interface, uma tela demonstra a forma gráfica da variação das três temperaturas em função do tempo, facilitando que o usuário identifique rapidamente se há alguma inconsistência técnica, como, por exemplo, se algum termopar saiu do local de aferição.

Foram utilizados microtermopares, os quais foram introduzidos mecanicamente no centro geométrico da semente, conforme ilustrado na Figura 4. A perfuração foi realizada com uma agulha manual, e a fixação dos microtermopares feita com silicone, evitando-se o escoamento do material e tendo, além disso, o cuidado de não promover canais que possam alterar a leitura da temperatura no ponto central.

Figura 4 – Semente de amendoim com microtermopar introduzido



Fonte: Elaborado pelos autores

Para obtenção das curvas de congelamento, foram utilizadas duas repetições por temperatura, ou seja, como a plataforma experimental tem capacidade para testar até três amostras simultaneamente, foram submetidas aos testes, então, seis sementes por cada temperatura de referência, totalizando, ao final do trabalho, 24 amostras para as quatro temperaturas de congelamento. O tempo para registro da temperatura é inserido pelo usuário na interface desenvolvida no Labview; assim, para registro dos dados da temperatura em arquivo, foi definido o tempo de cinco segundos (5s).

3.2 Tratamento matemático

A modelagem matemática consiste em analisar o comportamento do fluxo de calor a partir do centro geométrico, considerando que o calor flui apenas na direção de uma única variável, ou seja, a solução da equação de transferência de calor deve ser unidirecional em função do raio, com o termopar localizado na região central, resultando no uso das Equações de 6 a 10.

$$\frac{T-T_\infty}{T_i-T_\infty} = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\text{sen}(M_n) - M_n \cos(M_n)}{M_n - \text{sen}(M_n) \cos(M_n)} \exp\left(\frac{M_n^2}{r_m^2} \alpha t\right) \quad (6)$$

Os modelos matemáticos utilizados para descrever a cinética de congelamento nas diversas temperaturas

(-20°C, -50°C, -170°C e -150°C) foram os de Fourier (Equação 6), utilizando o 1º termo da série, e os Modelos I e II propostos por Cavalcanti-Mata e Duarte (2011). O Modelo de Fourier que utiliza o 1º termo da série deriva da equação geral de transferência de calor (Equação 1); portanto, ao se fazer algumas simplificações, a Equação 6 de fluxo de calor pode ser escrita como a Equação 7:

$$RT = J \exp(k t) \quad (7)$$

em que:

$$RT = \frac{T - T_\infty}{T_a - T_\infty} \quad (8)$$

$$J = 2 \left[\frac{\text{sen}(M_n) - M_n \cos(M_n)}{M_n - \text{sen}(M_n) \cos(M_n)} \right] \quad (9)$$

$$k = \frac{M_1^2}{r_m^2} \alpha \quad (10)$$

em que $RT(t)$ é definido como razão de temperatura, T_a é a temperatura ambiente, T_∞ é a temperatura da unidade de congelamento, e J é considerado como o fator de atraso.

O Modelo I de Cavalcanti-Mata e Duarte (2011) é uma equação derivada do Modelo de Fourier, utilizando o primeiro termo da série, contudo o valor de J é deixado para o ajuste de uma regressão não linear e é denominado de J' . Neste modelo, os autores ressaltam existir uma correção potencial no tempo, atribuindo um coeficiente N , e seu modelo pode ser escrito conforme a Equação 11.

$$RT(t) = J' \exp\left(\frac{M_1^2 \alpha}{r_m^2} t^N\right) \quad (11)$$

O modelo apresentado na Equação 11 conserva as mesmas propriedades físicas do modelo físico de Fourier, ou seja, as constantes de congelamento definidas como $k = \frac{M_1^2 \alpha}{r_m^2}$ aparecem em ambas as equações. Portanto, o modelo da Equação 11 é chamado de semiteórico e pode ser utilizado para estudos das constantes de congelamento e parâmetros termodinâmicos (CAVALCANTI-MATA; DUARTE, 2011).

O Modelo II proposto por Cavalcanti-Mata e Duarte (2011) é um modelo empírico, em que os autores introduzem dois coeficientes na cinética de congelamento, enunciando que, no comportamento cinético, existe uma mudança de curvatura; dessa forma, o modelo pode ser escrito como:

$$RT(t) = A \exp\left(\frac{\psi_1}{r_m^2} t^{N_1}\right) + B \exp\left(\frac{\psi_2}{r_m^2} t^{N_2}\right) \quad (12)$$

em que:

ψ_1 e ψ_2 são constantes da cinética de congelamento;

A , B , N_1 e N_2 são coeficientes da equação de congelamento.

Neste trabalho, as curvas de congelamento foram ajustadas numericamente para os modelos referentes às equações 7, 11 e 12, utilizando-se regressão não linear, por meio do método Gauss-Newton e de Hooke-Jeeves pattern moves. As regressões não lineares foram avaliadas pelos coeficientes de determinação (R^2), pelo erro padrão ou erro médio estimado (SE) e pelo erro médio relativo (P):

$$SE = \sqrt{\frac{\sum (RT_{exp_i} - RT_{pre_i})^2}{GRL}} \quad (13)$$

$$P = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|(RT_{exp_i} - RT_{pre_i})|}{RT_{exp_i}} \quad (14)$$

em que RT_{exp_i} é a razão de temperatura experimental, RT_{pre_i} é a razão de temperatura predita pelo modelo, n é o número de amostras, e GLR é o grau de liberdade do modelo. Assim, pode-se analisar qual metodologia é mais eficiente para determinar o coeficiente de difusão e a energia de ativação (E_a), obtida pela equação de Arrhenius, cuja dependência é função da difusividade efetiva:

$$\alpha = D_0 \exp\left(\frac{E_a}{8,314 T}\right) \quad (15)$$

em que T é a temperatura em Kelvin, D_0 é uma constante, R é a constante universal dos gases, $8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ e é a energia de ativação (J mol^{-1}). A determinação da energia de ativação depende do bom ajuste do comportamento cinético das equações, de onde esta energia é obtida e da relação entre a difusividade térmica e o inverso da temperatura de congelamento.

Com a obtenção da energia de ativação e do parâmetro D_0 , determinam-se os cálculos das diferentes propriedades termodinâmicas do processo, tais como: entalpia, entropia e energia livre de Gibbs. Segundo Jideani e Mpotokwana (2009), esses três parâmetros podem ser determinados a partir das equações: 16, 17 e 18, respectivamente.

$$\Delta H = E_a - RT \quad (16)$$

$$\Delta S = R \left[\ln(D_0) - \ln\left(\frac{k_b}{k_p}\right) - \ln(T) \right] \quad (17)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (18)$$

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

Portanto, a acurácia dos parâmetros físicos retirados da cinética de congelamento depende da qualidade dos dados coletados, bem como da análise dos modelos matemáticos aos quais os dados foram submetidos, via regressão não linear.

3.3 Qualidade fisiológica das sementes

As sementes de amendoim, variedade BR1, após a cinética de congelamento, foram crioconservadas por 3 meses às temperaturas de -20°C , -50°C , -100°C e -150°C , para determinar se sua qualidade fisiológica era mantida nessas condições. Esse período dá um indicativo sobre a possibilidade de essas sementes serem crioconservadas, contudo seu período de crioconservação fica indeterminado até que os bancos, com o passar dos anos, possam determinar os limites deste período.

A semente de amendoim, por ter um alto grau de contaminação de fungos foi previamente tratada com Fludioxonil + Metalaxyl, na dosagem de $1 \text{ mL}/10 \text{ kg}$, cujo nome comercial é Maxim XL (MARCHI; CICERO; GOMES JUNIOR, 2011)

A germinação foi conduzida de acordo com as Regras para Análises de Sementes (BRASIL, 2009). As sementes de amendoim foram distribuídas em rolos de papel de germinação umedecidos com quantidade de água destilada equivalente a três vezes a massa do substrato seco e, em seguida, colocados em câmara de germinação a 25°C . Foram preparados 8 rolos de 25 sementes, estabelecendo-se as repetições para cada tratamento.

As avaliações foram realizadas no quinto e no décimo dia após a semeadura. O vigor foi determinado com a 1ª contagem do teste de germinação, realizada pela contagem das plântulas normais. Com a 2ª contagem (depois de 10 dias), determinou-se o percentual de sementes germinadas.

3.4 Procedimento estatístico

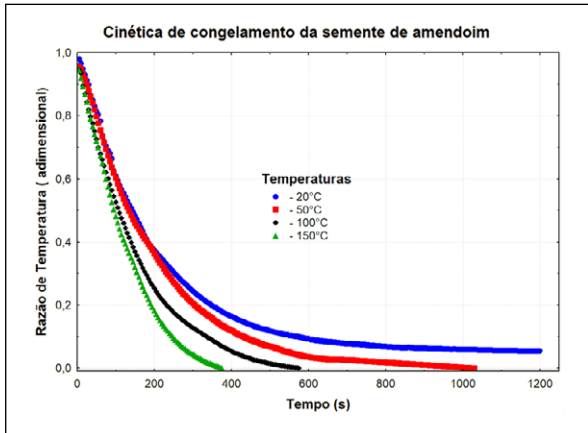
Neste trabalho, para o processamento dos dados, foi utilizado o *software* Statistica 8.0 e *Curve Fitting Toolbox™* do Matlab 2013.

4 Resultados e discussão

A metodologia de determinação do raio médio equivalente utilizado fez com que o amendoim tivesse um bom ajuste dos dados experimentais com os dados calculados, sendo estes superiores, em sua grande maioria, a 0,99 ou 99%. Na literatura, muitos pesquisadores, para os mais diferentes produtos, utilizaram essa metodologia com sucesso. Goldfarb *et al.* (2010), por exemplo, a utilizou para crioconservação do pinhão manso; Cavalcanti-Mata *et al.* (2012), para congelamento de sementes de feijão; e Luciano *et al.* (2019), no congelamento de sementes do feijão-fava.

Os dados experimentais da cinética do congelamento das sementes de amendoim nas temperaturas de -20°C , -50°C , -170°C e -150°C encontram-se na Figura 5, na próxima página.

Figura 5 – Curvas experimentais da cinética de congelamento das sementes de amendoim

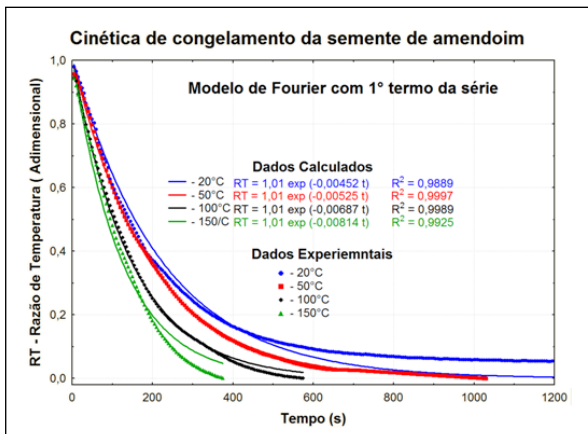


Fonte: Elaborado pelos autores

Observa-se, na Figura 5, que, como os dados foram gravados a cada 5 segundos, existe uma densidade elevada de pontos de dados, fazendo com que praticamente exista uma linha contínua. Percebe-se, nesta figura, que o tempo necessário para atingir o equilíbrio térmico, isto é, $RT=0$, para acinética de congelamento à temperatura (T_{∞}) de -150°C , foi 375 segundos; para a curva de -100°C , 575 s; para a de -50°C , 1030 s; para a de -20°C , foram necessários 1685 s. A estabilidade, contudo, não é mostrada neste gráfico.

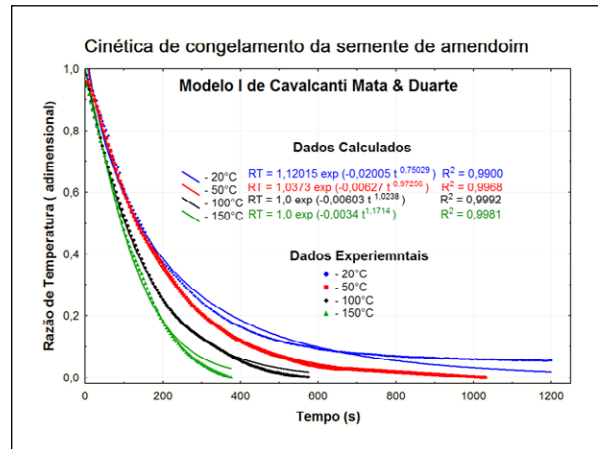
Nas Figuras 6 a 8 estão, respectivamente, os dados experimentais e calculados, utilizando o 1º termo da Equação Fourier e o Modelo I de Cavalcanti-Mata e Duarte.

Figura 6 – Cinética de congelamento das sementes de amendoim às temperaturas de -20°C , -50°C , -100°C , -150°C , utilizando o 1º termo da Equação Fourier



Fonte: Elaborado pelos autores

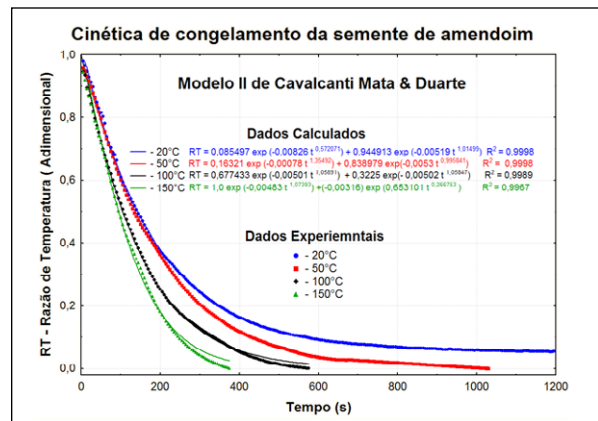
Figura 7 – Cinética de congelamento das sementes de amendoim às temperaturas de -20°C , -50°C , -100°C , -150°C , utilizando o Modelo I de Cavalcanti Mata e Duarte



Fonte: Elaborado pelos autores

Observa-se, nas Figuras 6 e 7, que, para a temperatura de -50°C , o coeficiente de determinação foi 99,97%, para ambos os modelos. Também é possível perceber que, entre esses dois modelos, o Modelo I de Cavalcanti-Mata e Duarte representa melhor os dados experimentais para todas as temperaturas estudadas, 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.

Figura 8 – Cinética de congelamento das sementes de amendoim às temperaturas de -20°C , -50°C , -100°C , -150°C , utilizando o Modelo II de Cavalcanti Mata e Duarte



Fonte: Elaborado pelos autores

Luciano *et al.* (2019) também estudaram as equações de Fourier utilizando o 1º termo da série e o

Modelo I de Cavalcanti-Mata e Duarte, para sementes de feijão-fava. O estudo foi à temperatura de -150°C, para teores de água variando entre 10% a 50% base úmida, e concluiu, igualmente, que o Modelo I de Cavalcanti-Mata e Duarte representa melhor os dados experimentais que o Modelo de Fourier utilizando o 1º termo da série.

Verifica-se, de modo geral, que o erro quadrático médio é pequeno e que o coeficiente de determinação R² é superior a 0,99, sinalizando que a modelagem usando a equação de Fourier configura também uma boa aproximação. Considerando o argumento da função exponencial da Equação 6 e da Equação 11,

$\frac{M_{1\alpha}^2}{r_m^2}$, e comparando-o com as interpolações apresentadas na Figuras 6 e 7, é possível extrair o coeficiente de difusão efetivo α .

Nas Tabelas 1 e 2, estão os valores obtidos para a cinética de congelamento do amendoim, em que os coeficientes de difusão efetivo (α) estão variando, para o Modelo de Fourier e Modelo I de Cavalcanti-Mata e Duarte, respectivamente, de 1,056 a 1,903mm²/s e de 0,416 a 2,197mm²/s em função da temperatura. Nota-se que, à medida que a temperatura de congelamento é reduzida, há um aumento do coeficiente de difusão, indicando que o tempo para o congelamento é menor.

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

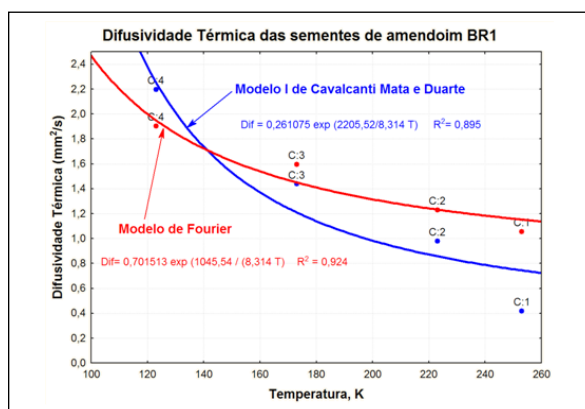
$T_{ref}(^{\circ}C)$	J'	r_m (mm)	$\frac{M_{1\alpha}^2}{r_m^2}$	M_1	α (mm ² /s)	R ² (%)	SE	P(%)
-20	1,01	4,829	0,00452	0,316	1,056	98,89	0,09891	21,03
-50	1,01	4,832	0,00525	0,316	1,228	99,97	0,01449	5,890
-100	1,01	4,817	0,00687	0,316	1,596	99,89	0,01851	6,941
-150	1,01	4,832	0,00814	0,316	1,903	99,25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

Tabela 2 – Parâmetros da cinética de congelamento do Modelo de Cavalcanti Mata e Duarte (2011)

$T_{ref}(^{\circ}C)$	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	4,83	0,017895	1,0014	0,416	99,00	0,0886	14,34
-50	1,01109	4,83	0,004587	0,3323	0,969	99,96	0,0044	2,37
-100	1,00838	4,82	0,005453	0,2890	1,517	99,90	0,01151	6,23
-150	1,002859	4,83	0,002690	0,1690	2,197	99,66	0,01934	7,28

A Figura 9 representa a relação da difusividade térmica efetiva em função da temperatura (K), obtida do Modelo de Fourier e do Modelo I de Cavalcanti-Mata e Duarte. Nessa mesma figura, estão os parâmetros da Equação 15, a partir dos quais é obtida a energia de ativação do processo de congelamento pelo Modelo de Fourier e pelo Modelo I de Cavalcanti-Mata e Duarte. Para esses modelos, a energia de ativação do processo de congelamento das sementes de amendoim é de 1,045kJ mol⁻¹e de 2,205 kJ mol⁻¹, respectivamente. A equação usada foi a de Arrhenius, uma vez que esta equação é utilizada para explicar as reações químicas.

Figura 9 – Energia de ativação do amendoim de acordo com os Modelos de Fourier e de Cavalcanti-Mata e Duarte



Fonte: Elaborado pelos autores

A ocorrência de uma reação química está relacionada, obrigatoriamente, com o contato entre as moléculas reagentes e uma energia mínima necessária. Esta energia mínima para a ocorrência da reação é chamada energia de ativação; portanto, pode-se utilizar a equação de Arrhenius 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.

As propriedades termodinâmicas são calculadas por meio das Equações 16 a 18, partindo da energia de ativação. Dessa forma, na Tabela 3 são apresentadas, respectivamente, a entalpia, ΔH (J mol⁻¹); a entropia, ΔS (J mol⁻¹K⁻¹); e a energia livre de Gibbs, ΔG (J mol⁻¹).

Tabela 3 – Parâmetros termodinâmicos

Amendoim	Temperatura (°C)		
	ΔH	ΔS	ΔG
-20°C	6,7	-349,76	84998,78
-50°C	172,37	-349,05	78010,54
-100°C	587,87	-346,94	60608,55
-150°C	1003,37	-344,11	43328,37

Conforme pode ser observado na Tabela 3, a entalpia é positiva e aumenta com a diminuição da temperatura, indo de 6,7 a 1003,37 J mol⁻¹, o que implica dizer que, quanto menor for a temperatura, mais energia será necessária ao processo de congelamento. Nessa mesma tabela também se observa que a entropia é negativa e aumenta de -349,76 para -344,11 J mol⁻¹ K⁻¹, verificando-se a não espontaneidade do processo. Isso dá a entender que as moléculas no processo de congelamento tendem a uma maior organização, diminuindo sua entropia ou seu grau de desorganização. Em relação à energia livre de Gibbs, $\Delta G > 0$ para todas as temperaturas, esta indica que o processo não acontece de forma espontânea, ou seja, é necessário um gasto de energia para se fazer a redução da temperatura. A energia de Gibbs diminui de 84998 para 43328,37 J mol⁻¹, em função da redução da temperatura de -20°C para -150°C, fazendo com que exista uma maior coesão molecular. Igualmente, 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 à temperatura de equilíbrio de congelamento. Na Figura 8, encontra-se a cinética de congelamento da semente de amendoim pelo Modelo II de Cavalcanti-Mata e Duarte, na qual se constata que o modelo representa melhor o comportamento cinético do congelamento das sementes de amendoim. Embora não se permita extrair os diversos parâmetros físicos do processo de congelamento, a aplicação deste modelo permite estabelecer constantes ou coeficiente para a cinética de congelamento (ψ_1 e ψ_2).

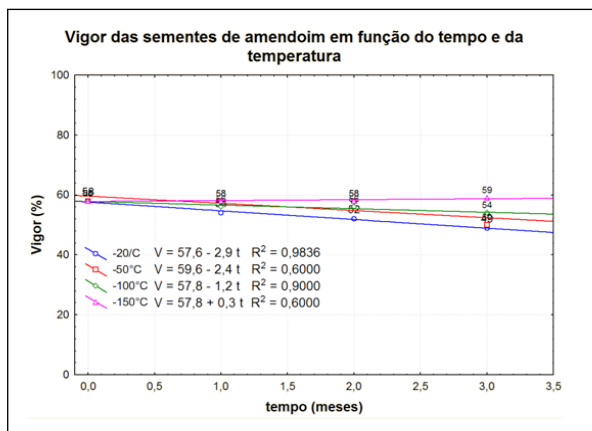
Cavalcanti-Mata *et al.* (2012) estudaram a cinética de congelamento da semente de feijão, variedade gordo, para as temperaturas de -25°C, -50°C, -170°C e -196°C. Os autores analisaram 3 modelos (Modelos de Fourier utilizando o 1° termo da série, Modelo I de Cavalcanti-Mata e Duarte e Modelo II de Cavalcanti-Mata e Duarte) para o congelamento da semente do feijão gordo, com teor de água de 10,8% base úmida, e verificaram que, entre os três modelos estudados, o que melhor representava os dados experimentais era o Modelo II de Cavalcanti-Mata e Duarte. Este Modelo, contudo, de acordo com os autores, não permite obter outros parâmetros, como a difusividade efetiva e o valor da energia de ativação, como proposto no Modelo I de Cavalcanti-Mata e Duarte.

4.1 Qualidade fisiológica

A finalidade do congelamento a baixas temperaturas é a preservação das sementes, diminuindo a sua atividade biológica e, conseqüentemente, 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, esses parâmetros foram avaliados por um período de três meses, pois, de acordo com Cavalcanti-Mata *et al.* (2012), as sementes, quando ultrapassam esse período de armazenagem em balcões criogênicos sem alteração significativa de sua qualidade fisiológica, apresentam um indicativo de que podem ser criopreservadas por períodos de tempos indefinidos. Constata-se, nas Figuras 10 e 11, que a germinação e o vigor das sementes de amendoim a -150°C são mantidos pelo período de três meses e que a -100°C existe uma diminuição no vigor das sementes, mas não na sua germinação.

Nas temperaturas de -50°C e -20°C, verifica-se uma diminuição da germinação e do vigor das sementes de amendoim, após três meses de armazenamento.

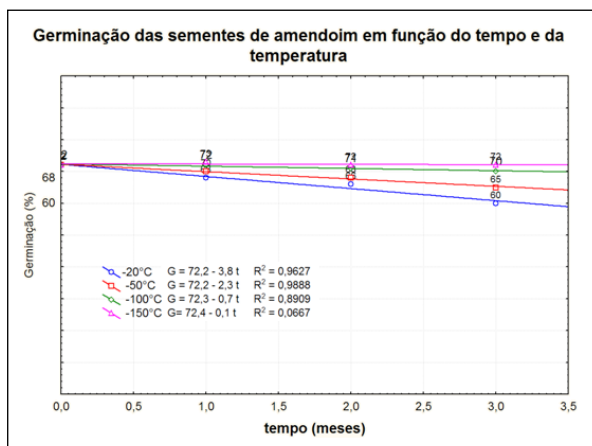
Figura 10 – Vigor das sementes de amendoim em função do tempo e da temperatura



Fonte: Elaborado pelos autores

Constata-se, portanto, que as sementes de amendoim podem ser crioconservadas à temperatura de -150°C, por longos períodos de tempo, uma vez que não ocorreu nenhuma alteração na sua qualidade fisiológica nesses 3 meses. De acordo com Cavalcanti-Mata *et al.* (2012), quando isso ocorre por esse período de tempo, só com trabalhos extensivos poderá ser constatada a degeneração genética do material analisado e qual o tempo para sua reprodução, podendo levar séculos para que isso ocorra.

Figura 11 – Germinação das sementes de amendoim em função do tempo e da temperatura



Fonte: Elaborado pelos autores

Luciano *et al.* (2019), trabalhando com feijão-fava, também constataram que essas sementes não alteraram o seu comportamento fisiológico quando armazenadas 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.

5 Conclusão

A análise dos dados por meio de regressão não linear, para o Modelo de Fourier e o Modelo I Cavalcanti-Mata e Duarte, estabelece que ambas as metodologias podem ser utilizadas e que o modelo semiteórico de Cavalcanti-Mata e Duarte, mesmo com um grau de liberdade a mais, permite um ajuste melhor aos dados experimentais; mostra, além disso, que os parâmetros que definem a energia de ativação, entalpia, entropia e energia livre de Gibbs podem ser melhor equacionados a partir do Modelo I Cavalcanti-Mata e Duarte quando comparados com esses dados obtidos pela equação de Fourier, utilizando o 1º termo da série. Através dos testes de germinação e vigor das sementes de amendoim, conclui-se que elas podem ser crioconservadas à temperatura de -150°C, por um período de 3 meses, tendo um indicativo de que elas podem ser criopreservadas por longos períodos de tempo.

REFERÊNCIAS

- BÁRBARA, E. P. S.; SILVA, A. A.; SOUZA, M. M. O. R.; GURGEL, Z. E. R.; 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.
- BERGMAN, T. L.; LAVINE, A. S.; INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P. **Fundamentals of heat and mass transfer**. 8. ed. Nova Jersey, EUA: John Wiley and Sons, 2018. 404 p.
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Regras para Análise de Sementes**. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. Brasília, DF: Mapa/ACS, 2009. 398p.
- CÂMARA, G. M. S. **Estudo da planta de amendoim**. Piracicaba: USP/ESALQ, 2015.
- 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.; BRAGA, M. E. D.; SILVA, M. 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.

- CAVALCANTI-MATA, M. E. R. M.; MORAIS, J. O.; DUARTE, M. E. M.; FARIAS, P. A.; QUEIROZ, A. J. M. 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.
- EL-RAWAS, A.; HVIZDZAK, A.; DAVENPORT, M.; BEAMER, S.; JACZYNSKI, J.; MATAK, K. Effect of electron beam irradiation on quality indicators of peanut butter over a storage period. **Food Chemistry**, v. 133, n. 1, p. 212-219, 2012.
- OECD/FAO. OECD-FAO Agricultural Outlook 2018-2027. Paris: OECD Publishing; Rome: Food and Agriculture, 2018. 107 p. DOI: https://doi.org/10.1787/agr_outlook-2018-en. Disponível em: <http://www.fao.org/3/i9166en/i9166EN.PDF>. Acesso em: 14 out. 2019.
- FARIA, C. V. N.; PAIVA, R.; FREITAS, R. T.; FIGUEIREDO, J. R. M.; SILVA, D. P. C.; REIS, M. V. Criopreservação de sementes de *Physalis angulata* L. por meio da desidratação em sílica gel. **Plant Cell Cult. Micropropag**, v. 12, n. 2, p. 27-33, 2016.
- GOLDFARB, M. *et al.* Cinética de congelamento criogênico de sementes de pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.). **Engenharia Ambiental**, v. 7, n. 1, p. 195-203, jan./mar. 2010.
- JIDEANI, V. A.; MPOTOKWANA, S. Modeling of water absorption of Botswana bambara varieties using Peleg's equation. **Journal of Food Engineering**, v. 92, n. 2, p. 182-188, 2009.
- LEITE, J. C. A. **Cinética de resfriamento e caracterização física da manga (*Mangifera indica* L.) variedade Tommy Atkins**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2005.
- LIU, KUNLUN; LIU, YING; CHEN, FUSHENG. Efeito da temperatura de armazenamento na oxidação lipídica e alterações no conteúdo de nutrientes de amendoim. **Ciência e Nutrição de Alimentos**, v. 7, n. 7, p. 2280-2290, 2019.
- 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.
- MARCHI, J. L.; CICERO, S. M.; GOMES JUNIOR, F. G. Utilização da análise computadorizada de plântulas na avaliação do potencial fisiológico de sementes de amendoim tratadas com fungicida e inseticida. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 33, n. 4, p. 652-662, 2011.
- MELETTI, L. M. M.; BARBOSA, W.; VEIGA, R. F. A.; PIO, R. Criopreservação de sementes de seis acessos de maracujazeiro. **Scientia Agraria Paranaensis**, v. 6, n. 1-2, p. 13-20, 2007.
- MOHSENIN, N. N. **Physical properties of plant and animal materials**. 1986.
- MOLINA, T. F.; TILIMANN, M. A. A.; DODE, L. B.; VÉGAS, J. Criopreservação em sementes de cebola. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 28, n. 3, p.72-81, 2006.
- MORETZSOHN, M. C.; GOUVEA, E. G.; INGLIS, P. W.; LEAL-BERTIOLI, S. C.; VALLS, J. F.; BERTIOLI, D. J. A study of the relationships of cultivated peanut (*Arachis hypogaea*) and its most closely related wild species using intron sequences and microsatellite markers. **Ann. Bot. Lond**, v. 111, p. 113-126, 2013.
- OLIVEIRA, G. H. H.; CORRÊA, P. C.; SANTOS, E. S.; TRETO, P. C.; DINIZ, M. D. M. S. Evaluation of thermodynamic properties using GAB model to describe the desorption process of cocoa beans. **International Journal of Food Science and Technology**, Londres, v. 46, n. 10, p. 2077-2084, 2011.
- QIANG, W.; LIU, H. Z.; SHI, A. M.; HUI, H.; LI, L.; LI, W.; YU, H. W. Review on the processing characteristics of cereals and oilseeds and their processing suitability evaluation Technology. **Journal of Integrative Agriculture**, v. 16, n. 12, p. 2886-2897, 2017.
- TRESENA, N. L.; CAVALCANTI-MATA, M. E. R. M. C.; DUARTE, M. E. M.; MORAES, A. M.; 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. 87-93, 2009
- UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE, NATIONAL AGRICULTURAL STATISTICS Service. Crop Prod. 502. ISSN: 1936-3737. June 2016
- WANG, QIANG (ed.). **Peanuts: Processing technology and product development**. [S.l.]: Academic Press, 2016
- WANG, Q.; WANG, H. Características de processamento de amendoim e avaliação da qualidade. Singapura: Springer, 2018.