



PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DURANTE A SECAGEM DE FOLHAS DE AROEIRA (*Schinus terebinthifolius*)

Elton Aparecido Siqueira Martins¹; André Luís Duarte Goneli²; Cesar Pedro Hartmann Filho³; Murilo Henrique Rojas dos Santos⁴; Lidiane Dauzacker Gomes⁵; Alexandre Alves Gonçalves⁵

UFGD/FCA – Caixa Postal 533, 79.804-970 – Dourados – MS, E-mail: lidianedauzacker_93@hotmail.com

¹Aluno de Mestrado em Engenharia Agrícola. ²Orientador Professor FCA, Bolsista PQ CNPq. ³Aluno de Mestrado em Agronomia. ⁴Aluno de Graduação em Agronomia. ⁵Aluno(a) de Graduação em Engenharia Agrícola.

RESUMO

O objetivo do presente trabalho foi determinar os parâmetros termodinâmicos durante a secagem de folhas de aroeira (*Schinus terebinthifolius*). Foram utilizadas folhas de aroeira, colhidas com teor de água inicial de, aproximadamente, 65% b.u., cultivadas no Horto de Plantas Medicinais – HPM da Faculdade de Ciências Agrárias da Universidade Federal da Grande Dourados, localizada no município de Dourados – MS. A redução do teor de água ao longo da secagem foi acompanhada pelo método gravimétrico (perda de massa), conhecendo-se o teor de água inicial do produto, até atingir o teor de água final de, aproximadamente, 10% b.u., com auxílio de uma balança analítica com resolução de 0,01 g. A secagem das folhas de aroeira foi realizada para diferentes condições controladas de temperatura (40, 50, 60 e 70 °C). De acordo com os resultados encontrados, verifica-se que a entalpia e a entropia tem suas magnitudes reduzidas com o aumento da temperatura do ar de secagem, enquanto que a energia livre de Gibbs aumentou com o aumento da temperatura.

Palavras chave: Secagem, planta medicinal, entalpia.

INTRODUÇÃO

As folhas da aroeira, assim como muitas plantas medicinais, são normalmente colhidas com um teor de água inadequado para uma correta e eficiente conservação. Com isso, a redução da quantidade de água do material deve ser conduzida com a finalidade de se reduzir

a atividade biológica e as mudanças químicas e físicas que ocorrem no produto durante o armazenamento. Nesse contexto, a secagem é o processo mais utilizado para assegurar a qualidade e estabilidade após a colheita. Seu principal objetivo é a redução do conteúdo de água até níveis seguros que permitam o correto armazenamento por determinados períodos de tempo.

Nesse sentido, o conhecimento sobre o comportamento do produto durante a secagem é de fundamental importância para o manejo deste processo após a colheita, a fim de minimizar os custos de produção para maior competitividade e melhoria da qualidade do produto processado.

O conhecimento das propriedades termodinâmicas nos processos de secagem de produtos agrícolas é importante fonte de informação. Mudanças de entalpia fornecem uma medida da variação de energia que ocorre quando da interação das moléculas de água com os constituintes do produto durante os processos de sorção. A entropia pode estar associada com a ligação ou repulsão das forças no sistema e está associada com o arranjo espacial da relação água-produto. Assim, entropia caracteriza, ou define, o grau de ordem ou desordem existente no sistema água-produto (MCMINN et al., 2005). A energia livre de Gibbs é um indicativo da afinidade do produto pela água, fornecendo um critério de avaliação da desorção da água. Para valores de energia livre de Gibbs negativos, o processo é espontâneo, enquanto para valores positivos é não-espontâneo (TELIS et al., 2000). Mudanças na energia livre de Gibbs podem definir o processo de desorção ou o de adsorção durante a troca de água entre o produto e o meio.

De acordo com o que foi exposto o objetivo do presente trabalho foi determinar os parâmetros termodinâmicos durante a secagem de folhas de aroeira.

MATERIAL E MÉTODOS

O presente trabalho foi realizado no Laboratório de Propriedades Físicas de Produtos Agrícolas da Universidade Federal da Grande Dourados, no município de Dourados, MS. Foram utilizadas folhas aroeira, colhidas com teor de água inicial de, aproximadamente, 65% b.u., cultivadas no Horto de Plantas Medicinais – HPM da Faculdade de Ciências Agrárias da Universidade Federal da Grande Dourados, localizada no município de Dourados – MS.

O teor de água das amostras foi determinado pelo método gravimétrico recomendado pela ASAE (2000), para forrageiras e plantas similares, utilizando-se 25 g de produto, em três repetições, em estufa com circulação forçada de ar a $103 \pm 2^{\circ}\text{C}$, durante 24 h.

A secagem das folhas de aroeira foram realizadas para diferentes condições controladas de temperatura (40, 50, 60, 70°C), com suas correspondentes umidades relativas do ar de secagem, durante a condução do experimento, de 20, 12, 7 e 3%, em uma estufa com ventilação forçada, até que o produto atingisse o teor de água de equilíbrio. Para fins de modelagem matemática, considerou-se o fim da secagem quando o teor de água do produto estivesse próximo de 10% b.u.

Durante o processo de secagem, as bandejas com as amostras foram pesadas periodicamente com o auxílio de uma balança digital de 0,001 g de resolução. O tempo entre as leituras foi controlado por meio da diferença de massas, de forma que não permitisse diferenças grandes de teor de água entre as leituras.

Os coeficientes de difusão efetivo das folhas de aroeira, para as diferentes temperaturas de secagem, foram calculados utilizando a Equação 1, considerando-se a forma geométrica do produto como aproximada de uma placa plana, e com aproximação de oito termos.

$$RU = \frac{U - U_e}{U_i - U_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[-(2n+1)^2 \cdot \pi^2 D_i \left(\frac{\theta}{4L} \right)^2 \right] \quad (1)$$

em que:

- D_i - coeficiente de difusão efetivo, $m^2 s^{-1}$; L - espessura do produto, m;
 θ - tempo de secagem, s; n - número de termos do modelo.
 U - teor de água, decimal (b.s.) U_i - teor de água inicial, decimal (b.s.)
 U_e - teor de água de equilíbrio, decimal (b.s.)

Para determinação da espessura das folhas de aroeira, foram realizadas 50 repetições por dia de coleta de material, utilizando-se um paquímetro digital com resolução de 0,01 mm. Para cada folha medida, eram feitas 3 medições em diferentes locais. Foi calculada uma média de todos os valores obtidos e essa média representa a espessura das folhas, que foi 0,3631 mm para a aroeira.

Para avaliar a influência da temperatura no coeficiente de difusão efetivo, foi utilizada a equação de Arrhenius, descrita na Equação 2:

$$D_i = D_o \exp \left(\frac{E_a}{R T_a} \right) \quad (2)$$

em que:

D_0 - fator pré-exponencial; R - constante universal dos gases, $8,314 \text{ kJ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$;

T_a - temperatura absoluta, K; E_a - energia de ativação, KJ mol^{-1} .

As propriedades termodinâmicas entalpia específica, entropia específica e energia livre de Gibbs, relacionadas ao processo de secagem das folhas de aroeira, foram determinadas através do método descrito por Jideani & Mpotokwana (2009), de acordo com as Equações 3, 4 e 5:

$$\Delta h = E_a - RT \quad (3)$$

$$\Delta s = R \left(\ln D_0 - \ln \frac{k_B}{h_p} - \ln T \right) \quad (4)$$

$$\Delta G = \Delta h - T\Delta s \quad (5)$$

em que:

Δh - entalpia específica, J mol^{-1} ; k_B - constante de Boltzmann, $1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$;

Δs - entropia específica, $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; h_p - constante de Planck, $6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}^{-1}$;

ΔG - energia livre de Gibbs, J mol^{-1} .

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Tabela 1, são apresentados os valores médios do coeficiente de difusão efetivo obtidos durante a secagem das folhas de aroeira, para as temperaturas do ar de secagem estudadas, e considerando a espessura das folhas de aroeira de 0,3631 mm.

Tabela 1. Coeficiente de difusão efetivo para as diferentes temperaturas de secagem das folhas de aroeira

Temperatura (°C)	$D \times 10^{-11} (\text{m}^2 \text{ s}^{-1})$
40	0,1476
50	0,3265
60	1,1429
70	1,5811

A energia de ativação necessária para a difusão de água durante a secagem das folhas de aroeira, calculada de acordo com a Equação 2, foi de, aproximadamente, $74,96 \text{ kJ mol}^{-1}$. Nos processos de secagem, quanto menor a energia de ativação maior será a difusividade de

água no produto. A energia de ativação é uma barreira que deve ser ultrapassada para que o processo de difusão possa ser desencadeado no produto (KASHANINEJAD et al., 2007).

Na Tabela 2, encontram-se os valores dos seguintes atributos termodinâmicos: entalpia, entropia e a energia livre de Gibbs, analisados durante a secagem das folhas de aroeira, em diferentes condições de temperatura do ar de secagem.

Tabela 2. Propriedades termodinâmicas do processo de secagem das folhas de aroeira.

Temperatura (°C)	Δh	Δs	ΔG
	J mol ⁻¹ K ⁻¹		
40	72360,1008	-79,1169	97136,3425
50	72276,9608	-79,3782	97928,8248
60	72193,8208	-79,6316	98723,8803
70	72110,6808	-79,8775	99521,4316

Analisando a Tabela 2, podemos observar que tanto a entalpia como entropia reduziram seus valores com o incremento da temperatura de secagem. Valores menores de entalpia indicam menor energia necessária para remover a água ligada ao produto durante a secagem (OLIVEIRA et al., 2010). Como já havia de se esperar, temperaturas maiores de secagem obtiveram valores menores de entalpia, indicando que menor quantidade de energia é requerida para que a secagem ocorra em temperaturas mais elevadas. Já a entropia é uma grandeza termodinâmica associada ao grau de desordem, sendo uma função de estado em que seus valores aumentam durante um processo natural em um sistema isolado (GONELI et al., 2010). Analisando o comportamento da entropia, observou-se que a propriedade termodinâmica foi similar à entalpia, em que os valores obtidos diminuíram com o aumento da temperatura. Esse fato é esperado, uma vez que o aumento da temperatura acarreta em maior excitação das moléculas de água, resultando numa diminuição da relação água-produto. Segundo Os Moreira et al., 2008, valores negativos de entropia podem estar atribuídos à existência de adsorção química e ou modificações estruturais do adsorvente.

Nkolo Meze'e et al. (2008) relata que a energia livre de Gibbs é atribuída ao trabalho necessário para tornar os locais de sorção disponíveis. Ela aumentou com o aumento da temperatura, 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 é característico de 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, uma vez que as amostras inicialmente encontram-se em um ambiente com maior umidade relativa (colheita), sendo posteriormente submetidas a uma menor umidade relativa (secagem) até que o equilíbrio seja atingido (NKOLO MEZE'E et al., 2008).

CONCLUSÕES

O aumento da temperatura do ar de secagem, durante a secagem de folhas de aroeira, promoveu a redução dos valores de entalpia específica e entropia específica, enquanto os valores da energia livre de Gibbs aumentaram.

REFERÊNCIAS

- ASAE STANDARDS. Standards engineering practices data. St. Joseph: **American Society of Agricultural Engineers**, 78 p., 2000.
- 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**, 53:191-197. 2010.
- JIDEANI, V.A.; MPOTOKWANA, S.M. Modeling of water absorption of botswana bambara varieties using Peleg's equation. **Journal of Food Engineering**, 92:182-188. 2009.
- MCMINN, W.A.M.; AL-MUHTASEB, A.H.; MAGEE, T.R.A. Enthalpy-entropy compensation in sorption phenomena of starch materials. **Journal of Food Engineering**, 38:505-510. 2005.
- MOREIRA, R. et al. Thermodynamic analysis of experimental sorption isotherms of loquat and quince fruits. **Journal of Food Engineering**, v. 88, p. 514-521, 2008.
- KASHANINEJAD, M.; MORTAZAVI, A.; SAFEKORDI, A.; TABIL, L.G. Thin-layer drying characteristics and modeling of pistachio nuts. **Journal of Food Engineering**, v.78, p.98-108, 2007.
- NKOLO MEZE'E, Y.N.; NOAH NGAMVENG, J.; BARDET, S. Effect of enthalpy-entropy compensation during sorption of water vapour in tropical woods: the case of bubinga (*Guibourtia Tessmanii* J. L'Eonard; *G. Pellegriniana* J.L.). **Thermochimica Acta**, 468:1-5. 2008.
- OLIVEIRA, G.H.H.; CORRÊA, P.C.; ARAÚJO, E.F; VALENTE, D.S.M.; BOTELHO, F.M. Desorption isotherms and thermodynamic properties of sweet corn cultivars (*Zea mays* L.). **International Journal of Food Science & Technology**, 45:546-554. 2010.
- TELIS V.R.N.; GABAS A.L.; MENEGALLI F.C.; TELIS-ROMERO J. Water sorption thermodynamic properties applied to persimmon skin and pulp. **Thermochimica Acta**, 343:49-56. 2000.