

Modelagem estatística do processo de secagem das folhas de “falso-Jaborandi” (*Piper aduncum* L.)

Maria Heloisa Junqueira¹; Valdiney Cambuy Siqueira²; Fernanda Pimentel da Silva¹; Jean Carlos do Carmo Gauer³; Stanley Stéfano Perin Gonella³

¹ Mestranda em Engenharia Agrícola, Faculdade de Ciências Agrárias, UFGD, Dourados – MS

² Agrônomo, Prof. Adjunto, Faculdade de Ciências Agrárias, UFGD, Dourados – MS

³ Graduando em Engenharia Agrícola, Faculdade de Ciências Agrárias, UFGD, Dourados - MS

RESUMO

Foi objetivo do presente estudo avaliar a cinética de secagem das folhas de “falso-Jaborandi” (*Piper aduncum* L), em camada delgada, sob diferentes temperaturas. Foram ajustados 13 diferentes modelos matemáticos tradicionalmente utilizados para representar a cinética de secagem de produtos agrícolas, bem como determinou-se o coeficiente de difusão efetivo, a energia de ativação e as propriedades termodinâmicas. As folhas foram colhidas com teor de água inicial de aproximadamente 78% (b.u.), e submetidas à secagem nas temperaturas de 40, 50, 60 e 70 °C, com velocidade do ar de aproximadamente 0,85 m s⁻¹. Conclui-se que os modelos de Midilli e Valcam podem ser utilizados para representação da secagem de “falso-Jaborandi” em camada delgada. O coeficiente de difusão efetivo aumentou com a elevação da temperatura. A energia de ativação para difusão líquida, para o intervalo de temperatura de 40 a 70 °C, durante a secagem das folhas, foi de aproximadamente 55,64 kJ mol⁻¹ obtida através da equação de Arrhenius. Os valores de entalpia e entropia específica reduzem conforme o aumento da temperatura do ar de secagem, enquanto a energia livre de Gibbs tiveram seus valores elevados.

Palavras-chave: Energia de ativação; coeficiente de difusão; propriedades termodinâmicas; razão de umidade, cinética de secagem.

Statistical modeling of the drying process of “falso-Jaborandi” (*Piper aduncum* L) leaves

ABSTRACT

The objective of this study was to evaluate the drying kinetics of “falso-Jaborandi” (*Piper aduncum* L), on thin layer under different temperatures. Were adjusted 13 different mathematical models traditionally used for representing the kinetics of drying agricultural products, and determined the effective diffusion coefficient, the activation energy and thermodynamic properties. The leaves were collected with an initial water content of approximately 78% (b.u.), and drying at temperatures of 40, 50, 60 and 70 ° C, at an air speed of approximately 0.85 m s⁻¹. We conclude that the models Midilli and Valcam can be used to represent the “falso-Jaborandi” drying on thin layer. The effective diffusion coefficient increased as the temperature increased. The activation energy for liquid diffusion, for the temperature range of 40 to 70 ° C during drying the of the leaves was approximately 55.64 kJ mol⁻¹ obtained by the Arrhenius equation. The values of enthalpy and specific entropy decreased as the drying ar temperature increased, while the Gibbs free energy had their values increased.

Keywords: activation energy; diffusion coefficient; thermodynamic properties; moisture ratio, drying kinetics.

1 INTRODUÇÃO

Segundo estimativas da Organização Mundial da Saúde (OMS), 80% de toda a população mundial, com ênfase maior nos países subdesenvolvidos, substituem necessidades médicas primárias pelo uso de plantas medicinais (RATES, 2001). Dentre as espécies de plantas medicinais, as do gênero *Piper* tem merecido destaque, devido a sua produção de óleos essenciais, que as tornam aptas não só para fins medicinais, mas também para produção de cosméticos e inseticidas (BEZERRA et al., 2007; SILVA e MACHADO, 1999).

A espécie *Piper aduncum* L., popularmente conhecida como jaborandi ou falso-jaborandi possuem compostos orgânicos de ação antifúngica que atuam na eliminação de doenças de pele e cabelos, além disso, por possuir altos teores de dilapiol em seu óleo essencial, esta planta medicinal é bastante utilizada pela sua ação estimulante da digestão do fígado e cicatrização, apresentando também compostos na ação antimicrobiana (NAVICKIENE et al., 2000; MAIA et al., 1998). Dentre outros usos do óleo essencial, destaca-se também o combate dos fungos do gênero *Colletotrichum musae*, responsável pela antracnose em frutos de banana, e atividade contra os protozoários *Leishmania amazonenses* e *Trichomonas vaginalis*, que causam doenças infecciosas em humanos (BASTOS e ALBUQUERQUE, 2004; FIDALGO et al., 2004).

O processo de secagem de plantas medicinais é uma operação de fundamental importância para o armazenamento e conservação, garantindo-lhe a permanência de suas propriedades medicinais, visando atender as necessidades das indústrias farmacêuticas de fitoterápicos, as quais não têm meios de utilizar plantas frescas na quantidade exigida para a produção industrial (LORENZI & MATOS, 2008).

Existem diversas as vantagens de se utilizar a secagem, como: a conservação do produto; estabilidade dos componentes aromáticos à temperatura ambiente por longos períodos de tempo; proteção contra degradação enzimática e oxidação; redução do seu peso; economia de energia por não necessitar de refrigeração; e contribuir com condições mais adequadas de armazenamento disponibilizando o produto durante qualquer época do ano. No entanto, deve-se atentar ao fato da secagem poder aumentar o número de modificações físicas e químicas consideradas negativas, alterando assim a qualidade da matéria prima para a sua comercialização, como por exemplo, mudanças na aparência (coloração), aroma e possíveis perdas de constituintes voláteis (BARITAUX et al., 1992).

Vários modelos matemáticos foram criados ao longo dos anos com o objetivo de projetar, controlar e otimizar unidades de secagem, e sua utilização é feita na tentativa de prever os fenômenos que ocorreram durante este processo (ROCHA et al., 2005). Eles geralmente, baseiam-se em variáveis externas ao produto, como a temperatura e a umidade relativa do ar de secagem. Entretanto, não fornecem indicações detalhadas sobre os fenômenos de transporte de energia e de água no interior dos grãos e consideram que todo o processo de secagem ocorre somente no período de taxa decrescente (RESENDE et al., 2008).

Além disso, o conhecimento das propriedades termodinâmicas do processo de secagem, de produtos agrícolas, nos permite calcular a energia requerida no processo, estudar as propriedades da água adsorvida, avaliar a microestrutura dos alimentos, bem como estudar os fenômenos físicos que ocorrem na superfície dos alimentos, tornando-se assim uma importante fonte de informações para projetar equipamentos destinados a secagem de produtos agrícolas (CORRÊA et al., 2010).

Diante do exposto, objetivou-se com o presente trabalho descrever o comportamento da cinética de secagem de folhas de falso-jaborandi, selecionando o modelo matemático que melhor representa o fenômeno, além de determinar o coeficiente de difusão e as propriedades termodinâmicas do produto.

2 MATERIAL E MÉTODOS

As folhas de falso-jaborandi (*Piper aduncum* L.) foram coletadas nas dependências da Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD), no horto Horto de Plantas Medicinais – HPM (22°11'43.7''S e 054°56'08.5''W) da Faculdade de Ciências Agrárias (FCA).

A coleta foi realizada de modo aleatório em dias consecutivos, no mesmo horário, desde que não houvesse orvalho na superfície foliar para evitar eventual interferência no teor de água inicial das folhas. Após a coleta, as folhas foram encaminhadas ao laboratório de Pré-processamento e Armazenamento de Produtos Agrícolas da FCA, onde passaram por processo de seleção, a fim de remover partes danificadas, com a finalidade de evitar qualquer tipo de interferência nos resultados.

As folhas foram distribuídas em quatro bandejas de fundo telado e alocadas no interior de um secador experimental. O secador é dotado de um sistema que controla com precisão o fluxo e a temperatura do ar de secagem, e dispõe de uma série de sensores conectados a um painel de controle, visando a obtenção de um ajuste fino e o monitoramento das condições do ar de secagem.

O secador experimental de camada fixa (Figura 1) possui como fonte de aquecimento um conjunto de resistências elétricas, totalizando 12 kW de potência, um ventilador Siroco, do fabricante Ibram, modelo VSI-160, o qual possui um motor de 1 cv. O controle de temperatura é realizado por meio de um controlador universal de processos, modelo N1200, da marca Novus, trabalhando com controle Proporcional-Integral-Derivativo (PID), e o fluxo de ar é selecionado por meio de um inversor de frequência ligado ao motor do ventilador.

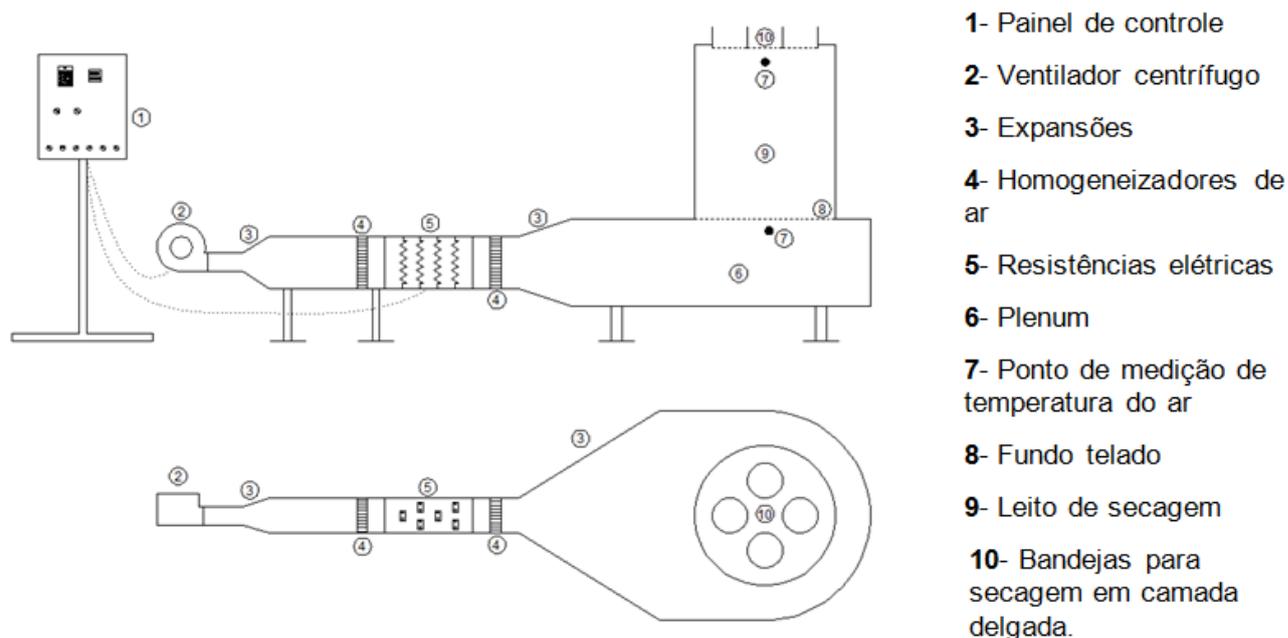


Figura 1. Secador experimental utilizado na secagem de folhas de falso-jaborandi.

O teor de água inicial e o teor de água de equilíbrio das amostras, foram determinados através do método gravimétrico em estufa, a 103 ± 1 °C, durante 24 h, em quatro repetições. As temperaturas de secagem adotadas foram de: 40, 50, 60 e 70 °C, em condições controladas. A temperatura e a umidade relativa do ar foram monitoradas simultaneamente ao processo de secagem, utilizando um psicrômetro instalado próximo ao equipamento de secagem. Já a velocidade do ar de secagem foi monitorada com o auxílio de um anemômetro de pás rotativas e mantida em torno de $0,85 \text{ m s}^{-1}$.

A secagem das folhas, se iniciou com teor de água de aproximadamente 78% (bu), ocorreu até atingir o teor de água de equilíbrio, ou seja, até que não fosse possível detectar variação na massa do produto, obtendo o teor final de água de 9,0 % (bu). Com as pesagens periódicas em períodos de tempo pré-estabelecidos foram obtidos os dados necessários para ajustar os modelos matemáticos por regressão não linear. A razão de umidade das folhas de falso-jaborandi foi determinada por meio da equação 1, expressa a seguir:

$$RX = \frac{X - X_e}{X_i - X_e} \quad (1)$$

em que:

RX: razão de umidade do produto, adimensional;

X: teor de água do produto (decimal b.s.);

X_i : teor de água inicial do produto (decimal b.s.); e

X_e : teor de água de equilíbrio do produto (decimal b.s.).

Aos dados de razão umidade, obtidos experimentalmente durante a secagem de folhas do falso-jaborandi, foram ajustados 13 modelos matemáticos para prever o fenômeno da secagem de produtos agrícolas, apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Modelos matemáticos utilizados para prever a cinética de secagem de produtos agrícolas

Modelo	Designação do Modelo	
Dois termos	$RX = a \exp(-k_0 t) + b \exp(-k_1 t)$	(2)
Aproximação da difusão	$RX = a \exp(-k t) + (1 - a) \exp(-k b t)$	(3)
Exponencial de dois termos	$RX = a \exp(-k t) + (1 - a) \exp(-k a t)$	(4)
Wang e Singh	$RX = 1 + a t + b t^2$	(5)
Henderson Pabis modificado	$RX = a \exp(-k t) + b \exp(-k_0 t) + c \exp(-k_1 t)$	(6)
Henderson e Pabis	$RX = a \exp(-k t)$	(7)
Midilli	$RX = a \exp(-k t^n) + b t$	(8)
Logarítmico	$RX = a \exp(-k t) + c$	(9)
Newton	$RX = \exp(-k t)$	(10)
Page	$RX = \exp(-k t^n)$	(11)

$$\text{Thompson} \quad RX = \exp \frac{-a - (a^2 + 4 b t)^{0.5}}{2 b} \quad (12)$$

$$\text{Verma} \quad RX = -a \exp(-k t) + (1-a) \exp(-k_1 t) \quad (13)$$

$$\text{Valcam} \quad RX = a + b t + c t^{1.5} + d t^2 \quad (14)$$

em que:

t: tempo de secagem, s;

k, k_o, k₁: constantes de secagem, s⁻¹;

a, b, c, d, n: coeficientes dos modelos.

Para a determinação do coeficiente de difusão efetivo para as diversas temperaturas de secagem, utilizou-se a Equação 15, baseado na teoria da difusão líquida. Essa equação é a solução analítica para a segunda lei de Fick considerando-se a forma geométrica do produto como aproximada de uma placa plana e com aproximação de oito termos.

$$RX = \frac{X - X_e}{X_i - X_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[- \frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_{ef}}{4} \left(\frac{t}{4L} \right)^2 \right] \quad (15)$$

em que:

Def : coeficiente de difusão efetivo, m² s⁻¹;

L : espessura do produto, m; e

n : número de termos do modelo.

Para a obtenção da espessura (h) foi utilizado um micrômetro digital, com resolução de 0,001 mm. Para obtenção da espessura média das folhas de falso-jaborandi, utilizou-se 50 folhas escolhidas ao acaso dentre a gama de folhas que seriam secas, e realizou-se as leituras em seis pontos previamente estabelecidos, sendo estes divididos em três pontos de cada lado da nervura central da folha

O comportamento do coeficiente de difusão efetivo em relação às diferentes temperaturas aplicadas durante o processo de secagem foi avaliado de acordo com a equação de Arrhenius, descrita na Equação 16:

$$D_{ef} = D_0 \exp \left(\frac{E_a}{R T_a} \right) \quad (16)$$

em que:

D_o: fator pré-exponencial;

E_a: energia de ativação, KJ mol⁻¹;

R: constante universal dos gases, 8,314 kJ kmol⁻¹ K⁻¹; e

T_a: temperatura absoluta, K.

As propriedades termodinâmicas entalpia específica, entropia específica e energia livre de Gibbs, relacionadas ao processo de secagem das folhas de espinheira-santa, foram

determinadas através do método descrito por Jideani & Mpotokwana (2009) de acordo com as Equações 17, 18 e 19 descritas abaixo:

$$h = E_a - RT_a \quad (17)$$

$$s = R \left(\ln D_0 - \ln \frac{k_B}{h_p} - \ln T_a \right) \quad (18)$$

$$G = h - T_a s \quad (19)$$

em que:

h : entalpia específica, J mol⁻¹;

s : entropia específica, J mol⁻¹ K⁻¹;

G : energia livre de Gibbs, J mol⁻¹;

k_B : constante de Boltzmann, 1,38 x 10⁻²³ J K⁻¹; e

h_p : constante de Planck, 6,626 x 10⁻³⁴ J s⁻¹.

Os dados experimentais provenientes da cinética de secagem em camada delgada de folhas de falso-jaborandi, foram analisados e submetidos à análise de regressão não linear, através do método de Gauss-Newton, empregando o software STATISTICA 8.0®.

Para análise do grau de ajuste de cada modelo, foram consideradas as magnitudes do coeficiente de determinação (R²), do erro médio relativo (P), do desvio padrão da estimativa (SE) e o comportamento da distribuição dos resíduos. Os valores do erro médio relativo (P) e do desvio padrão da estimativa (SE) foram calculados de acordo com as Equações 20 e 21:

$$P = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{|Y - \hat{Y}|}{Y} \right) \quad (20)$$

$$SE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y - \hat{Y})^2}{GLR}} \quad (21)$$

em que:

n : número de observações experimentais;

Y : valor experimental;

\hat{Y} : valor estimado pelo modelo; e

GLR: graus de liberdade do modelo.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 2, encontram-se os valores dos parâmetros estatísticos, utilizados para comparação e seleção dos dez modelos matemáticos ajustados aos dados experimentais de secagem de folhas de falso-jaborandi em diferentes condições de temperatura do ar de secagem.

Tabela 2. Parâmetros estatísticos obtidos para os treze modelos utilizados para representar o processo de cinética de secagem em camada delgada em diferentes temperaturas das folhas de falso-jaborandi.

Modelos	40 °C			50 °C			60 °C			70 °C		
	SE	P	R ²									
Wang e Singh	0,019	6,87	0,99	0,019	4,67	0,99	0,027	10,81	0,99	0,022	7,15	0,99
Thompson	0,049	31,12	0,97	0,050	22,19	0,96	0,083	30,30	0,92	0,112	34,14	0,86
Page	0,031	15,02	0,98	0,034	12,01	0,98	0,026	7,56	0,99	0,028	6,66	0,99
Logarítmico	0,021	12,11	0,99	0,016	6,23	0,99	0,026	10,00	0,99	0,038	6,84	0,98
Henderson e Pabis	0,047	28,97	0,97	0,048	20,69	0,97	0,071	25,48	0,94	0,096	28,98	0,90
Aproximação da difusão	0,021	10,47	0,99	0,033	12,10	0,98	0,036	12,71	0,98	0,026	7,63	0,99
Dois termos	0,021	11,50	0,99	0,050	5,33	0,97	0,035	11,84	0,98	0,024	7,06	0,99
Newton	0,021	12,11	0,99	0,049	22,19	0,96	0,081	30,30	0,92	0,109	34,14	0,86
Verna	0,191	114,5	0,60	0,033	12,10	0,97	0,028	10,83	0,99	0,025	7,50	0,99
Exponencial de dois termos	0,049	31,12	0,97	0,033	12,92	0,97	0,039	14,15	0,98	0,112	34,14	0,86
Midilli	0,013	5,40	0,99	0,017	5,77	0,99	0,015	5,07	0,99	0,012	2,76	0,99
Valcam	0,010	2,60	0,99	0,015	4,34	0,99	0,015	5,16	0,99	0,017	4,51	0,99
Henderson e Pabis modificado	0,009	2,42	0,99	0,029	10,39	0,99	0,080	25,48	0,94	0,016	3,91	0,99

Verifica-se que, de maneira geral, entre os modelos ajustados aos dados experimentais da cinética de secagem, Midilli e Valcam apresentaram valores inferiores a 10% ao erro médio relativo (P), que segundo Mohapatra e Rao (2005), indicam um bom ajuste; Os modelos de Thompson, Henderson e Pabis, Newton, Exponencial de dois termos, Verna, Henderson e Pabis, Wang e Singh, Page, Logarítmico, Aproximação da difusão e Dois termos, apresentaram valores superiores a 10%, sendo inadequados para a descrição do fenômeno. Segundo Kashaninejad et al. (2007), valores do erro médio relativo indicam o desvio dos dados observados com relação a curva estimada pelo modelo.

Observa-se na Tabela 2, que dentre os modelos utilizados para predizer o fenômeno da cinética de secagem de falso-jaborandi, Wang e Singh, Page, Logarítmico, Aproximação da difusão, Midilli, e Valcam, os (R²) obtiveram valores de coeficiente de determinação igual ou superior à 0,98, que segundo Kashaninejad et al. (2007), são bons valores para o auxílio da escolha do modelo. Já os modelos de Thompson, Henderson e Pabis, Newton, Exponencial de dois termos, Verna, Henderson e Pabis modificado e Dois termos não atenderam a este requisito.

Midilli e Valcam se destacam entre todos os modelos, por apresentarem os menores valores do desvio padrão (SE), para todas as condições de secagem. Draper e Smith (1998), afirmam que o desvio padrão da estimativa indica a capacidade de um modelo descrever com fidelidade um determinado processo físico, sendo que quanto menor seu valor, melhor será a qualidade do ajuste do modelo em relação aos dados observados.

Os modelos de Midilli e Valcam apresentaram para todas as condições de secagem uma distribuição aleatória dos resíduos, conforme observado na Tabela 3, obtendo-se assim, o

melhor ajuste dos modelos matemáticos aos dados experimentais da cinética de secagem das folhas de falso-jaborandi.

Tabela 3. Tendência da distribuição dos resíduos para os treze modelos ajustados aos dados experimentais da cinética de secagem em camada delgada das folhas de falso-jaborandi: (AL) - Aleatório; (TD) – Tendencioso

Modelos Matemáticos	Temperatura (°C)			
	40	50	60	70
Wang e Singh	AL	AL	TD	AL
Thompson	TD	TD	TD	TD
Page	TD	TD	AL	AL
Logarítmico	TD	AL	TD	TD
Henderson e Pabis	TD	TD	TD	TD
Aproximação da difusão	TD	TD	TD	AL
Dois termos	TD	TD	TD	AL
Newton	TD	TD	TD	TD
Verna	TD	TD	TD	AL
Exp. de dois termos	TD	TD	TD	TD
Midilli	AL	AL	AL	AL
Valcam	AL	AL	AL	AL
Henderson e Pabis mod.	AL	TD	TD	AL

Segundo Goneli (2008) um modelo é considerado aceitável se apresentar a distribuição dos resíduos aleatória, ou seja, se os valores dos resíduos se encontrarem próximos à faixa horizontal em torno de zero e também não formarem figuras definidas. Se apresentar distribuição tendenciosa, o modelo é considerado como inadequado para representar o fenômeno em questão.

Na Figura 2 são apresentadas ilustrações para exemplificar a classificação da distribuição de resíduos, sendo aleatória para o modelo de Midilli (A) e tendenciosa para o modelo de Newton (B), durante a modelagem da cinética de secagem das folhas de falso-jaborandi.

Analisando os dois modelos que atendem os requisitos estatísticos e que podem ser recomendados para a representação da cinética de secagem em camada delgada das folhas de falso-jaborandi, o modelo mais clássico e mais recomendado é o de Midilli, sendo ele utilizado em secagens de folhas medicinais e outros produtos agrícolas em camadas delgadas como secagem de folhas de sálvia (RADÜNZ et al., 2010), folhas de capim-limão (MARTINAZZO et al., 2007), folhas de erva-cidreira-brasileira (BARBOSA et al., 2007), carqueja (RADÜNZ et al., 2011), na secagem de pimentas (DARVISHI et al., 2013), pimenta cumari (REIS et al., 2011), feijão adzuki (RESENDE et al., 2010) e nabo forrageiro (SOUZA et al., 2011).

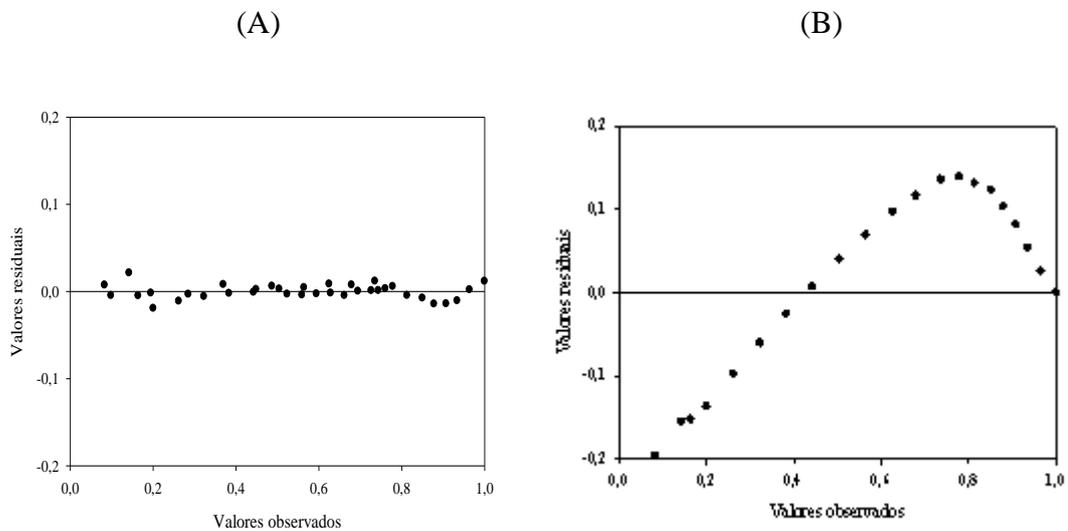


Figura 2. Ilustração da distribuição dos resíduos: (A) – Aleatório para o modelo de Midilli; (B) – Tendenciosa para o modelo de Newton; durante a secagem em 40 °C das folhas de falso-jaborandi.

Na Figura 3 são apresentadas as comparações entre os valores estimados e observados de razão de umidade, pelo modelo de Midilli, para todas as condições do ar de secagem em camada delgada das folhas de falso-jaborandi, pois a curva formada pela plotagem dos dados observados e estimados pelo modelo de Midilli, acompanham uma reta com inclinação de 45°, podendo indicar o quão próximo ou preciso são os valores estimados pelo modelo, com relação aos dados observados experimentalmente.

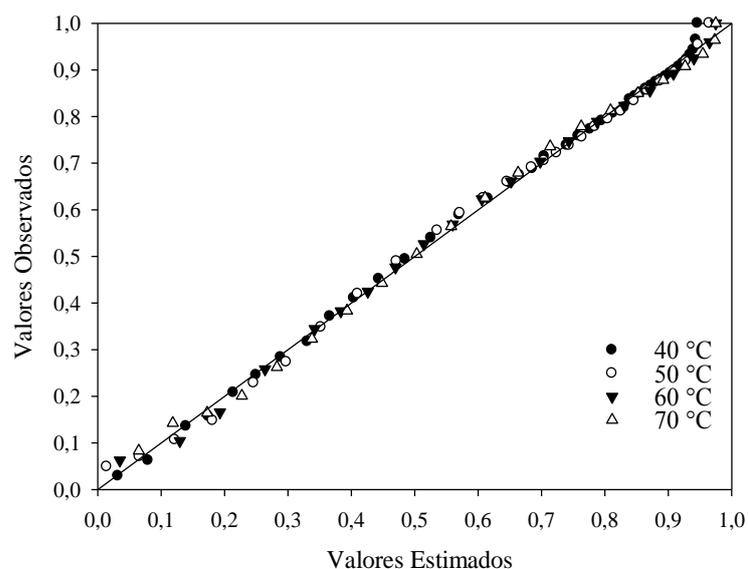


Figura 3. Valores de razão de umidade observados e estimados pelo modelo de Midilli para a cinética de secagem das folhas de falso-jaborandi em camada delgada em diferentes temperaturas.

Observa-se que para todas as temperaturas estudadas o modelo de Midilli proporcionou um bom ajuste na descrição da cinética de secagem.

Na Figura 4 estão apresentadas as curvas de cinética de secagem em camada delgada de folhas de falso-jaborandi em diferentes temperaturas. Como previsto, ocorre um excelente ajuste do modelo, ou seja, o mesmo descreve de forma satisfatória o fenômeno da cinética de secagem. Nota-se ainda que o tempo de secagem decresce com o aumento da temperatura do ar, cujos resultados estão de acordo com estudos realizados para a secagem de diversos produtos alimentícios (MADAMBA et al., 1996; MARTINAZZO et al., 2007; MOHAPATRA e RAO, 2005).

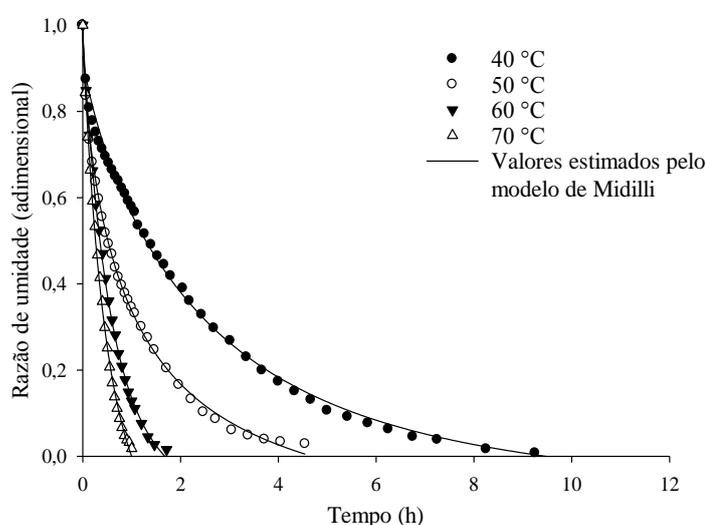


Figura 4. Valores de razão de umidade observados e estimados pelo modelo de Midilli na cinética de secagem das folhas de falso-jaborandi em camada delgada para diferentes temperaturas.

Os coeficientes e parâmetro do modelo de Midilli ajustados aos dados experimentais da cinética de secagem em camada delgada das folhas de falso-jaborandi em diferentes condições de temperatura são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetro e coeficientes do modelo de Midilli para as diferentes temperaturas de secagem das folhas de falso-jaborandi em camada delgada.

Temperatura (°C)	Parâmetro e coeficientes do modelo de Midilli			
	a	k	N	B
40	0,9277	0,4926	0,8162	-0,0045
50	0,9937	1,0441	0,6577	-0,0118
60	0,9894	1,7690	0,9448	-0,0327
70	0,9835	2,3015	0,9731	-0,0984

Observa-se na Tabela 4 que o parâmetro “k” e o coeficiente “b” do modelo de Midilli apresentaram comportamento definido conforme se aumentou a temperatura do ar de secagem; já para os coeficientes “a” e “n” não se observou tendência alguma definida.

O parâmetro “k” se relaciona com a difusividade efetiva no processo da cinética de secagem no período decrescente, onde a difusão líquida controla o processo, podendo assim ser utilizado como aproximação para caracterizar o efeito da temperatura na secagem (BABALIS e BELESSIOTIS, 2004). Conforme aumenta-se a magnitude do parâmetro “k” em relação ao aumento da temperatura do ar de secagem, eleva-se também a difusividade efetiva, ou seja, quanto maior a magnitude do parâmetro “k” maior a difusividade efetiva no processo de cinética de secagem.

Devido ao aumento progressivo do parâmetro “k” e coeficiente “b” com o aumento da temperatura do ar de secagem, seus comportamentos podem ser descritos pelas seguintes Equações 22 e 23. Onde observa-se bom ajuste, com os valores dos coeficientes de determinação, sendo de 0,9964 para o parâmetro “k” e 0,8355 para o coeficiente “b”.

$$k = 0,0615x - 1,9816 \quad R^2 = 0,9964 \quad (22)$$

$$b = -0,003x + 0,1296 \quad R^2 = 0,8355 \quad (23)$$

Utilizando as Equações 22 e 23 e os valores médios dos coeficientes “a” e “n” do modelo de Midilli, para todas as condições do ar de secagem, pode-se estimar o teor de água do produto por meio da equação 24:

$$X = X_e + (X_i - X_e) \left\{ 0,9735 \exp \left[- (0,0615x - 1,9816) t^{0,8479} \right] + (-0,003x + 0,1296t) \right\} \quad (24)$$

em que:

x : temperatura do ar de secagem, °C.

Na Tabela 5 são apresentados os valores médios do coeficiente de difusão efetivo obtidos durante a secagem em camada delgada das folhas de falso-jaborandi para as diferentes condições de temperatura do ar, considerando a área foliar média de 0,00807 m².

Tabela 5. Valores do coeficiente de difusão efetivo em função da temperatura do ar de secagem para as folhas de falso-jaborandi.

Temperatura (°C)	D x 10 ⁻¹¹ (m ² s ⁻¹)
40	0,0466
50	0,1049
60	0,2061
70	0,2940

Observa-se na Tabela 5, que os coeficientes de difusão efetivo aumentam com o incremento da temperatura. Comportamento semelhante foi observado por Martinazzo et al. (2007); Prates et al. (2012); Goneli et al. (2014b) ao estudarem a cinética de secagem de plantas medicinais. Os autores destacam que quando se eleva a temperatura, as moléculas de água aumentam seu nível de vibração, diminuindo assim sua viscosidade, a qual é uma medida da resistência do fluido de escoamento. Desse modo, as variações desta propriedade implicam em

alterações na difusão da água nos capilares dos produtos agrícolas que, juntamente com a vibração mais intensa das moléculas de água, contribuem para uma difusão mais rápida.

Verifica-se na Tabela 5, que as variações do coeficiente de difusão efetivo para as folhas de falso-jaborandi em diferentes temperaturas de secagem, ficaram entre $0,0466 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para a temperatura de $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e $0,2940 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para a temperatura de $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Segundo Madamba et al. (1996), os valores de coeficiente de difusão para a cinética de secagem de produtos agrícolas, apresentam-se na ordem de 10^{-9} a $10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Assim os valores do coeficiente de difusão efetivo obtidos para o falso-jaborandi se enquadram a faixa estabelecida pelos autores.

Ao estudarem a cinética de secagem de folhas de aroeira (GONELI et al., 2014a) e de erva baleeira (GONELI et al., 2014b), os autores verificaram que a variação do coeficiente de difusão efetivo de $0,1476 \times 10^{-11}$ a $1,5811 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ e de $1,1294 \times 10^{-11}$ a $9,4933 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, respectivamente, ambas para uma faixa de temperatura de 40 a $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Verifica-se que, em ambos os casos a faixa de variação do coeficiente de difusão é efetivo é maior. Este comportamento pode estar relacionado a característica morfológica das folhas. Em média a espessura das folhas de falso-jaborandi foi de $0,1687 \text{ mm}$, enquanto que a de aroeira e da erva baleeira foi de $0,3631$ e $0,6623 \text{ mm}$, respectivamente. No entanto, é importante salientar que a composição química também deve ser levada em consideração.

Na Figura 5 estão apresentados os valores de $\ln(D)$ em função do inverso da temperatura absoluta obtido para as folhas de falso-jaborandi. Observa-se que a linearidade decrescente evidencia a uniformidade de variação da taxa de secagem dentro da faixa de temperatura estudada. A inclinação da curva de representação de Arrhenius fornece uma relação E_a/R enquanto sua interseção com o eixo das ordenadas indica o valor de D_0 .

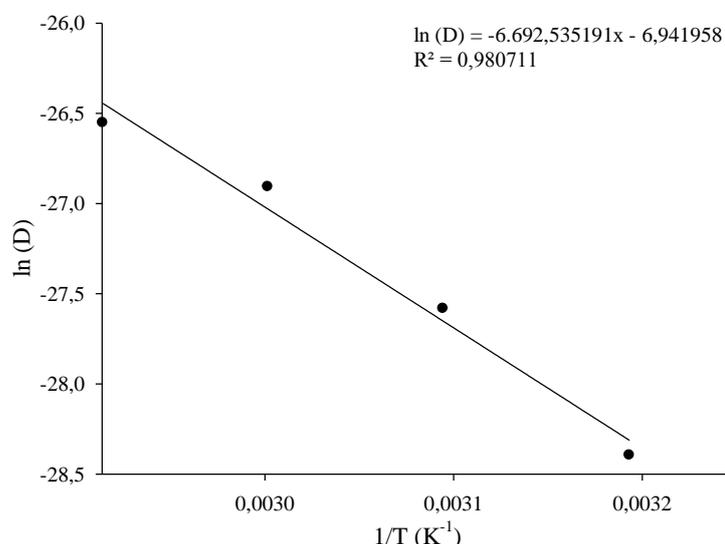


Figura 5. Representação de Arrhenius para o coeficiente de difusão efetivo em função das diferentes temperaturas durante a secagem das folhas de falso-jaborandi em camada delgada.

Na equação 25 estão apresentados os coeficientes da equação de Arrhenius ajustados para o coeficiente de difusão efetivo das folhas de falso-jaborandi, calculados de acordo com a equação 16.

$$D_{ef} = 0,9663 \cdot 10^{-3} \exp\left(\frac{55,6417}{R T_a}\right) \quad (25)$$

A energia de ativação para a difusão da água durante a cinética de secagem das folhas de falso-jaborandi foi de 55,64 kJ mol⁻¹. A energia de ativação em relação a produtos agrícolas vem sendo estudada por vários autores para diversas folhas de plantas medicinais como: folhas de aroeira, 74,96 kJ mol⁻¹ (GONELI et al., 2014b); folhas de capim-limão, 63,47 kJ mol⁻¹ (MARTINAZZO et al., 2007); folhas de erva-cidreira-brasileira, 31,79 kJ mol⁻¹ (BARBOSA et al., 2007); folhas de menta, 62,96 kJ mol⁻¹ (Doymaz, 2006). Segundo Zogzas et al. (1996) os valores de energia de ativação para produtos agrícolas variam de 12,7 a 110 kJ mol⁻¹. Assim a energia de ativação calculada para o falso-jaborandi no presente estudo, encontra-se dentro da faixa de variação estabelecida por esses autores.

Na Tabela 6 são apresentados os valores das propriedades termodinâmicas, entalpia específica (h), entropia específica (s) e a energia livre de Gibbs (G), calculadas durante o processo de secagem em camada delgada das folhas de falso-jaborandi.

Tabela 6. Propriedades termodinâmicas do processo de cinética de secagem em camada delgada das folhas de falso-jaborandi.

T (°C)	h (kJ mol ⁻¹)	s (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	G (kJ mol ⁻¹)
40	53,0381	-0,3030	147,9350
50	52,9549	-0,3032	150,9666
60	52,8718	-0,3035	154,0008
70	52,7887	-0,3037	157,0375

Observa-se que os valores da entalpia específica diminuem com o acréscimo dos valores de temperatura. Pode se justificar que menores valores de entalpia indicam menor energia necessária para remover a água ligada ao produto durante a cinética de secagem, quando há interação das moléculas de água com os constituintes do produto. Esse comportamento está associado ao coeficiente de difusão efetivo (Tabela 5). Segundo Goneli et al. (2010), a energia necessária para remoção de água dos produtos, que ocorre por difusão no processo de secagem é composta pela entalpia de vaporização da água livre e entalpia de vaporização da água no produto (calor isostérico).

Ao se analisar a variação dos valores da entropia específica (Tabela 6), pode se observar comportamento semelhante ao da entalpia, ou seja, a entropia reduziu com o aumento da temperatura do ar de secagem. Este comportamento já era um fenômeno esperado, pois com a diminuição da temperatura, ocorre uma menor excitação das moléculas de água resultando em um aumento da ordem do sistema água-produto (CORRÊA et al., 2010).

Segundo Nkolo Meze'e et al. (2008), para que os locais de sorção em produtos agrícolas estejam disponíveis, necessita-se a atribuição da energia livre de Gibbs, tendo essa a característica de medir a capacidade que um sistema possui de realizar trabalho. Por serem valores positivos, entende-se que, a cinética de secagem das folhas de falso-jaborandi não ocorre de maneira espontânea. Ou seja, é necessária a inserção de energia externa ao produto para que o processo aconteça. Neste caso, entende-se como energia externa o ar aquecido.

4 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, conclui-se que:

Os modelos de Midilli e Valcam são adequados para a representação da cinética de secagem em camada delgada das folhas de falso-jaborandi.

O coeficiente de difusão efetivo aumenta de acordo com a elevação da temperatura do ar de secagem das folhas de falso-jaborandi apresentando valores entre 0,0466 e 0,2940 x 10⁻¹¹ m² s⁻¹.

A relação do coeficiente de difusão efetivo com a temperatura do ar de secagem pode ser descrita pela equação de Arrhenius, que apresenta uma energia de ativação para a difusão durante a cinética de secagem das folhas de falso-jaborandi de 55,64 kJ mol⁻¹.

O aumento da temperatura do ar de secagem promove redução dos valores de entalpia e entropia específica, enquanto os valores da energia livre de Gibbs apresentaram comportamento oposto.

REFERÊNCIAS

- BABALIS, S.J.; BELESSIOTIS, V.G. Influence of the drying conditions on the drying constants and moisture diffusivity during the thin-layer drying of figs. **Journal of Food Engineering**, v.65, n.3, p.449-458, 2004.
- BARBOSA, F. F.; MELO, E. C.; SANTOS, R. H. S.; ROCHA, R. P.; MARTINAZZO, A. P.; RADÜNZ, L. L.; GRACIA, L. M. N. Evaluation of mathematical models for prediction of thin-layer drying of Brazilian lemon-scented verbena leaves (*Lippia alba* (MILL) N. E. BROWN). **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 9, n. 1, p. 73-82, 2007.
- BARITAU, O.; RICHARD, H.; TOUCHE, J.; DERBESY, M. Effects of drying and storage of herbs and spices on the essential oil. Part I. Basil, *Ocimum basilicum* L. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 7, p. 267-271, 1992.
- BASTOS, C. N.; ALBUQUERQUE, P. S. B. Efeito do óleo essencial de *Piper aduncum* no controle em pós-colheita de *Colletotrichum musae* em banana. **Fitopatologia Brasileira**, v. 29, n. 5, p. 555-7, 2004.
- BEZERRA, D. P.; MILITÃO, G. C. G.; CASTRO, F. O.; PESSOA, C.; MORAES, M. O.; SILVEIRA, E. R.; LIMA, M. A. S.; ELMIRO, M. J. F.; COSTA-LOTUFO, L. V. Piplartine induces inhibition of leukemia cell proliferation triggering both apoptosis and necrosis pathways. **Toxicology in Vitro**, v. 21, n. 1 p. 1-8, 2007.
- CORRÊA, P.C.; OLIVEIRA, G.H.H.; BOTELHO, F.M.; GONELI, A.L.D.; CARVALHO, F.M. Modelagem matemática e determinação das propriedades termodinâmicas do café (*Coffea arabica* L.) durante o processo de secagem. **Revista Ceres**, v.57, n.5, p.595-601, 2010.
- DARVISHI, H.; ASL, A. R.; AGHARI, A.; AZADBAKHT, M.; NAJAFI, G.; KHODAEI, J. Study of the drying kinetics of pepper. **Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences, J. Saudi Soc. For Agric. Sci**, 2013.
- DRAPER, N.R.; SMITH, H. **Applied regression analysis**. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 1998. 712p.
- FIDALGO, L. M.; RAMOS I. S.; ALVAREZ, A. M. M.; LORENTE, N. G.; LIZAMA, R. S.; PAYROL, J. A. Propiedades antiprotozoarias de aceites esenciales extraídos de plantas cubanas. **Revista Cubana de Medicina Tropical**, v. 56, n. 3, p. 230-233, 2004.

- GONELI, A.L.D. Variação das propriedades físico-mecânicas e da qualidade da mamona (*Ricinus communis* L.) durante a secagem e o armazenamento. 2008. 186p. Tese (Doutorado – Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.
- GONELI, A.L.D.; CORRÊA, P.C.; OLIVEIRA, G.H.H.; BOTELHO, F.M. Water desorption and thermodynamic properties of okra seeds. **Transactions of the ASAE**, v.53, n.1, p.191-197, 2010.
- GONELI, A.L.D.; NASU, A.K.; GANCEDO, R.; ARAÚJO, W.D.; SARATH, K.L.L. Cinética de secagem de folhas de erva baleeira (*Cordia verbenácea* DC.). **Revista brasileira de plantas medicinais**, v.16, n.2, p.434-443, 2014b.
- GONELI, A.L.D.; VIEIRA, M.C.; BENITEZ, H.C.V.; GONÇALVES, A.A. Modelagem matemática e difusividade efetiva de folhas de aroeira durante a secagem. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v.44, n.1, p.56-64, 2014a.
- JIDEANI, V.A.; MPOTOKWANA, S.M. Modeling of water absorption of botswana bambara varieties using Peleg's equation. **Journal of Food Engineering**, v.92, n.2, p.182-188, 2009.
- KASHANINEJAD, M.; MORTAZAVI, A.; SAFEKORDI, A.; TABIL, L.G. Thin-layer drying characteristics and modeling of pistachio nuts. **Journal of Food Engineering**, v.78, n.1, p.98-108, 2007.
- LORENZI, H.; MATOS, F.J.A. **Plantas medicinais no Brasil: Nativas e exóticas**. 2.ed. Nova Odessa-SP: Instituto Plantarum de Estudos da Flora Ltda, 2008. 544p.
- MADAMBA, P.S.; DRISCOLL, R.H.; BUCKLE, K.A. The Thin-layer Drying Characteristics of Garlic Slices. **Journal of Food Engineering**, v.29, n.1, p.75-97, 1996.
- MAIA J. G. S.; ZOHBI, M. G. B.; ANDRADE, E. H. A.; SANTOS, A. S.; SILVA, M. H. L.; LUZ, A. I. R.; BASTOS, C. N.; SILVA, M. H. L. Constituents of the essential oil of piper aduncum L. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 13, n. 14, p. 269-272, 1998.
- MARTINAZZO, A.P.; CORRÊA, P.C.; RESENDE, O.; MELO, E.C. Análise e descrição matemática da cinética de secagem de folhas de capim-limão. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.11, n.3, p.301-306, 2007.
- MOHAPATRA, D.; RAO, P.S. A thin layer drying model of parboiled wheat. **Journal of Food Engineering**, v.66, n.4, p.513-518, 2005.
- NAVICKIENE, H. M. D.; ALÉCIO, A. C.; KATO, M. J.; BOLZANI, V. S.; YOUNG M. C. M.; CAVALHEIRO, A. J.; FURLAN, M. **Antifungal amides from Piper hispidum and Piper tuberculatum**. *Phytochemistry*, v. 55, n. 6, p. 621-626, 2000.
- NKOLO MEZE'E, Y.N.; NOAH NGAMVENG, J.; BARDET, S. Effect of enthalpyentropy compensation during sorption of water vapour in tropical woods: The case of bubinga (*Guibourtia tessmanii* J.L'Eonard; *G. Pellegriniana* J.L.). **Thermochimica Acta**, v.468, n.1-2, p.1-5, 2008.
- PRATES, M.F.O.; REIS, R.C.; DEVILLA, I.A.; FARIA, R.Q.; LIMA JUNIOR, A.F. Cinética de secagem de folhas de *Solanum lycocarpum* A. St.-Hil. (fruta-de-lobo). **Revista Brasileira de Plantas Medicinais**, Botucatu, v.14, n.3, p.514-521, 2012.
- RADÜNZ, L.L.; AMARAL, A.S.; MOSSI, A.J.; MELO, E.C.; ROCHA, R.P. Avaliação da cinética de secagem de carqueja. **Engenharia na Agricultura**, v.19, n.1, p.19-27, 2011.
- RADÜNZ, L. L.; MOSSI, A. J.; ZAKRZEWSKI, C. A.; AMARAL, A. S.; GRASSMANN, L. Análise da cinética de secagem de folhas de sálvia. **Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, n. 9, p. 979-986, 2010.
- RATES, S. M. K. Plants as source of drugs. **Toxicon**, v. 39, n. 5, p. 603-613, 2001.

- REIS, R.C.; DEVILLA, I.A.; ASCHERI, D.P.R.; SERVULO, A.C.O.; SOUZA, A.B.M. Cinética de secagem de folhas de manjeriço *Ocimum basilicum* L. via infravermelho. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 16, n. 12, p. 1346-1352, 2012.
- RESENDE, O.; CORRÊA, P.C.; GONELI, A.L.D.; BOTELHO, F.M.; RODRIGUES, S. Modelagem matemática do processo de secagem de duas variedades de feijão (*Phaseolus vulgaris* L.). **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 10, n. 1, p. 17-26, 2008.
- RESENDE, O.; FERREIRA, L. U.; ALMEIDA, D. P.; Modelagem matemática para descrição da cinética de secagem do feijão adzuki (*Vigna angularis*). **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 12, n. 2, p. 171-178, 2010.
- ROCHA, D.C.; SANTOS, B.M.; SCHEID, C.M.; CALÇADA, L.A. Determinação dos coeficientes de difusão e convectivo na Secagem de sementes de *Nasturtium officinale* (agrião). **In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica**, v. 6, 2005.
- SILVA, E. M. J.; MACHADO, S. R. Estrutura e desenvolvimento dos tricomas secretores em folhas de *Piper regnellii* M. C. DC. var. *regnellii* Piperaceae. **Revista Brasileira Botânica**, v. 22, p. 117-124, 1999.
- SOUZA, K. A.; RESENDE, O.; CHAVES, T. H.; COSTA, L. M. Cinética de secagem do nabo forrageiro (*Raphanus sativus* L.). **Revista Ciência Agronômica**, v. 42, n. 4, p. 883-892, 2011.
- ZOGZAS, N.P.; MAROULIS, Z.B.; MARINOS-KOURIS, D. Moisture diffusivity data compilation in foodstuffs. **Drying Technology**, v.14, n.10, p.2225-2253, 1996.