

INSTITUTO FEDERAL GOIANO – CAMPUS CERES
BACHARELADO EM AGRONOMIA
NAIANE CRISTINA BRAGA DA SILVA

CINÉTICA DE SECAGEM E PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE FOLHAS
DE BOLDO (*Plectranthus bardatus* Andrews)

CERES – GO
2021

NAIANE CRISTINA BRAGA DA SILVA

**CINÉTICA DE SECAGEM E PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE FOLHAS
DE BOLDO (*Plectranthus bardatus* Andrews)**

Trabalho de curso apresentado ao curso de Agronomia do Instituto Federal Goiano – Campus Ceres, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Agronomia, sob orientação do Prof. Dr. Renato Souza Rodvalho.

Sistema desenvolvido pelo ICMC/USP
Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema Integrado de Bibliotecas - Instituto Federal Goiano

S586c Silva, Naiane Cristina Braga
Cinética de secagem e propriedades termodinâmicas de folhas de boldo (*Plectranthus bardatus* Andrews) / Naiane Cristina Braga Silva; orientador Renato Souza RODOVALHO. -- Ceres, 2021.
13 p.

TCC (Graduação em Agronomia) -- Instituto Federal Goiano, Campus Ceres, 2021.

1. entalpia. 2. energia de ativação. 3. plantas medicinais. I. RODOVALHO, Renato Souza, orient. II. Título.

Responsável: Johnathan Pereira Alves Diniz - Bibliotecário-Documentalista CRB-1 n°2376

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR PRODUÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS NO REPOSITÓRIO INSTITUCIONAL DO IF GOIANO

Com base no disposto na Lei Federal nº 9.610/98, AUTORIZO o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano, a disponibilizar gratuitamente o documento no Repositório Institucional do IF Goiano (RIIF Goiano), sem ressarcimento de direitos autorais, conforme permissão assinada abaixo, em formato digital para fins de leitura, download e impressão, a título de divulgação da produção técnico-científica no IF Goiano.

Identificação da Produção Técnico-Científica

- | | |
|--|---|
| <input type="checkbox"/> Tese | <input type="checkbox"/> Artigo Científico |
| <input type="checkbox"/> Dissertação | <input type="checkbox"/> Capítulo de Livro |
| <input type="checkbox"/> Monografia – Especialização | <input type="checkbox"/> Livro |
| <input checked="" type="checkbox"/> TCC - Graduação | <input type="checkbox"/> Trabalho Apresentado em Evento |
| <input type="checkbox"/> Produto Técnico | <input type="checkbox"/> Educacional |
- e Tipo: _____

Nome Completo do Autor: Naiane Cristina Braga da Silva
Matrícula: 2014103200210397
Título do Trabalho: CINÉTICA DE SECAGEM E PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE FOLHAS DE BOLDO (*Plectranthus bardatus* Andrews)

Restrições de Acesso ao Documento

Documento confidencial: Não Sim, justifique: _____

Informe a data que poderá ser disponibilizado no RIIF Goiano: ___/___/___

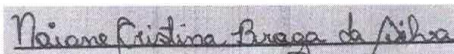
O documento está sujeito a registro de patente? Sim Não
O documento pode vir a ser publicado como livro? Sim Não

DECLARAÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO NÃO-EXCLUSIVA

O/A referido/a autor/a declara que:

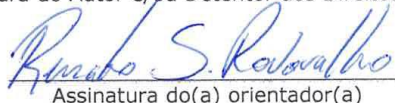
- o documento é seu trabalho original, detém os direitos autorais da produção técnico-científica e não infringe os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade;
- obteve autorização de quaisquer materiais inclusos no documento do qual não detém os direitos de autor/a, para conceder ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano os direitos requeridos e que este material cujos direitos autorais são de terceiros, estão claramente identificados e reconhecidos no texto ou conteúdo do documento entregue;
- cumpriu quaisquer obrigações exigidas por contrato ou acordo, caso o documento entregue seja baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano.

Ceres, 17/11/2021.



Assinatura do Autor e/ou Detentor dos Direitos Autorais

Ciente e de acordo:


Assinatura do(a) orientador(a)



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA GOIANO

ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CURSO

Aos cinco dias do mês de novembro do ano de dois mil e vinte e um, realizou-se a defesa de Trabalho de Curso da acadêmica Naiane Cristina Braga da Silva, do Curso de Bacharelado em Agronomia, matrícula 2014103200210397, cujo título é "Cinética de secagem e propriedades termodinâmicas de folhas de boldo *Plectranthus bardatus* Andrews". A defesa iniciou-se às 19 horas e 02 minutos, finalizando-se às 20 horas e 40 minutos. A banca examinadora considerou o trabalho APROVADO com média 8,5 no trabalho escrito, média 8,7 no trabalho oral, apresentando assim média aritmética final de 8,6 pontos, estando a estudante APTA para fins de conclusão do Trabalho de Curso.

Após atender às considerações da banca e respeitando o prazo disposto em calendário acadêmico, o estudante deverá fazer a submissão da versão corrigida em formato digital (.pdf) no Repositório Institucional do IF Goiano - RIIF, acompanhado do Termo Ciência e Autorização Eletrônico (TCAE), devidamente assinado pelo autor e orientador.

Os integrantes da banca examinadora assinam a presente.

(Assinado Eletronicamente)
Renato Souza Rodvalho

(Assinado Eletronicamente)
Ariel Muncio Compagnon

(Assinado Eletronicamente)
Mairon Marques dos Santos

Documento assinado eletronicamente por:

- Ariel Muncio Compagnon, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 05/11/2021 20:32:19.
- Mairon Marques dos Santos, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 05/11/2021 20:32:05.
- Renato Souza Rodvalho, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 05/11/2021 20:29:37.

Este documento foi emitido pelo SUAP em 05/11/2021. Para comprovar sua autenticidade, faça a leitura do QRCode ao lado ou acesse <https://suap.ifgoiano.edu.br/autenticar-documento/> e forneça os dados abaixo:

Código Verificador: 326826
Código de Autenticação: 8ec0392c0e



AGRADECIMENTOS

Agradeço ao apoio e incentivo do professor Dr. Renato Souza Rodovalho por orientar nesse trabalho, colegas Samuel Gonçalves Ferreira dos Santos, Daniel Pereira da Silva, Isneider Luíz Silva.

RESUMO

As folhas de boldo são utilizadas como plantas medicinais pela população brasileira. Dentre vários fatores que contribuem para o armazenamento adequado deste produto, destaca-se a secagem que consiste em um processo fundamental para reduzir o seu teor de água, visando a manutenção de suas qualidades fitoterápicas. Diferentes trabalhos envolvendo a secagem de folhas foram realizadas nos últimos anos. Entretanto, não há muitas informações relacionadas ao processo de secagem referente a folhas de boldo. O objetivo neste trabalho foi avaliar a cinética de secagem nas temperaturas de 20, 40 e 60°C, bem como determinar suas propriedades termodinâmicas: entalpia, entropia e energia livre de Gibbs. Foram utilizadas estufas de ventilação forçada para o processo de secagem das folhas em camada delgada. As folhas, recortadas uniformemente de forma retangular, foram pesadas periodicamente até o alcance do equilíbrio higroscópico. Vários modelos matemáticos foram ajustados aos dados experimentais para caracterizar os processos de secagem, utilizando critérios estatísticos: coeficiente determinação (R^2), erro médio estimado (SE), qui-quadrado (χ^2) e a distribuição de resíduos. De acordo com os critérios utilizados, o modelo de Henderson e Pabis Modificado foi o que melhor representou a cinética de secagem das folhas de boldo. A energia de ativação para a secagem das folhas de boldo foi de 17,969 kJ mol⁻¹. Tanto a entalpia quanto a entropia reduziram com o aumento da temperatura do ar de secagem, enquanto a energia livre de Gibbs obteve aumento.

Palavras-chave: entalpia; energia de ativação; plantas medicinais.

ABSTRACT

The leaves of *Plectranthus Bardatus* are used as medicinal plants by the Brazilian population. Among many factors that contribute to the proper storage of these products, drying is a fundamental process to reduce the moisture content, in order to maintain its herbal qualities. Different works involving the drying of leaves were carried out in the last years. However, there is no information related to the drying process related to boldo leaves. The objective of this study was to evaluate the drying kinetics at temperatures of 20, 40 and 60°C and determine its thermodynamic properties: enthalpy, entropy and Gibbs free energy. Were used for forced ventilation ovens drying process leaves thin layer. The leaves, cut evenly rectangular, were weighed periodically until reaching a constant weight. Many mathematical models were fitted to experimental data to characterize the drying processes using statistical criteria: coefficient determination (R^2), estimated mean error (SE), chi-square (c^2) and the distribution of residuals. According to the criteria used, Modified Henderson & Pabis was the model that best represented the drying kinetics of boldo leaves. The activation energy for the drying of the boldo leaf was 17.969 kJ mol⁻¹. Both enthalpy and entropy decreased with increasing temperature and Gibbs free energy increased.

Keywords: activation energy; enthalpy; medicinal plants.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Resíduos estimados pelo modelo de Henderson e Pabis Modificado para as folhas de boldo nas temperaturas do ar de secagem de 20 (a), 40 (b), 60 °C (c)..	07
Figura 2 – Resíduos estimados pelo modelo de Newton para as folhas de boldo nas temperaturas do ar de secagem de 20 (a), 40 (b), 60 °C (c).....	07
Figura 3 – Curva de secagem das folhas de boldo ajustadas ao modelo de Henderson e Pabis Modificado submetidas a diferentes temperaturas.....	09
Figura 4 – Valores médios do coeficiente de difusão efetivo ($m^2 s^{-1}$) obtidos para a secagem de folhas de boldo em três condições de temperatura do ar (20, 40 e 60 °C).....	10

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Modelos de ajuste aos dados experimentais de razão do teor de água submetidos à secagem	03
Tabela 2 – Valores dos coeficientes de determinação ajustados (R^2), dos erros médios estimados (SE) e do teste do qui-quadrado (SQR) e distribuição de resíduos (Dist) para os modelos matemáticos avaliados	06
Tabela 3 – Parâmetros do modelo de Henderson e Pabis Modificado para as diferentes temperaturas de secagem das folhas de boldo	08
Tabela 4 – Coeficiente de difusão efetiva durante a secagem de folhas de boldo. ..	10
Tabela 5 – Propriedades termodinâmicas do processo de secagem das folhas de boldo: entalpia específica (Δh), entropia específica (Δs) e energia livre de Gibbs (ΔG).....	11

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	01
MATERIAL E MÉTODOS	02
RESULTADOS E DISCUSSÃO	05
CONCLUSÕES	11
REFERÊNCIAS	12

Cinética de secagem e propriedades termodinâmicas de folhas de boldo (*Plectranthus bardatus* Andrews)

Naiane Cristina Braga da SILVA¹; Renato Souza RODOVALHO²

¹ Acadêmica do curso de Agronomia, Instituto Federal Goiano – Campus Ceres, naiane.nnanny@hotmail.com

² Doutor em Agronomia, IF Goiano – Campus Ceres, renato.rodvalho@ifgoiano.edu.br

Introdução

As plantas medicinais e aromáticas são principais matérias primas de grande quantidade de indústrias de alimentos, cosmética e farmacêutica. A utilização das plantas medicinais é muito disseminada entre a população brasileira, sendo vários os fatores que colaboram no desenvolvimento de práticas de saúde que incluem, dentre elas, o baixo custo da utilização da medicina caseira e as propriedades terapêuticas provenientes dos princípios ativos (Martins et al., 2015).

Dentre as várias espécies de plantas medicinais conhecidas no Brasil, o boldo (*Plectranthus barbatus* Andrews) originária da Índia, presentes nos jardins de quase todo o Brasil, popularmente conhecida como falso boldo. Utilizada na medicina popular para tratar distúrbios do sistema digestivo e nervoso, doenças hepáticas, coleréticas, colagoga, carminativas, diurética. Atualmente utilizada na medicina popular por apresentar diferentes propriedades farmacológicas (SILVA et al., 2016; LOPES, 2015). Na composição das folhas existem vários alcaloides, sendo o principal deles a boldina - Esse alcaloide é responsável pelo aumento na secreção da bile, uma substância produzida no fígado para auxiliar na digestão de gorduras (Grandi et al., 1989).

Na sua grande maioria, as plantas medicinais são fornecidas comercialmente na forma dessecada, aumentando assim a prática do processo de secagem essencial para longevidade e qualidade do produto, em que se enquadra as folhas de boldo. A secagem surge, como o processo mais utilizado para prolongar a vida útil das plantas medicinais, pois tal processo garante estabilidade durante a armazenagem (Santos et al., 2013). A secagem consiste na remoção de grande parte de água inicialmente contida no produto logo após a maturidade fisiológica, para que promova longos períodos de armazenamento, sem que ocorra perdas significativas durante o processo (Sousa et al., 2015).

A cinética de secagem é uma análise sobre o comportamento da transferência de massa entre os tecidos foliares e o agente de secagem, e contribui para informações sobre o comportamento do produto vegetal durante o processo, fornece informações para simulação, dimensionamento de

equipamentos e determinação de propriedades termodinâmicas envolvidas entre o produto vegetal e o ar de secagem.

O conhecimento das propriedades termodinâmicas nos processos de secagem de produtos agrícolas consiste também em uma importante fonte de informação para cálculo da energia requerida nesse processo, estudar as propriedades da água adsorvida e avaliar a microestrutura dos alimentos e o estudo dos fenômenos físicos que ocorrem em sua superfície (Corrêa et al., 2010).

Diferentes trabalhos envolvendo a secagem de folhas foram realizadas nos últimos anos, como: erva baleeira (*Cordia verbenacea* DC.) (Goneli et al. 2014); manjerição (Reis et al., 2012); *Ziziphus joazeiro* Mart (Sousa et al., 2015). Entretanto, a secagem das folhas de boldo em sua forma íntegra não foi realizada ainda, tampouco a determinação de suas propriedades termodinâmicas. Dessa forma, há uma carência de informações para o cálculo da energia necessária para que ocorra o processo de secagem relacionadas a este produto.

As mudanças de entalpia fornecem uma medida da variação de energia que ocorre na interação das moléculas de água com os constituintes do produto durante os processos de sorção. A entropia está associada com a ligação ou repulsão das moléculas de água dos componentes do alimento no sistema e está associada com o arranjo espacial da relação água-produto (Oliveira et al., 2015). Dessa forma, a entropia caracteriza o grau de ordem ou desordem. Já a energia livre de Gibbs pode indicar o quanto a água está ligada ao produto, além de fornecer um critério de avaliação sobre a remoção desse fluido (Araujo et al., 2017). Neste contexto, a energia livre de Gibbs representa a afinidade da folha pela água por ser a energia requerida para a transferência das moléculas de água em estado de vapor para o ar ou para as folhas (Corrêa et al., 2010).

Diante ao exposto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a cinética de secagem das folhas de boldo, nas temperaturas de 20, 40 e 60 °C e determinar suas propriedades termodinâmicas: entalpia, entropia e energia livre de Gibbs.

Material e métodos

As folhas de boldo foram aleatoriamente colhidas em regiões próximas ao Instituto Federal Goiano – Campus Ceres. A coleta foi realizada no período de Maio de 2015, nas primeiras horas da manhã após não haver mais orvalho sobre suas superfícies visando evitar variações no seu teor de

água inicial. Em seguida, 50 folhas foram selecionadas e transportadas para o Laboratório de Fisiologia Vegetal.

O teor de água inicial e de equilíbrio das amostras foi determinado após a seleção do produto e no final da secagem, pelo método gravimétrico em estufa de circulação forçada, a 103 ± 1 °C, por 24 h, em três repetições (ASABE, 2010) para cada temperatura de secagem estudada.

As folhas selecionadas foram submetidas a três temperaturas em estufa de ventilação forçada, sendo: 20, 40 e 60°C. A temperatura do ar de secagem foi monitorada por um psicrômetro e, a partir destes dados, a umidade relativa no interior da estufa pode ser calculada utilizando-se o software Grapsi® (Melo et al 2004), durante o processo de secagem.

As amostras foram cortadas em formato retangular com dimensão de 3 x 3 cm e depositadas em bandejas de material plástico, sem perfuração (caixa de gerbox), para secagem formando uma camada delgada em cada repetição. Para a secagem, foram colocados 35 g de amostras, em 4 repetições na qual foram pesadas periodicamente, até que a massa constante fosse atingida. O tempo entre as leituras foi controlado por meio da diferença de massas (método gravimétrico, conhecendo-se a massa e o teor de água inicial das folhas), com o objetivo de evitar grandes variações de teor de água entre as leituras. A partir de um teor de água previamente definido, era possível controlar em quanto tempo seria necessário se atingir a massa de produto que corresponderia ao teor de água estipulado, com a finalidade de se alcançar um número satisfatório de observações durante a secagem.

Ao final da secagem as amostras foram submetidas a determinação do teor de água em base seca, e posteriormente foi realizado o cálculo da razão do teor de água (RX) durante os processos de secagem pela Equação 1.

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

Em que: X - teor de água do produto, decimal b.s.; X_i - teor de água inicial do produto, decimal b.s.; X_e - teor de água de equilíbrio do produto, decimal b.s.

Após o processo de secagem, foram usados modelos matemáticos (Tabela 1) para ajuste aos dados experimentais obtidos.

Tabela 1 - Modelos de ajuste aos dados experimentais de razão do teor de água submetidos à secagem.

Designação do modelo	Modelo
Aproximação da Difusão	$RX = a \exp(-k t) + (1 - a) \exp(-k b t)$ (2)
Dois Termos	$RX = a \exp(-k t) + b \exp(-k_1 t)$ (3)
Logaritmo	$RX = a \exp(-k t) + b$ (4)
Newton	$RX = \exp(-k t)$ (5)
Exponencial de Dois Termos	$RX = a \exp(-k t) + (1 - a) \exp(-k a t)$ (6)
Handerson e Pabis Modificado	$RX = a \exp(-k t) + b \exp(-k_1 t) + c \exp(-k_2 t)$ (7)

Em que: RX – razão do teor de água, adimensional; t – tempo de secagem, horas; k – coeficiente de secagem; a, b, c, n, k, k₁, k₂, a₀ – constantes dos modelos.

Na seleção dos melhores modelos, para representar a cinética de secagem das folhas de boldo, foram considerados a significância dos coeficientes de regressão pelo teste t, adotando nível de 5% de significância, o coeficiente de determinação (R²), o erro médio estimado (SE) (Equação 8), o teste do qui-quadrado (χ²) (Equação 9) e a distribuição dos resíduos. Para o ajuste dos modelos matemáticos aos dados experimentais, foi utilizado o programa computacional STATISTICA 7.0®. Para a recomendação do modelo matemático de cinética de secagem, foi verificado o R² mais próximo à unidade, valor de SE mais reduzido. O valor de χ² calculado entre os modelos, foi obtido em função do nível de significância (α=0,05) e do número de graus de liberdade (GLR). A análise do comportamento dos resíduos foi considerada aleatória, quando for observada uma distribuição uniforme entre os eixos dos resíduos e o período de secagem.

$$SE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y - \hat{Y})^2}{GLR}} \quad (8)$$

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(Y - \hat{Y})^2}{GLR} \quad (9)$$

Em que: SE – erro médio estimado; n – número de casos; Y – valor experimental; \hat{Y} – valor estimado; GLR – grau de liberdade do modelo (número de observações experimentais menos o número de coeficientes do modelo); χ² – qui-quadrado.

O coeficiente de difusão efetivo (D_{ef}) (Equação10) foi obtido pelo ajuste do modelo da difusão líquida para forma geométrica de placa plana aos dados experimentais da secagem, com a aproximação de 8 termos. A espessura das folhas de boldo foi mensurada utilizando-se um paquímetro digital com resolução de 0,01 mm para obtenção de uma média para uso no modelo, foram realizadas 50 repetições por dia de coleta de material.

$$RX = \frac{X-X_e}{X_i-X_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2.n+1)^2} \cdot \exp \left[-\frac{(2.n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot D_{ef} \cdot t}{4 \left(\frac{S}{V}\right)^2} \right] \quad (10)$$

Em que: RX – razão de água, adimensional; X – teor de água do grão, b.s.; X_i – teor de água inicial do grão, b.s.; X_e – teor de água de equilíbrio do grão, b.s.; D_{ef} – coeficiente de difusão efetivo, m^2s^{-1} ; n – número de casos (termos); t – tempo, s.

A relação entre o coeficiente de difusão efetivo (D_{ef}) e a temperatura do ar de secagem foi realizada pelo modelo de Arrhenius (Equação11).

$$D_{ef} = D_0 \cdot \exp \left[-\frac{E_a}{R \cdot T_a} \right] \quad (11)$$

Em que: D_0 – fator pré-exponencial, $m s^{-1}$; E_a – energia de ativação, $J mol^{-1}$; R – constante universal dos gases, $8,314 J (mol K)^{-1}$; 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 boldo, foram determinadas através do método descrito por Jideani & Mpotokwana (2009).

$$\Delta H = E_a - R \cdot T_a \quad (12)$$

$$\Delta S = R \cdot \left[\ln(D_0) - \ln \left(\frac{k_B}{h_P} \right) - \ln(T_a) \right] \quad (13)$$

$$\Delta G = \Delta H - T_a \cdot \Delta S \quad (14)$$

Em que: ΔH – entalpia, $J mol^{-1}$; ΔS – entropia, $J mol^{-1}$; k_B – constante de Boltzmann, $1,38 \cdot 10^{-23} J K^{-1}$; h_P – constante de Planck, $6,626 \cdot 10^{-34} J s^{-1}$.

Resultados e discussão

Percebe que, para a maioria dos dados experimentais ajustados, os coeficientes de determinação (R^2) foram superiores ou próximos de 0,90 (Tabela 2). Em geral, o modelo Henderson e Pabis Modificado foi o que mostrou para todos os tratamentos, valores altos do coeficiente de

determinação (R^2), entre 0,90 e 0,99. Todavia, de acordo com Madamba et al. (1996), o coeficiente de determinação (R^2), não constitui, sozinho, um bom critério para a seleção de modelos não lineares. Assim, os valores obtidos do erro médio estimado (SE) e do teste do qui-quadrado (X^2) foram considerados. De acordo com Siqueira et al. (2012) quanto menores os valores de SE melhor o ajuste do modelo aos dados observados.

A partir da análise do SE e do X^2 , foi possível notar para as temperaturas em estudo, que o modelo de Henderson e Pabis Modificado foi que apresentou menores valores, seguido dos modelos de Dois termos e Aproximação por difusão. A respeito do comportamento dos resíduos, o modelo de Henderson e Pabis Modificado e Logaritmo apresentaram a distribuição aleatória para todas as temperaturas (Tabela 2, Figura 1), enquanto o modelo de Newton apresentou a distribuição tendenciosa para todas as temperaturas (Figura 2). Desta forma, Henderson e Pabis Modificado foi escolhido para representar a cinética de secagem das folhas de boldo.

Tabela 2 - Valores dos coeficientes de determinação ajustados (R^2), dos erros médios estimados (SE) e do teste do qui-quadrado (SQR) e distribuição de resíduos (Dist) para os modelos matemáticos avaliados

Modelo matemático	Temp. (°C)	(R^2)	SE	χ^2	Dist.
Aproximação por difusão	20	0,95	0,2597	0,0025	T*
	40	0,99	0,0950	0,0010	A**
	60	0,99	0,0999	0,0015	T
Dois termos	20	0,96	0,2356	0,0019	T
	40	0,99	0,0993	0,0010	A
	60	0,97	0,1521	0,0044	T
Exponencial de dois termos	20	0,85	0,4756	0,0073	T
	40	0,97	0,7934	0,0029	T
	60	0,99	0,2338	0,0009	A
Henderson e Pabis modificado	20	0,96	0,1476	0,0019	A
	40	0,99	0,0993	0,0010	A
	60	0,99	0,0738	0,0009	A

	20	0,95	0,2612	0,0025	A
Logarítmo	40	0,99	0,0993	0,0010	A
	60	0,99	0,0738	0,0009	A
	20	0,78	0,5792	0,0109	T
Newton	40	0,96	0,1836	0,0046	T
	60	0,99	0,0999	0,0015	T

*Distribuição tendenciosa dos resíduos; ** Distribuição aleatória dos resíduos.

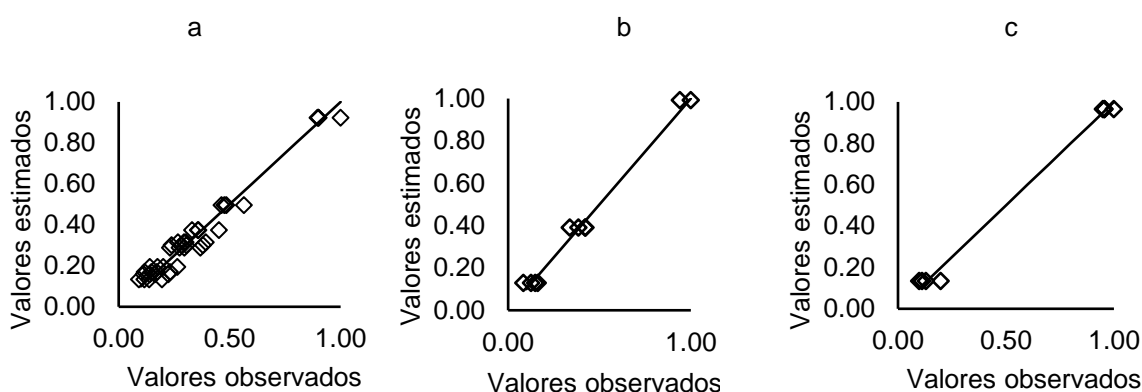


Figura 1. Resíduos estimados pelo modelo de Henderson e Pabis Modificado para as folhas de boldo nas temperaturas do ar de secagem de 20 (a), 40 (b) e 60 °C (c).

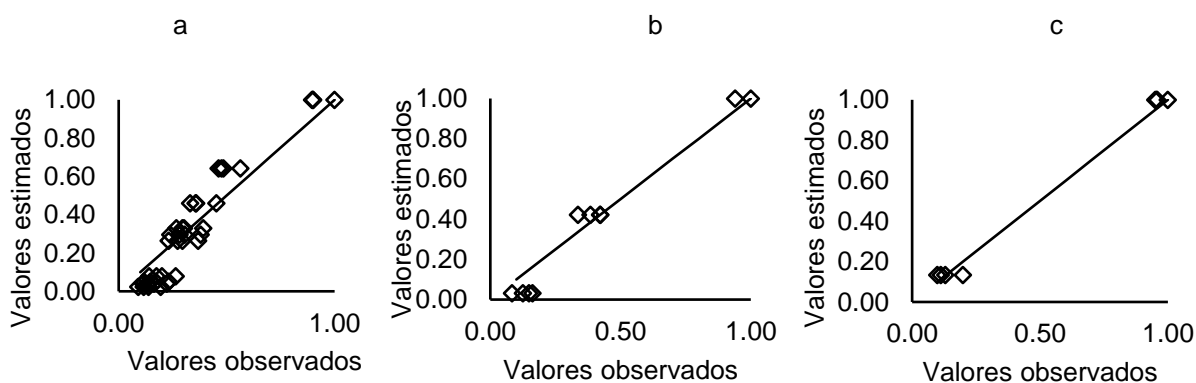


Figura 2. Resíduos estimados pelo modelo de Newton para as folhas de boldo nas temperaturas do ar de secagem de 20 (a), 40 (b) e 60 °C (c).

Na Tabela 3 encontram-se os parâmetros utilizados para o ajuste do modelo de Henderson e Pabis Modificado, significativos a 5% de probabilidade pelo teste t, para a secagem das folhas de

boldo. É possível observar que os valores de “a”, “k1” e “k2” aumentaram, enquanto os valores de “k”, “b” e “c” reduziram com o aumento da temperatura do ar de secagem. Entre os parâmetros analisados, os parâmetros de “b” e “k2” apresentaram uma tendência clara quanto a variação da temperatura. Segundo a revisão de Onwude et al. (2016) o modelo de Henderson e Pabis Modificado é derivado da segunda lei de difusão de Fick. O parâmetro “a” indica a última parte do processo de secagem de alimentos e produtos agrícolas, o parâmetro “b” indica o período intermediário entre o processo inicial e final do processo de secagem, e o parâmetro “c” indica a redução de água inicial durante o processo.

Os valores de k, k1 e k2 são constantes de secagem. O aumento de “k1” e “k2” pode estar relacionado com o efeito das condições externas de secagem, pois os valores destes coeficientes caracterizam o efeito da temperatura, que por sua vez, está relacionada com a difusividade efetiva no processo de secagem para o período decrescente, sendo a difusão líquida que controla o processo (Morais et al., 2013; Goneli et al. 2014).

Tabela 3 - Parâmetros do modelo de Henderson e Pabis Modificado para as diferentes temperaturas de secagem das folhas de boldo

Temperatura °C	Parâmetros do modelo Henderson e Pabis Modificado					
	a	k	b	k1	c	k2
20	-0,1382*	35,0000*	0,6308*	0,4113*	0,4310*	0,0345*
40	0,4272*	35,1871*	0,3551*	0,3791*	0,2105*	0,3477*
60	0,3966*	1,8129*	0,2810*	2,0457*	0,2882*	2,1547*

*Significativo a 5% de probabilidade pelo teste t. a, k, b, k1, c, e k2 – coeficientes de ajuste do modelos de Henderson e Pabis Modificado.

Na Figura 3, encontram as curvas de secagem para as folhas de boldo nas temperaturas estudadas, ajustadas para o modelo de Henderson e Pabis Modificado. Verifica-se que o período de secagem das amostras diminui com o incremento da temperatura do ar de secagem. Este fato também foi observado por Goneli et al. (2014) que realizaram a cinética de secagem das folhas de erva de baleeira, indicando que a redução do tempo de secagem com o aumento da temperatura

pode ser explicada devido ao aumento do gradiente de pressão de vapor entre o ar de secagem e o ar no interior das folhas.

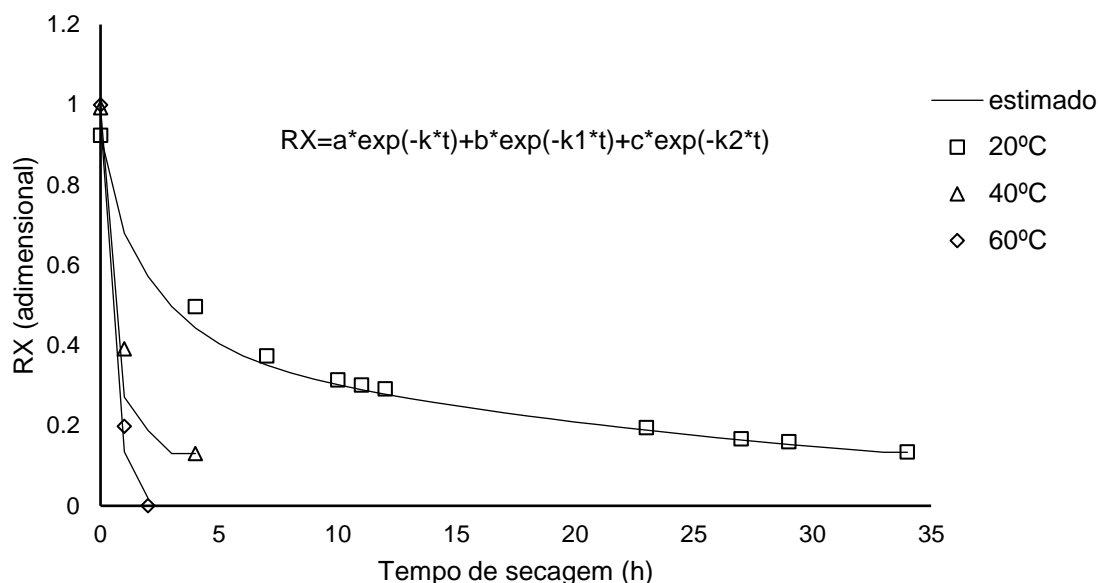


Figura 3. Curva de secagem das folhas de boldo ajustadas ao modelo de Henderson e Pabis Modificado submetidas a diferentes temperaturas.

A energia de ativação para o processo de obtenção do teor de água de equilíbrio foi de 17,96 kJ mol⁻¹. Este valor foi inferior ao encontrado para secagem de folhas de erva baleeira, que apresentou energia de ativação de 62,89 kJ mol⁻¹ (Goneli et al., 2014), folhas de manjerição, com energia de ativação de 70, 79 kJ mol⁻¹ (Reis et al., 2012) e para folhas de timbó, com energia de 81,39 kJ mol⁻¹ (Martins et al., 2015). Nos processos de secagem, quanto menor for a energia de ativação maior será a difusividade de água no produto, ou seja, menor será a energia necessária para que a transformação física ocorra, nesse caso a transformação da água livre em vapor (Jangam et al., 2010).

A variação (Tabela 4) entre os valores da difusividade efetiva ficaram entre 2,914 a 1,18 10⁻⁸ m² s⁻¹ na faixa de temperaturas de 20 a 60°C. Observa-se (Figura 4) que o coeficiente de difusão apresentou tendência de aumento com o aumento de temperatura, esse fato é esperado, uma vez que elevando a temperatura a viscosidade da água diminui (Corrêa et al., 2010).

Tabela 4 - Coeficiente de difusão efetiva durante a secagem de folhas de boldo.

Temperatura °C	D x 10 ⁻⁸ (m ² s ⁻¹)
20	2,914
30	1,99
40	1,76
50	1,57
60	1,18

Em que: D – Difusividade efetiva

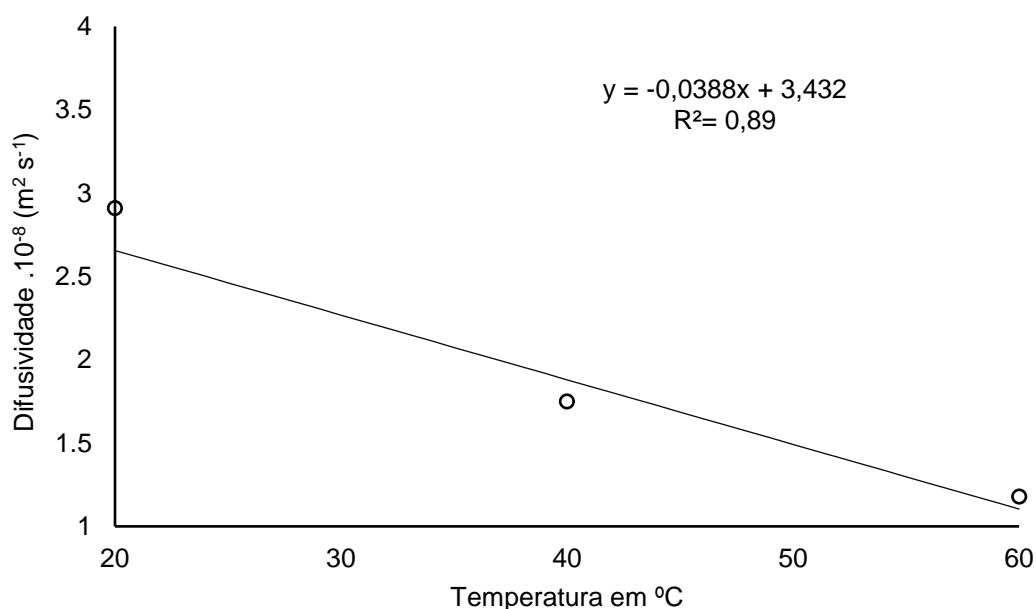


Figura 4. Valores médios do coeficiente de difusão efetivo ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$) obtidos para a secagem de folhas de boldo em três condições de temperatura do ar (20, 40 e 60°C).

Considerando às propriedades termodinâmicas (entalpia específica, entropia específica e energia livre de Gibbs) observa-se que os valores de entalpia diminuem com o incremento dos valores de temperatura (Tabela 4), indicando a necessidade de uma quantidade menor de energia específica para que a secagem ocorra em temperaturas mais elevadas. Já na entropia (Tabela 4), observa-se um comportamento semelhante com ao da entalpia, ou seja, esta reduziu com o aumento

da temperatura. Os valores negativos de entropia foram atribuídos à existência de adsorção química e/ou modificações estruturais do adsorvente (Moreira et al., 2008).

A energia livre de Gibbs aumentou com o aumento da temperatura (Tabela 4), e seus valores foram positivos, indicando que a secagem nas condições do presente trabalho não foi espontânea. O valor positivo da energia livre de Gibbs caracteriza uma reação endergônica, em que requer uma adição de energia proveniente do meio em que o produto está envolvido para que ocorra a reação. Esse comportamento é esperado, já que o processo de dessorção não é espontâneo (Corrêa et al., 2010). Os valores encontrados foram de 147,5697 kJ mol⁻¹, 156,5880 kJ mol⁻¹ e 165,6169 kJ mol⁻¹, respectivamente para as temperaturas de 20, 40 e 60°C.

Tabela 5 - Propriedades termodinâmicas do processo de secagem das folhas de boldo: entalpia específica (Δh), entropia específica (Δs) e energia livre de Gibbs (ΔG)

Temperatura °C	Entalpia Δh (kJ mol ⁻¹)	Energia livre de Gibbs ΔG (kJ mol ⁻¹)	Entropia Δs (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
20	15,5329	147,5696	-0,4506
40	15,3667	156,5879	-0,4511
60	15,2004	165,6169	-0,4517

Conclusões

Para secagem das folhas de boldo recomenda-se a secagem na temperatura de 60 °C, por ter um menor tempo de secagem assim diminuindo o custo.

O modelo matemático de Henderson e Pabis Modificado, utilizado para caracterizar a secagem, foi o que melhor representou o processo de secagem das folhas de boldo.

A difusividade diminui com a elevação da temperatura, apresentando valores entre 2,91 10⁻⁸ a 1,18 10⁻⁸ m² s⁻¹, para a faixa de temperatura de 20 a 60 °C, indicando que a secagem nas condições do presente trabalho não foi espontânea.

A entalpia decresce e a energia livre de Gibbs aumenta com o acréscimo da temperatura, enquanto que a entropia foi negativa nas condições do presente trabalho.

Referências

- Araujo WD, Goneli ALD, Corrêa PC, Filho CPH, Martins, EAS (2017) Modelagem matemática da secagem dos frutos de amendoim em camada delgada. *Revista Ciência Agronômica* 48(3): 448-457
- ASABE (2010) Moisture Measurement – Forages: Standard S358.2 DEC1988, R2008. In: American Society of Agricultural and Biological Engineers (Ed.). Standards, Engineering Practices, and Data. St. Joseph: ASABE, 684-685p
- Bacchi OOS (1985) Ecofisiologia da cana-de-açúcar 20p
- Bernoux MMY, Arrouays D, Cerri CC, Bourennane H (1998b) Modeling vertical distribution of carbon in oxisols of the western Brazilian Amazon. *Soil Science*, 941-951p
- Bragato G, Primavera F (1998) Manuring and soil type influence on spatial variation of soil organic matter properties. *Soil Science Society of America Journal*
- Chaves LHG, Farias CHA (2009) Variabilidade espacial de cobre e manganês em argissolo sob cultivo de cana-de-açúcar. *Revista Agronômica*
- Corrêa PC, Oliveira GHH, Botelho FM, Goneli ALD, Carvalho FM (2010) Modelagem matemática e determinação das propriedades termodinâmicas do café (*Coffea arabica* L.) durante o processo de secagem. *Revista Ceres* 57(5): 595-601
- Draper NR, Smith H (1998) Applied regression analysis. John Wiley & Sons. 712p
- Lemos Filho LCA, Oliveira EL, Faria MA, Andrade LAB (2008) Variação espacial da densidade do solo e matéria orgânica em área cultivada com cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum*). *Revista Ciência Agronômica* 193-202p
- LOPES, Milca Martins (2015) Plantas Medicinais do SUS: espécies comuns da região de Bauru-SP. Trabalho de Conclusão de Curso (licenciatura - Química), Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, São Paulo 60p
- Melo et al. (2004) GRAPSI -Programa Computacional para o Cálculo das Propriedades Psicrométricas do Ar. *Engenharia na Agricultura*, Viçosa, MG, v.12, n.2, 154-162, Abr./Jun.
- Molin JP (2001) Agricultura de precisão: o gerenciamento da variabilidade
- Pavlu FA (2012) Plano de amostragem e distribuição espacial visando o controle localizado de *Sphenophorus Levis* na cultura da cana-de-açúcar. Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz
- Silva JPN, Silva MRN (2012) Noções da cultura da cana-de-açúcar. Universidade Federal de Santa Maria 105p

SILVA, C. F. G. et al. (2016) Parâmetros de qualidade físico-químicos e avaliação da atividade antioxidante de folhas de *Plectranthus barbatus* Andr. (Lamiaceae) submetidas a diferentes processos de secagem. *Revista Brasileira Plantas Mediciniais*, Campinas, v. 18, n. 1, p. 48- 56

Slot MH, Genthner MH, Daniels WL, Groover VA (2001) Spatial variability in palustrine wetlands. *Soil Science Society of America Journal*