

INSTITUTO FEDERAL GOIANO – CAMPUS CERES
BACHARELADO EM AGRONOMIA
DANIEL PEREIRA DA SILVA

CINÉTICA DE SECAGEM E PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DAS FOLHAS
DO MELÃO-DE-SÃO-CAETANO (*Momordica charantia* L.)

CERES – GO
2019

DANIEL PEREIRA DA SILVA

**CINÉTICA DE SECAGEM E PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DAS FOLHAS
DO MELÃO-DE-SÃO-CAETANO (*Momordica charantia* L.)**

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 Rodovalho.

**CERES – GO
2019**

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

P586c Pereira da Silva, Daniel
 CINÉTICA DE SECAGEM E PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS
 DAS FOLHAS DO MELÃO-DE-SÃO-CASTAÑO (Momordica
 charantia L.) / Daniel Pereira da Silva; orientador
 Renato Souza Rodovalho. -- Ceres, 2019.
 20 p.

 Monografia (em Bacharelado em Agronomia) --
 Instituto Federal Goiano, Campus Ceres, 2019.

 1. difusividade. 2. Midilli. 3. planta medicinal.
 4. teor de água. I. Souza Rodovalho, Renato, orient.
 II. Título.

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 e Educacional - Tipo: _____ | |

Nome Completo do Autor: DANIEL PEREIRA DA SILVA
Matrícula: 2015103200210139
Título do Trabalho: CINÉTICA DE SECAGEM E PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DAS FOLHAS DO MELÃO-DE-SÃO-CRISTIANO (Mimomonchica Charantia L.)

Restrições de Acesso ao Documento

Documento confidencial: Não Sim, justifique: _____

Informe a data que poderá ser disponibilizado no RIIF Goiano: 01/12/20
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 _____ 22/11/18
Local Data

Daniel Pereira da Silva
Assinatura do Autor e/ou Detentor dos Direitos Autorais

Ciente e de acordo:

[Assinatura]
Assinatura do(a) orientador(a)

ANEXO IV - ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CURSO

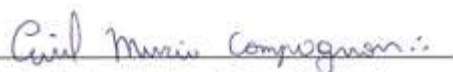
Ao(s) 18 dia(s) do mês de Novembro do ano de dois mil e 19, realizou-se a defesa de Trabalho de Curso do(a) acadêmico(a) Daniel Pereira da Silva, do Curso de Agronomia, matrícula _____, cujo título é "Cinética de Secagem e propriedades termodinâmicas dos folhos de melão-de-são-catarina". A defesa iniciou-se às 13 horas e 16 minutos, finalizando-se às 14 horas e 20 minutos. A banca examinadora considerou o trabalho Aprovado com média 8,5 no trabalho escrito, média 8,8 no trabalho oral, apresentando assim média aritmética final 8,6 de pontos, estando o(a) estudante(a) Apto para fins de conclusão do Trabalho de Curso.

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

Os integrantes da banca examinadora assinam a presente.



Assinatura Presidente da Banca



Assinatura Membro 1 Banca Examinadora



Assinatura Membro 2 Banca Examinadora

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me conceber saúde e força.

Aos meus queridos pais (Doralice e Franscisco), por todo apoio durante essa caminhada.

Ao Instituto Federal Goiano – Campus Ceres, pelo apoio financeiro, disponibilidade de laboratório e equipamentos.

Ao Professor Dr. Renato Souza Rodovalho pelas orientações e conselhos metodológicos.

A minha noiva e todos outros amigos que tive a oportunidade de conhecer e conviver durante o período da graduação.

“A disciplina vence a inteligência preguiçosa”.

Thiago Nigro

RESUMO

O melão-de-são-caetano (*Momordica charantia* L.) é uma planta revolucionária pela sua versatilidade como alimento e aplicações terapêuticas. Dessa forma, o estudo sobre o processo de secagem é de suma importância para manter a qualidade de suas folhas durante o armazenamento. Objetivou-se, nesta pesquisa, avaliar a cinética de secagem das folhas de melão-de-são-caetano, bem como determinar suas propriedades termodinâmicas. As folhas foram dispostas em bandejas de polietileno e submetidas à secagem em estufa nas temperaturas de 20, 30, 40 e 50 °C até atingir o equilíbrio higroscópico. Vários modelos matemáticos foram ajustados aos dados experimentais para caracterizar o processo de secagem. A partir do modelo de Arrhenius foram obtidos os coeficientes da difusão e a energia de ativação para o cálculo da entalpia, entropia e energia livre de Gibbs. Concluiu-se que Midilli foi o melhor modelo ajustado para representação da cinética de secagem das folhas de melão-de-são-caetano. O aumento da temperatura do ar de secagem proporciona o aumento da energia livre de Gibbs e da difusividade de água no interior das folhas. A entalpia e a entropia reduzem com o aumento da temperatura.

Palavras-chave: difusividade, Midilli, planta medicinal, teor de água.

ABSTRACT

Momordica charantia L. is a revolutionary plant for its versatility as food and therapeutic applications. The study on the drying process is very important to keep the quality of its leaves during storage. The objective of this research was to evaluate the drying kinetics of the *Momordica charantia* leaves as well as to determine their thermodynamic properties. The leaves were placed in a gerbox tray and dried in kiln at temperatures of 20, 30, 40 and 50 °C until hygroscopic equilibrium was reached. Several mathematical models were fitted to the experimental data to characterize the drying process. From the Arrhenius model the diffusion coefficients and the activation energy for the calculation of the enthalpy, entropy and free energy of Gibbs were obtained. It is concluded that Midilli was the best model to represent the drying kinetics of the *Momordica charantia* leaves. Increasing the temperature of the drying air provides the increase of Gibbs free energy and the diffusivity of moisture inside the leaves. Enthalpy and entropy decrease when the temperature increases.

Keywords: diffusivity, Midilli, medicinal plants, moisture content.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Valores experimentais e estimados de razão da umidade pela estimativa dos parâmetros da equação de Midilli.....	11
Figura 2 – Representação de Arrhenius para o coeficiente de difusão efetivo, em função da temperatura do ar, durante a secagem as folhas de melão-de-são-caetano	13
Figura 3 – Representação de Arrhenius para o coeficiente de difusão efetivo, em função da temperatura do ar, durante a secagem as folhas de melão-de-são-caetano	14

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Modelos de regressão não-linear utilizados para prever o fenômeno de secagem das folhas de melão-de-são-caetano ajuste aos dados experimentais de razão do teor de água.	05
Tabela 2 – Valores do coeficiente de determinação (R^2), erro médio relativo (P), desvio padrão de estimativa (SE) e distribuição de resíduos (DR), como critério de ajuste dos modelos aos dados experimentais da secagem de folhas de melão-de-são-caetano, obtidos nas temperaturas 20, 30, 40 e 50 °C.	10
Tabela 3 – Parâmetros do modelo de Midilli e coeficiente de difusão efetiva (D_i) para as diferentes condições de secagem das folhas de melão-de-são-caetano.	13
Tabela 4 – Propriedades termodinâmicas do processo de secagem das folhas de melão-de-são caetano: entalpia (Δh), entropia (Δs) e energia livre de Gibbs (ΔG).	16

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	02
MATERIAL E MÉTODOS	03
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	09
CONCLUSÕES	16
LITERATURA CITADA.....	17

Cinética de secagem e propriedades termodinâmicas das folhas do melão-de-são-caetano (*Momordica charantia* L.)

Daniel P. da Silva¹, Samuel G. F. dos Santos¹, Isneider L. Silva², Hellismar W. da Silva³, Renato S. Rodovalho⁴

¹Instituto Federal Goiano – Campus Ceres, Bacharelado em Agronomia. E-mail: danielsilva.agron@gmail.com (autor de correspondente); samuel-2100@hotmail.com.

²Universidade Estadual de Goiás, Mestre em Engenharia Agrícola. E-mail: isneider.luiz@gmail.com.

³Universidade Federal de Lavras, Doutorando em Agronomia. E-mail: waksonhellismar@gmail.com.

⁴Instituto Federal Goiano – Campus Ceres, Doutor em Agronomia. E-mail: renato.rodvalho@ifgoiano.edu.br

Resumo: O melão-de-são-caetano (*Momordica charantia* L.) é uma planta revolucionária pela sua versatilidade como alimento e aplicações terapêuticas. Dessa forma, o estudo sobre o processo de secagem é de suma importância para manter a qualidade de suas folhas durante o armazenamento. Objetivou-se, nesta pesquisa, avaliar a cinética de secagem das folhas de melão-de-são-caetano, bem como determinar suas propriedades termodinâmicas. As folhas foram dispostas em bandejas de polietileno e submetidas à secagem em estufa nas temperaturas de 20, 30, 40 e 50 °C até atingir o equilíbrio higroscópico. Diversos modelos matemáticos foram ajustados aos dados experimentais para caracterizar o processo de secagem. A partir do modelo de Arrhenius foram obtidos os coeficientes da difusão e a energia de ativação para o cálculo da entalpia, entropia e energia livre de Gibbs. Conclui-se que Midilli foi o melhor modelo ajustado para representação da cinética de secagem das folhas de melão-de-são-caetano. O aumento da temperatura do ar de secagem proporciona o aumento da energia livre de Gibbs e da difusividade de água no interior das folhas. A entalpia e a entropia reduzem com o aumento da temperatura.

Palavras-chave: difusividade, Midilli, teor de água, planta medicinal

Drying kinetics and thermodynamic properties of *Momordica charantia* L.

Abstract: *Momordica charantia* L. is a revolutionary plant for its versatility as food and therapeutic applications. The study on the drying process is very important to keep the quality of its leaves during storage. The objective of this research was to evaluate the drying kinetics of the *Momordica charantia* leaves as well as to determine their thermodynamic properties. The leaves were placed in a gerbox tray and dried in kiln at temperatures of 20, 30, 40 and 50 °C until hygroscopic equilibrium was reached. Several mathematical models were fitted to the experimental data to characterize the drying process. From the Arrhenius model the diffusion coefficients and the activation energy for the calculation of the enthalpy, entropy and free energy of Gibbs were obtained. It is concluded that Midilli was the best model to represent the drying kinetics of the *Momordica charantia* leaves. Increasing the temperature of the drying air provides the increase of Gibbs free energy and the diffusivity of moisture inside the leaves. Enthalpy and entropy decrease when the temperature increases.

Key words: diffusivity, Midilli, moisture content, medicinal plants

INTRODUÇÃO

O melão-de-são-caetano (*Momordica charantia* L.) é conhecido por seu uso na culinária e na medicina, sendo uma trepadeira comum presente nas cercas do litoral e do interior do Brasil (Joly, 1998). Por ser uma planta medicinal de fácil obtenção, a literatura cita sua utilização em diversos países, como Brasil, China, Colômbia, Cuba,

Gana, Haiti, Índia, México, Malásia, Nova Zelândia, Nicarágua, Panamá e Peru (Assis et al., 2015).

Para melhor utilização e manutenção do princípio ativo nas folhas de melão-de-são-caetano, se faz necessária a secagem, que é um dos principais processos que auxiliam na manutenção dos produtos agrícolas (Rodvalho et al., 2015).

A energia de ativação consiste na facilidade das moléculas de água em superar a barreira de energia durante a migração no interior do produto (Morais et al., 2013). Por meio da energia de ativação é possível determinar as propriedades termodinâmicas que fornecem informações sobre o mecanismo de controle de sorção de vapor d'água (Viganó et al., 2012).

O conhecimento das propriedades termodinâmicas no processo de secagem nas folhas é fonte de informações importantes para projeção de equipamentos de secagem, calcular a energia requerida neste processo, estudar as propriedades da água adsorvida, avaliar a microestrutura dos alimentos como também estudar dos fenômenos físicos que ocorrem na superfície dos produtos agrícolas (Corrêa et al., 2010).

Portanto, objetivou-se avaliar a cinética de secagem das folhas de melão-de-são-caetano nas temperaturas de 20, 30, 40 e 50 °C, bem como determinar suas propriedades termodinâmicas.

MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido no laboratório de Fisiologia Vegetal do Instituto Federal Goiano – Campus Ceres, no município de Ceres, GO, em agosto de 2015. As folhas do melão-de-são-caetano foram aleatoriamente coletadas em regiões próximas ao próprio campus, a coleta foi de modo aleatório nas primeiras horas da manhã após não

haver mais orvalho sobre a superfície das folhas, sem presença de irrigação ou precipitação pluviométrica.

Foram selecionadas as folhas homogêneas e sem danos causados por patógenos e/ou insetos com finalidade de evitar interferências nos resultados.

A medição do teor de água inicial e de equilíbrio das amostras foi determinada 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 quatro repetições (ASABE, 1994).

A secagem das folhas submetidas às temperaturas de 20, 30, 40 e 50 °C, em estufa tipo B.O.D, e o período de secagem das folhas foram monitoradas por um termômetro de mercúrio e a umidade relativa no interior da estufa foi calculada utilizando o software Grapsi, com base em dados das condições do ambiente externo, também monitorado durante o processo de secagem, utilizando-se um psicrômetro.

As amostras foram cortadas com auxílio de gabarito, de forma quadrada com área de $17,2 \text{ mm}^2$ e depositadas em camada delgada em bandejas de polietileno. No início do processo de secagem, foram colocados aproximadamente 2 g de amostra por repetição, sendo 4 repetições para cada temperatura de estudo (20, 30, 40 e 50 °C) e foram pesadas periodicamente em balança analítica digital com 0,0001 g de precisão, até que as amostras atingissem o teor de água de equilíbrio com o ar de secagem.

O intervalo entre as pesagens iniciou com o tempo de 20 min e posteriormente aumentou em até 10 h para acompanhamento do equilíbrio higroscópico.

O cálculo da razão do teor de água (RU) durante os processos de secagem foi realizado pela Equação 1.

$$RU = \frac{(U-U_e)}{(U_i-U_e)} \quad (1)$$

em que:

RU - razão do teor de água (adimensional);

U - teor de água das folhas (kg de água kg⁻¹ de massa seca);

Ue - teor de água de equilíbrio das folhas (kg de água kg⁻¹ de massa seca); e,

Ui - teor de água inicial das folhas (kg de água kg⁻¹ de massa seca).

Após o processo de secagem, os dados experimentais foram ajustados a vários modelos matemáticos frequentemente utilizados para produtos agrícolas (Tabela 1). Esses modelos também foram utilizados para prever o ajuste da secagem de amora preta (*Morus nigra* L.) (Martins et al., 2018).

Tabela 1. Modelos de regressão não-linear utilizados para prever o fenômeno de secagem das folhas de melão-de-são-caetano ajuste aos dados experimentais de razão do teor de água.

Designação do modelo	Modelo	Equações
Aproximação da Difusão	$RU = a \exp(-k t) + (1 - a) \exp(-k b t)$	(2)
Dois Termos	$RU = a \exp(-k t) + b \exp(-c t)$	(3)
Exponencial Dois termos	$RU = a \exp(-k t) + (1-a) \exp(-k a t)$	(4)
Henderson e Pabis	$RU = a \exp(-k t)$	(5)
Logaritimico	$RU = a \exp(-k t) + b$	(6)
Midilli	$RU = a \exp(-k t^n) + b t$	(7)
Newton	$RU = \exp(-k t)$	(8)
Page	$RU = \exp(-k t^n)$	(9)

em que: RU - razão da umidade das folhas (adimensional); t - tempo de secagem (horas); k - coeficiente de secagem; e, a, b, c e n - constantes dos modelos.

Na seleção dos melhores modelos, para representar a cinética de secagem das folhas de melão-de-são-caetano, foram considerados a significância dos coeficientes de regressão pelo teste t, adotando nível de 0,05 de significância, a magnitude do coeficiente de determinação ajustado pelo modelo (R^2), o erro médio relativo (P), desvio padrão de estimativa (SE) e a distribuição dos resíduos.

Para a recomendação do modelo matemático de cinética de secagem, foi verificado o R^2 mais próximo à magnitude, valores de P abaixo de 10% e os valores de SE mais próximos de zero. Quanto à distribuição dos resíduos, considerou-se aleatório quando os valores residuais se encontram em uma zona horizontal perto de zero.

Para o ajuste dos modelos matemáticos, aos dados experimentais, utilizou-se o programa computacional Statistica 7.0[®].

Os valores do desvio padrão da estimativa (SE) e a erro médio relativo (P) foram calculados pelas Equações 10 e 11.

$$SE = \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{(Y - \hat{Y})^2}{GLR}} \quad (10)$$

$$P = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{|Y - \hat{Y}|}{Y} \right) \quad (11)$$

em que:

SE – desvio padrão da estimativa (adimensional);

P – erro médio relativo (%);

N - número de observações experimentais;

Y - razão de umidade experimental;

\hat{Y} - razão de umidade predito; e,

GLR - grau de liberdade do modelo.

A partir das dimensões das amostras das folhas e da espessura média (0,2255 mm) o coeficiente de difusão efetivo (D_{ef}) foi obtido por meio do ajuste do modelo matemático da difusão líquida, para o número de oito termos, descrito pela Equação 12, que considera forma geométrica do produto como um corpo plano, desconsiderando a contração volumétrica das folhas (Brooker et al., 1992).

$$RU = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{\lambda_n^2} \exp\left(-\frac{\lambda_n^2}{L^2} D_{ef} T\right) \quad (12)$$

em que:

RU - razão de umidade (adimensional);

D_{ef} – Coeficiente de difusão efetiva ($m^2 s^{-1}$);

T - tempo (s);

n - número de termos;

L - espessura dos produtos (m); e,

λ_n - raízes da equação de Bessel de primeiro tipo e com ordem 0.

A relação entre o aumento do coeficiente de difusão efetivo (D_{ef}) e o aumento da temperatura do ar de secagem foi realizada pela Equação 13, que representa o modelo de Arrhenius.

$$D_{ef} = D_0 \exp\left(\frac{E_a}{R T_a}\right) \quad (13)$$

em que:

D_0 - fator pré-exponencial;

T_a - temperatura absoluta (K);

R - constante universal dos gases ($8,314 \text{ kJ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); e,

E_a - energia de ativação (kJ mol^{-1}).

A obtenção dos coeficientes do modelo de Arrhenius foi realizada com a aplicação do logarítmico, representado pela Equação 14.

$$\ln(D_{ef}) = \ln(D_0) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T_a} \quad (14)$$

A determinação das propriedades termodinâmicas da secagem das folhas de melão-de-são-caetano foi realizada pelo método descrito por Jideanie & Mpotokwana (2009) e Corrêa et al. (2010). Foram realizados os cálculos da entalpia (Δh) pela Equação 15, a entropia (Δs) pela Equação 16 e a energia livre de Gibbs (ΔG) pela Equação 17.

$$\Delta h = E_a - RT_a \quad (15)$$

$$\Delta s = R \left(\ln D_0 - \ln \frac{k_b}{h_p} - \ln T_a \right) \quad (16)$$

$$\Delta G = \Delta h - T_a \Delta s \quad (17)$$

em que:

Δh - entalpia específica (J mol^{-1});

Δs - entropia específica ($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$);

ΔG - energia livre de Gibbs (J mol^{-1});

k_b - constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$); e,

h_p - constante de Planck ($6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}^{-1}$).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 2, encontram-se os valores dos parâmetros estatísticos, coeficiente de determinação (R^2), erro médio relativo (P), desvio padrão da estimativa (SE) e comportamento da distribuição de resíduos, utilizados para a comparação entre os modelos matemáticos ajustados aos dados experimentais da cinética de secagem das folhas de melão-de-são-caetano submetidas ao ar de secagem 20, 30, 40 e 50 °C. O tempo de secagem para temperatura de 20 °C atingir o teor de água de 8% b.u. foi de 35 h, a 30°C foi de 16,5 h, a 40 °C foi 7 h e a de 50 °C foi 4,2 h.

Todos os modelos ajustados aos dados experimentais apresentaram o R^2 acima de 97%, com exceção dos modelos Exponencial de Dois Termos para temperatura de 30 °C com 61,71% e Aproximação da difusão para temperatura de 40 °C com 92,97% (Tabela 2). O modelo de Midilli obteve os maiores valores de R^2 , em que, valores mais altos indicam que o modelo teve bom ajuste aos dados experimentais (Karizaki, 2015). Entretanto, de acordo com Mohapatra & Rao (2005), a utilização do R^2 como o único critério de avaliação para a seleção dos modelos de secagem não constitui um bom parâmetro, sendo necessária a análise conjunta de outros parâmetros estatísticos.

Tabela 2. Valores do coeficiente de determinação (R^2), erro médio relativo (P), desvio padrão de estimativa (SE) e distribuição de resíduos (DR), como critério de ajuste dos modelos aos dados experimentais da secagem de folhas de melão-de-são-caetano, obtidos nas temperaturas 20, 30, 40 e 50 °C.

Modelos	20 °C				30 °C			
	R^2 (%)	P (%)	SE	DR	R^2 (%)	P (%)	SE	DR
A. da Difusão	99,92	2,7137	0,00018	A	99,87	1,8495	0,0003	T
Dois Termos	99,93	2,6968	0,00018	A	99,87	2,0194	0,0003	T
E. dois termos	99,92	2,6791	0,00020	A	61,71	63,5411	0,1088	A
H. e Pabis	99,87	2,4640	0,00030	A	99,74	4,6480	0,0007	A
Logarítmico	99,94	2,7633	0,00030	A	99,87	2,1964	0,0003	A
Midilli	99,95	1,5565	0,00011	A	99,18	2,1961	0,0003	A
Newton	99,82	2,2805	0,00045	A	99,74	4,8128	0,0007	A
Page	99,89	3,2520	0,00026	A	98,85	2,4740	0,0004	A
Modelos	40 °C				50 °C			
	R^2 (%)	P (%)	SE	DR	R^2 (%)	P (%)	SE	DR
A. da Difusão	92,97	49,2894	0,02630	A	99,54	11,6365	0,0012	A
Dois Termos	99,97	3,5560	0,00010	A	99,87	5,3703	0,0003	A
E. dois termos	99,89	6,6119	0,00040	A	99,83	5,1374	0,0004	A
H. e Pabis	99,91	6,6104	0,00030	A	99,66	9,5608	0,0009	A
Logarítmico	97,56	1,0141	0,00004	A	99,82	7,4054	0,0004	A
Midilli	99,99	1,2094	0,00003	A	99,70	5,1614	0,0008	A
Newton	99,87	5,8548	0,0005	A	99,53	11,6363	0,0012	A
Page	99,86	6,0689	0,0005	A	99,79	4,5235	0,0006	A

T - Tendencioso; A - Aleatório.

Ainda na Tabela 2, constata-se que o modelo de Midilli apresentou os menores valores do erro médio relativo (P). Goneli et al. (2014) recomendam a análise conjunta de todas as temperaturas envolvidas no processo de secagem com erro médio inferior a 10%.

Quanto aos valores de SE, o modelo de Midilli apresentaram os menores valores, e com base em Draper & Smith (1998), a capacidade de um modelo para descrever com fidelidade um determinado processo físico é inversamente proporcional ao valor do erro médio estimado (SE), portanto, quanto menor o valor de SE, melhor será o ajuste do modelo (Tabela 2).

O modelo de Midilli também apresentou distribuição aleatório dos resíduos para as temperaturas de 20, 30, 40 e 50 °C (Tabela 2). Um modelo matemático deve apresentar distribuição aleatória para representar o processo de secagem de forma adequada, ou seja, se os valores dos resíduos se encontrarem próximos à faixa horizontal em torno de zero (Goneli et al., 2009).

A Figura 1, o teor de água das folhas de melão-de-são-caetano foi reduzido de aproximadamente 72% b.u. até aproximadamente 8% b.u. submetidas ao ar de secagem nas temperaturas de 20, 30, 40 e 50 °C.

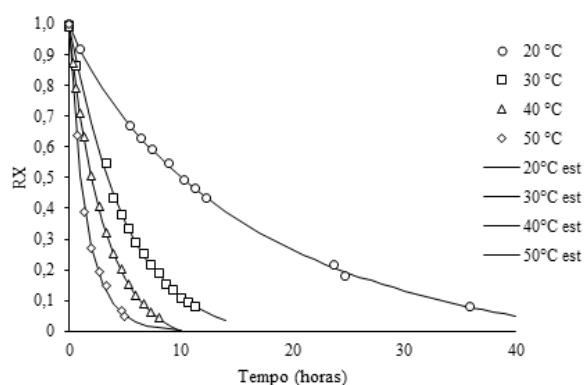


Figura 1. Valores experimentais e estimados de razão da umidade pela estimativa dos parâmetros da equação de Midilli.

Este fenômeno também foi observado na secagem das folhas de erva baleeira (*Cordia verbenacea* DC.), folhas de juazeiro (*Ziziphus joazeiro* M.) e folhas de hortelã-

pimenta (*Mentha piperita*) (Goneli et al., 2014; Sousa et al., 2015; Gasparin et al., 2017). A redução do tempo de secagem com o incremento da temperatura pode ser explicada devido ao aumento do gradiente de pressão entre o ar de secagem e o interior da folha e indica também a maior redução da água em menos tempo com o aumento da temperatura.

Portanto, considerando R^2 , P, SE e a distribuição aleatório do modelo, o modelo de Midilli foi escolhido para representar a cinética de secagem das folhas de melão-de-são-caetano.

Outros autores também recomendam o modelo de Midilli, devido o seu ajuste aos dados experimentais, como Corrêa Filho et al. (2018) que realizaram cinética de secagem das folhas de salsinha (*Petroselinum crispum* M.) nas temperaturas de 40, 50 e 60 °C, e também para o ajuste de cinética de secagem das folhas de amora-preta (*Morus nigra* L.), realizada pelos autores Martins et al. (2018) nas temperaturas de 40, 50, 60 e 70 °C.

Na Figura 1, verifica-se a razão da umidade observado versus a razão da umidade estimado pelo modelo de Midilli, em que, pode observar que os dados estimados pelo modelo de Midilli reforça a sua aplicabilidade aos dados experimentais da cinética de secagem das folhas de melão-de-são-caetano nas temperaturas do ar de 20, 30, 40 e 50 °C.

A Tabela 3 são apresentados os coeficientes ajustados dos modelos aos dados experimentais da folha de melão-de-são-caetano para as temperaturas de 20, 30, 40 e 50 °C. Verifica-se que no modelo de Midilli o coeficiente “k” apresentou incremento em seus valores conforme foi aumentando a temperatura, elevando de 0,077462 para 0,690506 (Figura 2).

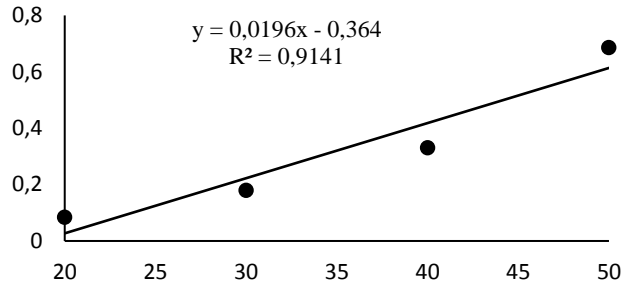


Figura 2. Relação dos valores do coeficiente “k” obtidos pelo modelo de Midilli com a temperatura do ar de secagem.

O coeficiente “k” pode ser utilizado como aproximação para caracterizar o efeito da temperatura e está relacionado com a difusividade efetiva no processo de secagem no período descrente, sendo que a difusão líquida controla o processo de secagem (Babalís & Belessiotis, 2004). Os coeficientes “a, n e b” não apresentaram tendência de aumento, com a elevação da temperatura e foram tratadas como variáveis empíricas.

Tabela 3. Parâmetros do modelo de Midilli e coeficiente de difusão efetiva (D_i) para as diferentes condições de secagem das folhas de melão-de-são-caetano.

Temp. (°C)	a	k	n	b	D_i ($m^2 s^{-1}$)	R^2	P
20	0,997883	0,084531	0,893524	-0,00130	$4,38 \cdot 10^{-10}$	98,92	8,91
30	0,991493	0,18	1,06	-0,00134	$13,9 \cdot 10^{-10}$	97,54	9,04
40	0,977481	0,33088	0,983439	-0,00419	$24,1 \cdot 10^{-10}$	99,02	8,55
50	1,002541	0,686053	0,908001	$-1,0 \cdot 10^{-12}$	$38,1 \cdot 10^{-10}$	98,33	7,62

Os valores médios do coeficiente de difusão efetivo (D_{ef}) obtidos durante a secagem das folhas de melão-de-são-caetano, para diferentes condições de temperatura do ar (Tabela 3).

O D_{ef} aumentou de $4,38 \cdot 10^{-10}$; $13,9 \cdot 10^{-10}$; $24,1 \cdot 10^{-10}$; $38,1 \cdot 10^{-10} m^2 s^{-1}$ para as respectivas temperaturas do ar de secagem 20, 30, 40 e 50 °C (Tabela 3). Fenômeno

observado por Martins et al. (2015) trabalhando com folhas de timbó (*Serjania marginata* C.) cujo o D_{ef} elevou de $0,6630 \cdot 10^{-11}$ para $12,0712 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Silva et al. (2017) explicam que este aumento do D_i ocorre de acordo com a temperatura, concentração, vibração das moléculas de água e volume do produto. A elevação da temperatura provoca maior vibração das moléculas de água no interior do produto, aumentando assim seu coeficiente de difusão efetivo (Goneli et al., 2008).

O D_{ef} da secagem das folhas de melão-de-são-caetano se encontra nesta faixa de 10^{-10} (Tabela 4), estando coerente com Zogzas et al. (1996), pois estes indicam que os valores de D_{ef} para produtos agrícolas se encontram na faixa de 10^{-11} a $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

A inclinação da curva de Arrhenius (Figura 3), gerada a partir dos valores de $\ln(D_{ef})$ em função do inverso da temperatura absoluta ($1/K$) durante a secagem das folhas de melão-de-são-caetano, fornece a relação E_a/R enquanto sua interseção com o eixo das ordenadas indica o valor de D_0 .

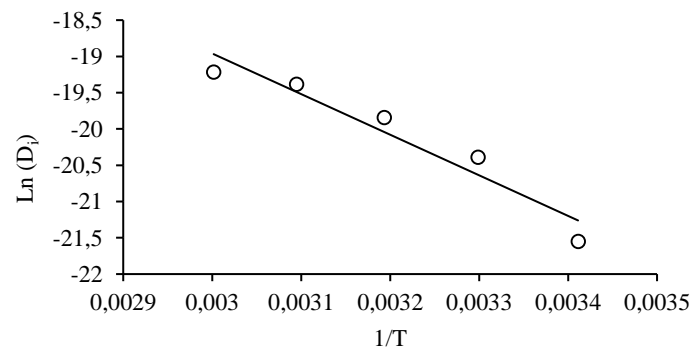


Figura 3. Representação de Arrhenius para o coeficiente de difusão efetivo, em função da temperatura do ar, durante a secagem as folhas de melão-de-são-caetano.

O D_{ef} com relação à temperatura do ar de secagem tem sido descrito satisfatoriamente pela equação de Arrhenius (Martins et al., 2015). Segundo Gasparin et

al. (2017), o ajuste linear obtido indica que houve uniformidade de variação do coeficiente de difusividade em função da temperatura.

A energia de ativação (E_a) foi obtida pelo ajuste do modelo de Arrhenius e seu valor foi de $33,163 \text{ kJ mol}^{-1}$, conforme a Equação 13. Este resultado foi semelhante ao de Silva et al. (2015) trabalhando com folhas de jenipapo (*Genipa americana* L.), no qual obteve E_a de $33,87 \text{ kJ mol}^{-1}$ e inferior ao de Martins et al. (2018) com folhas de amora preta (*Morus nigra* L.) de $66,08 \text{ kJ mol}^{-1}$. O valor de E_a inferior para as folhas de melão-de-são-caetano evidenciou a necessidade de menos energia para desencadear o processo de difusão líquida quando comparado com as folhas de amora preta (*Morus nigra* L.). Os diferentes valores de energia de ativação para diferentes produtos agrícolas podem ser atribuídos a características físicas e biológicas dos produtos (Martins et al., 2015).

Segundo Corrêa et al. (2007), a E_a pode ser explicada como a facilidade com que as moléculas de água superam a barreira de energia durante a migração no interior das folhas sendo que, quando menor a energia de ativação, maior será a difusividade de água no interior da folha durante o processo de secagem. Os valores de E_a para a secagem das folhas de melão-de-são-caetano está na faixa de produtos agrícolas proposta por Zogzas et al. (1996) que pode variar de $12,7$ a 110 kJ mol^{-1} .

Na Tabela 4 verifica-se as propriedades termodinâmicas, em que, a entalpia (ΔH) reduziu de $30,726$ para $30,477 \text{ kJ mol}^{-1}$ com o incremento da temperatura ($20, 30, 40$ e $50 \text{ }^\circ\text{C}$). Este fato indica que é necessária uma quantidade menor de energia para que a secagem ocorra em temperaturas mais elevadas (Martins et al., 2015).

Tabela 4. Propriedades termodinâmicas do processo de secagem das folhas de melão-de-são caetano: entalpia (Δh), entropia (Δs) e energia livre de Gibbs (ΔG).

Temperatura (°C)	Δh (kJ mol ⁻¹)	Δs (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)
20	30,726	-0,2276	97,3172
30	30,643	-0,2274	99,5901
40	30,559	-0,2277	101,8658
50	30,477	-0,2279	104,1442

O valor de entropia (ΔS) foi reduzido de -0,2276 para -0,2279 kJ mol⁻¹ K⁻¹, elevou com o aumento da temperatura, efeito semelhante ao da entalpia (Tabela 4). Corrêa et al. (2010) relatam que este comportamento é esperado, pois a redução da temperatura acarreta em menor excitação das moléculas de água resultando em um aumento da ordem do sistema água e folha. Os valores negativos de entropia são atribuídos à existência de adsorção química e/ou modificações estruturais do adsorvente (Moreira et al., 2008).

Observa-se que os valores da energia livre de Gibbs (ΔG) aumentaram de 97,3172 para 104,1442 kJ mol⁻¹ com o incremento da temperatura (20, 30, 40 e 50 °C) (Tabela 4). Esse fato caracteriza uma reação endotérmica, isto é, uma fonte de energia externa é necessária para elevar o nível de energia e transformar os reagentes em seu estado de transição (Ong et al., 2013).

CONCLUSÕES

1. Entre os modelos estudados, Midilli que melhor representou a secagem das folhas de melão-de-são-caetano.
2. O aumento da temperatura promove uma maior remoção de água das folhas de melão-de-são-caetano durante a secagem.

3. Os coeficientes de difusão efetiva aumentaram com o incremento na temperatura e aumento da energia livre de Gibbs, reduzindo a entalpia e a entropia.

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto Federal Goiano Campus Ceres, à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Goiás (FAPEG) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) pelo suporte e apoio financeiro.

LITERATURA CITADA

ASABE - American Society of Agricultural and Biological Engineers. Moisture Measurement – Forages: Standard S358.2 DEC1988, R2008. St. Joseph: ASABE, v. 469, p.684-685, 1994.

Assis, J. P.; Sousa, R. P.; Linhares, P. C. F.; Pereira, M. F. S.; Moreira, J. C. Avaliação biométrica de caracteres do melão de São Caetano (*Momordica charantia* L.). Revista Brasileira de Plantas Mediciniais, v.17, p.505-514, 2015.

Babalís, 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 Agricultural Engineering, v.66, p.449-458, 2004.

Brooker, D. B.; Bakker-Arkema, F. W.; Hall, C. W. Drying and storage of grains and oilseeds. Westport: The AVI Publishing Company, 1992. 450p.

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, p.595-601, 2010.

- Corrêa, P. C.; Resende, O.; Martinazzo, A. P.; Goneli A. L. D.; Botelho, F. M. Modelagem matemática para a descrição do processo de secagem do feijão (*Phaseolus vulgaris* L.) em camadas delgadas. *Engenharia Agrícola*, v.27, p.501-510, 2007.
- Corrêa-Filho, L. C.; Martinazzo, A. P.; Teodoro, C. E. S.; Andrade, E. T. Post-harvest of parsley leaves (*Petroselinum crispum*): Mathematical modelling of drying and sorption processes. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.22, p.131-136, 2018.
- Draper, N. R.; Smith, H. *Applied regression analysis*. New York: John Wiley & Sons, 1998. 712p.
- Gasparin, P. P.; Christ, D.; Coelho, S. R. M. Secagem de folhas *Mentha piperita* em leito fixo utilizando diferentes temperaturas e velocidades de ar. *Revista Ciência Agronômica*, v.48, p.242-250, 2017.
- Goneli, A. L. D.; Corrêa, P. C.; Afonso Júnior, P. C.; Oliveira, G. H. H. de. Cinética de secagem dos grãos de café descascados em camada delgada. *Revista Brasileira de Armazenamento*, v. especial, p.64-73, 2009.
- Goneli, A. L. D.; Corrêa, P. C.; Resende, O.; Reis Neto, S. A. Propriedades físicas dos frutos de mamona durante a secagem. *Revista Brasileira de Armazenamento*, v.33, p.148-155, 2008.
- 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 verbenacea* DC.). *Revista Brasileira de Plantas Mediciniais*, v.16, p.434-443, 2014.

- Jideani, V. A.; Mpotokwana, A. S. M. Modeling of water absorption of Botswana bambara varieties using Peleg's equation. *Journal of Food Engineering*, v.92, p.182-188, 2009.
- Joly, A. B. *Botânica: Introdução à taxonomia vegetal*. São Paulo: Comp. Ed. Nacional, 1998. 777p.
- Karizaki, V. M. Kinetic modeling and determination of mass transfer parameters during cooking of rice. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, v.38, p.131-138, 2016.
- Martins, E. A. S.; Goneli, A. L. D.; Gonçalves, A. A.; Hartmann Filho, C. P.; Siqueira, V. C.; Oba, G. C. Drying kinetics of blackberry leaves. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.22, p.570-576, 2018.
- Martins, E. A. S.; Lage, E. Z.; Goneli, A. L. D.; Hartmann Filho, C. P. H.; Lopes, J. G. Cinética de secagem de folhas de timbó (*Serjania marginata* Casar). *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.19, p.238-244, 2015.
- Mohapatra, D.; Rao, P. S. A thin layer drying model of parboiled wheat. *Journal of Food Engineering*, v.66, p.513-518, 2005.
- Morais, S. J. S.; Devilla, I. A.; Ferreira, D. A.; Teixeira, I. R. Modelagem matemática das curvas de secagem e coeficiente de difusão de grãos de feijão-caupi (*Vigna unguiculata* (L.) Walp). *Revista Ciência Agronômica*, v.44, p.455-463, 2013.
- Moreira, R.; Chenlo, F.; Torres, M. D.; Vallejo, N. Thermodynamic analysis of experimental sorption isotherms of loquat and quince fruits. *Journal of Food Engineering*, v.88, p.514-521, 2008.
- Sousa, F. C.; Martins, J. J. A.; Rocha, A. P. T.; Gomes, J. P.; Pessoa, T.; Martins, J. N. Predição de modelos sobre a cinética de secagem de folhas de *Ziziphus joazeiro* Mart. *Revista Brasileira de Plantas Mediciniais*, v.17, p.195-200, 2015.

- Ong, L. K.; Kurniawan, A.; Suwandi, A. C.; Lin, C. X.; Zhao, X. S.; Ismadji, S. Transesterification of leather tanning waster to biodiesel at supercritical condition: Kinetics and thermodynamics studies. *The Journal of Supercritical Fluids*, v.75, p.11-20, 2013.
- Rodvalho, R. S.; Silva, H. W.; Silva, I. L.; Rossetto, C. A. V. Cinética de secagem dos grãos de pimenta bode. *Global Science and Technology*, v.8, p.128-142, 2015.
- Silva, F. P. da; Siqueira, V. C.; Martins, E. A. S.; Miranda, F. M. N.; Melo, R. M. Thermodynamic properties and drying kinetics of *Bauhinia forficata* Link leaves. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.21, p.61-67, 2017.
- Silva, L. A.; Resende, O. Virgolino, Z. Z.; Bessa, J. F. V.; Morais, W. A.; Vidal, V. M. Cinética de secagem e difusividade efetiva em folhas de jenipapo (*Genipa americana* L.). *Revista Brasileira de Plantas Mediciniais*, v.17, p.953-963, 2015.
- Viganó, J.; Azuara, E.; Telis, V. R. N.; Beristain, C. I.; Jiménez, M.; Telis-Romero, J. Role of enthalpy and entropy in moisture sorption behavior of pineapple pulp powder produced by different drying methods. *Thermochimica Acta*, v.528, p.63-71, 2012.
- Zogzas, N. P.; Maroulis, Z. B.; Marinos-Kouris, D. Moisture diffusivity data compilation in foodstuffs. *Drying Technology*, v.14, p.2225- 2253, 1996.