Cinética de secagem de folhas de fumo e suas propriedades termodinâmicas

Drying kinetics of tobacco leaves and its thermodynamic properties

Gabriel H. H. Oliveira¹, Paulo C. Corrêa², Ana P. L. R. Oliveira³, Fernando M.Botelho⁴, Silvia C. Botelho⁵

> Oliveira, G; Corrêa, P; Oliveira, A; Botelho, F; Botelho, S. Cinética de secagem de folhas de fumo e suas propriedades termodinâmicas. *Tecnología en Marcha*. Vol. 32, Especial. XIII CLIA. Abril 2019. Pág 71-77.

> > DOI: https://doi.org/10.18845/tm.v32i7.4262



¹ Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sudeste de Minas Gerais, Campus Manhuaçu, Manhuaçu-MG, Brasil. gabriel.oliveira@ifsudestemg.edu.br

² Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Engenharia Agrícola, Viçosa--MG, Brasil. E-mail: copace@ufv.br

³ Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Sudeste de Minas Gerais, Campus Manhuaçu, Manhuaçu-MG, Brasil. E-mail: ana.lelis@ifsudestemg.edu.br

⁴ Universidade Federal de Mato Grosso, Sinop-MT, Brasil. E-mail: fernando_eaa@ yahoo.com.br

⁵ Embrapa Agrossilvipastoril, Sinop-MT, Brasil. E-mail: silvia.campos@embrapa.br

Palavras-chave

Nicotiana tabacum L.; modelagem matemática; entalpia; energia de ativação.

Resumo

As atividades pós-colheita têm a finalidade de prevenir e minimizar as perdas que ocorrem durante a comercialização dos produtos agrícolas, com destaque para a secagem. O presente trabalho teve como objetivo determinar as propriedades termodinâmicas e analisar a cinética de secagem de folhas de fumo em diferentes condições de temperatura e velocidade do ar de secagem. As folhas foram secadas com velocidade do ar a 0,5 e 1,0 m s⁻¹ e temperaturas de 40, 50, 60 e 70 °C. Cinco modelos matemáticos usualmente utilizados para a representação do processo de secagem de produtos agrícolas foram ajustados aos dados experimentais. Os resultados indicam que a secagem das folhas de fumo é dependente da velocidade e temperatura do ar de secagem, em que maiores temperaturas e velocidades do ar de secagem levam a um menor tempo requerido para se atingir o teor de água de equilíbrio. O modelo de Midilli modificado foi o que melhor representou o fenômeno de secagem das folhas de fumo, de acordo com parâmetros estatísticos. Para uma velocidade do ar de secagem constante, a entalpia e entropia decrescem com o aumento da temperatura do ar de secagem, ao passo que a energia livre de Gibbs aumenta. A velocidade do ar de secagem impacta significativamente na energia requerida no processo, em que incrementando a velocidade do ar de secagem de 0,5 para 1,0 m s⁻¹ decresce a energia de ativação, de 63,65 para 55,22 kJ mol⁻¹.

Keywords

Nicotiana tabacum L., mathematical modeling, enthalpy, activation energy.

Abstract

Post harvest activities has the goal to prevent and minimize losses that occurs during commercialization of agricultural products, notability drying. The present work had the objective to determine the thermodynamic properties and evaluate the drying kinetics of tobacco leaves in different temperatures and air velocities of the drying air. Leaves were dried at air velocities of 0.5 and 1.0 m s⁻¹ and temperatures of 40, 50, 60 and 70 °C. Five mathematical models usually used to represent the drying process of agricultural products were fitted to the experimental data. Results indicates that drying of tobacco leaves is dependent of velocity and temperature of the drying air, in which higher temperatures and air velocity leads to a lower time required to reach the equilibrium moisture content. The Modified Midilli model best represented the drying of tobacco leaves, according to statistical parameters. At a constant drying air velocity, enthalpy and entropy decreased along with increment of drying air temperature, whilst Gibbs free energy increases. Drying air velocity significantly impacts in the energy required for the process, in which increasing this parameter from 0.5 to 1.0 m s⁻¹, decreases the activation energy, from 63.65 to 55.22 kJ mol⁻¹.

Introdução

Os produtos agrícolas passam por diferentes procedimentos pós-colheita, destacando-se a secagem. Este procedimento é indispensável para a conservação desses produtos e sua posterior utilização, tendo em vista que a redução do teor de água a níveis seguros inibe o ataque de fungos e insetos.

A literatura cientifica não possui dados que auxiliem na predição de qual o teor de água que as folhas de fumo terão, em função da temperatura e velocidade do ar de secagem empregados. A simulação do comportamento durante esta redução do teor de água é um importante parâmetro no desenvolvimento e aprimoramento de equipamentos de secagem, e para tal utiliza-se modelos matemáticos que possam representar satisfatoriamente sua perda de água.

Em conjunto com o comportamento do teor de água ao longo da secagem, as propriedades termodinâmicas fornecem informações úteis com relação às interações entre as moléculas de água e os componentes que compõem o produto. Esse conhecimento auxilia no desenvolvimento e melhoria de secadores, possibilitando o cálculo da energia requerida durante a secagem e uma melhor compreensão das propriedades da água na superfície de alimentos [1].

Considerando a importância do estudo teórico do processo de secagem de folhas de fumo e o fato de não haver na literatura especializada estudos termodinâmicos desse processo, este trabalho objetivou obter as curvas de secagem de folhas de fumo através da modelagem matemática, bem como obter as propriedades termodinâmicas relacionadas ao processo de secagem.

Materiais e métodos

O presente trabalho foi realizado em dois locais: Laboratório de Propriedades Físicas e Avaliação de Qualidade de Produtos Agrícolas no Centro Nacional de Treinamento em Armazenagem – CENTREINAR, localizado no *Campus* da Universidade Federal de Viçosa, Viçosa – MG, Brasil; Laboratório de Pós-Colheita localizado no *Campus* Manhuaçu do Instituto Federal do Sudeste de Minas Gerais, Manhuaçu – MG, Brasil.

Foram utilizadas folhas de fumo (*Nicotiana tabacum* L.), de plantio experimental localizado no *Campus* da Universidade Federal de Viçosa (UFV), coletadas utilizando tesoura de lâminas de aço inoxidável. A coleta foi realizada pela manhã, entre 7 e 8 h, quando foram identificadas a presença de manchas necróticas nas folhas, sendo que o corte realizado 2 cm acima da superfície do solo. Após a colheita, o material foi encaminhado ao laboratório e foi realizada a limpeza e seleção manual, de modo a prevenir a presença de partes atacadas por doenças ou pragas, qualquer outro vegetal ou material estranho, como também as partes velhas e secas.

O teor de água inicial do produto foi determinado pelo método gravimétrico, utilizando-se estufa a $105 \pm 3 \,^{\circ}$ C, durante 24 h, até massa constante, em três repetições [2]. O teor de água inicial médio das folhas de fumo foi de 4,75 base seca (b.s.). A secagem do produto foi realizada em quatro temperaturas do ar de secagem (40, 50, 60 e 70 $^{\circ}$ C) e duas velocidades do ar de secagem (0,5 e 1,0 m s⁻¹). Foram utilizados cerca de 1 kg da meeira da parte aérea das plantas para cada teste experimental (temperatura/velocidade) com cinco repetições. Para fins de modelagem matemática, considerou-se a secagem das folhas de fumo até que o produto atingisse o teor de água de 0,13 (b.s.), aproximadamente, estabelecido como ponto final da secagem.

Para a determinação das razões do adimensional de umidade (RU) das folhas de fumo, durante a secagem, nas diferentes condições de temperatura do ar, foi utilizada a equação 1:

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

em que: RU é o adimensional de umidade; U^{*} é o teor de água do produto no tempo t (kg água/ kg de folha de fumo seca); U^{*}_e é o teor de água de equilíbrio do produto; e U^{*}_i é o teor de água inicial do produto, quantificados em base seca.

Cinco modelos propostos na literatura foram utilizados para predizer a cinética da secagem de folhas de fumo: Aproximação da Difusão, Henderson e Pabis, Logaritmo, Midilli modificado e Thompson (tabela 1).

Nome do modelo	Modelo	Equação
Aproximação da Difusão [3]	RU = aexp(-kt) + (1 - a)exp(-kbt)	(2)
Henderson e Pabis [4]	RU = aexp(-kt)	(3)
Logaritmo [5]	RU = aexp(-kt) + b	(4)
Midilli Modificado [6]	$RU = aexp(-kt^c) + bt$	(5)
Thompson [7]	$RU = exp[\{-a - (-a^2 + 4bt)^{0,5}\}/2b]$	(6)

Tabala		motomóticoo	utilizadaa	noro	proditor	o fonômono	de econom
labela	I. IVIOUEIUS	matematicos	utilizados	para	preuizer	o renomeno	ue secagem.

a, b, c são coeficientes dos modelos, adimensionais; k é a constante de secagem, s-1; t é o tempo, s.

Para o ajuste dos modelos matemáticos, foi realizada análise de regressão não-linear pelo método Gauss Newton, utilizando-se do "software" STATISTICA 8.0[®]. A escolha do melhor modelo baseou-se em parâmetros estatísticos: o desvio padrão da estimativa (SE), o erro médio relativo (MRE), Equações 7 e 8, respectivamente, em conjunto com o coeficiente de determinação (R²) [1]:

$$MRE = \frac{100}{n} \sum \frac{|Y - \hat{Y}|}{Y}$$
(7)
$$SE = \sqrt{\frac{\sum (Y - \hat{Y})^2}{GL}}$$
(8)

em que: MRE = erro médio relativo, %; n = número de dados observados; Y = valor observado; \hat{Y} = valor estimado pelo modelo; SEE = desvio padrão da estimativa, % d.b.; e, GL = graus de liberdade do modelo.

A energia de ativação da cinética de secagem foi calculada pela equação de Arrhenius, em que demonstra a relação entre a energia de ativação e a velocidade em que a reação ocorre. A obtenção das propriedades termodinâmicas do processo de secagem dos frutos de café foi realizada através do método descrito por Jideani & Mpotokwana [8]:

$$\Delta H^* = E_a - RT \tag{9}$$

$$\Delta S^* = R \left(lnA_0 - ln \frac{k_B}{h_P} - lnT_K \right)$$
(10)

$\Delta G^* = \Delta H^* - T \Delta S^* \qquad (11)$

em que Δ H*: entalpia, J mol-1; Δ S*: entropia, J mol-1; Δ G*: energia livre de Gibbs, J mol-1; kB: constante de Boltzmann, 1,38 x 10-23 J K-1; hP: constante de Planck, 6,626 x 10-34 J s-1.

Resultados e discussão

Valores inferiores a 10% de erro médio relativo indicam um bom ajuste para fins práticos e a capacidade de um modelo para descrever com fidelidade um determinado processo físico é inversamente proporcional ao valor do erro padrão da estimativa (SE). Dentre os modelos avaliados, o de Midilli Modificado foi o único que apresentou valores de MRE abaixo de 10 %, assim como menores valores de SE, variando de 1,45 % a 8,28 % (MRE) e 0,01 a 0,06 % b.s. (SE). Os demais modelos não foram adequados para representar a secagem de folhas de fumo por terem valores maiores de 10 % de MRE (dados não apresentados). Outros trabalhos também concluíram que o modelo de Midilli Modificado foi o mais adequado para representar a secagem, como para folhas de capim-limão [9] e folhas de juazeiro [10]. A tabela 2 apresenta os parâmetros do modelo de Midilli Modificado.

T (°C)	v (m s ⁻¹)	PARÂMETROS				
		k	n	b		
40	0,5	0,004030	1,171016	-0,000260		
40	1,0	0,003431	1,303883	-0,000103		
50	0,5	0,004253	1,251915	-0,000353		
50	1,0	0,004281	1,318428	-0,000259		
60	0,5	0,017389	1,047778	-0,000671		
60	1,0	0,032137	1,095181	-0,000187		
70	0,5	0,027359	1,217357	0,000004		
70	1,0	0,013476	1,444334	-0,000144		

Tabela 2. Parâmetros de ajuste do modelo de Midilli Modificado para predizer o fenômeno de secagem das folhas
de fumo.

De acordo com a figura 1, que relata as curvas de secagem das folhas de fumo, nota-se que quanto maior a temperatura de secagem, menor o tempo necessário para a secagem, em razão da maior taxa de secagem. No início da secagem observa-se que a taxa de secagem é constante e que a partir de aproximadamente 30 minutos esta taxa começou a decrescer.

Aumentando-se a velocidade para 1,0 m s⁻¹, as curvas de secagem em menores temperaturas se assemelham à curva com a próxima temperatura e na menor velocidade do ar. Por exemplo, a curva de secagem de 40 °C a 1,0 m s⁻¹ está próxima à curva de 50 °C e 0,5 m s⁻¹, e assim sucessivamente. Essa similaridade se torna menos pronunciada ao final da secagem (RU < 0,1). Entretanto, a 70 °C, não houve diferença significativa entre as curvas de secagem com diferentes velocidades do ar de secagem, indicando que a partir dessa temperatura a velocidade do ar, ou seja, aumento do número de Reynolds, Nusselt e o coeficiente convectivo de transferência de calor, se torna um parâmetro menos importante para a secagem [11].



As energias de ativação do processo de secagem foram de 63,65 e 55,22 kJ mol⁻¹ para velocidade do ar de 0,5 e 1,0 m s⁻¹. Menores valores indicam que há uma maior difusividade de água no produto, ou seja, a barreira é menor para a saída de umidade, no caso de secagem.

Para velocidade do ar de secagem constante, a entalpia aumentou com o decréscimo de temperatura. O presente trabalho apresentou, como esperado, menor valor de entalpia para temperaturas maiores de secagem, indicando que uma menor quantidade de energia é requerida para que a secagem ocorra em altas temperaturas. Os valores de entalpia do processo de secagem de folhas de fumo à velocidade de 0,5 m s⁻¹ foram de 61,05; 60,97; 60,88 e 60,80 kJ mol⁻¹ para as temperaturas de 40, 50, 60 e 70 °C, respectivamente. À velocidade de 1,0 m s⁻¹, a entalpia foi de 52,61; 52,53; 52,44 e 52,36 kJ mol⁻¹ para as temperaturas de 40, 50, 60 e 70 °C, respectivamente. Nota-se pelos valores que a velocidade do ar interfere na quantidade de energia necessária para remover a água, em que a maior velocidade permite uma maior economia de energia.

A energia livre de Gibbs aumentou com o aumento da temperatura, sendo que seus valores foram positivos, indicando que a secagem nas condições do presente trabalho é não-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. Os valores encontrados foram de 89,18; 90,08; 90,98 e 91,89 kJ mol⁻¹ para as temperaturas de 40, 50, 60 e 70 °C a 0,5 m s⁻¹, respectivamente, e 88,97; 90,13; 91,29 e 92,46 kJ mol⁻¹ a 1,0 m s⁻¹.

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. Os valores encontrados no presente trabalho para entropia foram de -89,83; -90,09; -90,34 e -90,59 kJ mol⁻¹ K⁻¹ para as temperaturas de 40, 50, 60 e 70 °C, respectivamente, a 0,5 m s⁻¹. Para a secagem a 1,0 m s⁻¹, os valores foram de -116,09; -116,35; -116,61 e -116,85 kJ mol⁻¹ K⁻¹ para as temperaturas de 40, 50, 60 e 70 °C, respectivamente. Analisando o comportamento da entropia, conclui-se que esta apresentou um comportamento similar à entalpia, em que os valores obtidos aumentaram com a diminuição da temperatura. Este fato é esperado, uma vez que a diminuição da temperatura acarreta em menor excitação das moléculas de água, resultando num aumento da ordem do sistema água-produto. Os valores negativos são atribuídos à existência de adsorção química e/ou modificações estruturais do adsorvente [12].

Conclusões

O modelo de Midilli modificado foi o único que representa de forma adequada a secagem de folhas de fumo, em que quanto maior a temperatura, menor o tempo requerido para a secagem. A velocidade do ar de secagem apresentou influência sobre a taxa de secagem, com exceção quando se trabalhou com a temperatura de 70 °C. A entalpia decresceu com o aumento da temperatura, assim como a entropia. A energia livre de Gibbs diminuiu com a diminuição de temperatura, sendo que a secagem nas condições empregadas é não-espontânea.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, Fapemig e ao IF Sudeste MG – *Campus* Manhuaçu pelo imprescindível suporte e ajuda financeira.

Referências

- [1] P. C. Corrêa, G. H. H. Oliveira, E. S. Santos, *Thermodynamic properties of agricultural products processes,* in *Physical properties of foods: Novel measurement techniques and applications.* Boca Raton: CRC Press, 2012, pp. 131-141.
- [2] Brasil, Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2005.
- [3] A. S. Kassem, "Comparative studies on thin layer drying models for wheat," in *International Congress on Agricultural Engineering*, Rabat, 1998, pp. 2-6.
- [4] S. M. Henderson and S. Pabis, "Grain drying theory. I. Temperature effect on drying coefficient," *J. Agr. Eng. Research*, v. 6, pp. 169-174, 1961.
- [5] P. K. Chandra and R. P. Singh, *Applied numerical methods for food and agricultural engineers*. Boca Raton: CRC Press, 1995.
- [6] A. Ghazanfari, S. Emami, L. G. Tabil, S. Panigrahi, "Thin-layer drying of flax fiber: II. Modeling drying process using semi-theoretical and empirical models," *Drying Technol.*, v. 24, n. 12, pp. 1637-1642, 2006.
- [7] T. L. Thompson, R. M. Peart, G. H. Foster, "Mathematical simulation of corn drying: a new model," *Transaction of the ASAE*, v. 11, n. 04, pp. 582-586, 1968.
- [8] V. A. Jideani and S. M. Mpotokwana, "Modeling of water absorption of botswana bambara varieties using Peleg's equation," *J. Food Eng.*, v. 92, n. 2, pp. 182–188, 2009.
- [9] A. P. Martinazzo, P. C. Corrêa, O. Resende, E. C. Melo, "Análise e descrição matemática da cinética de secagem de folhas de capim-limão," *Rev. Bras. Eng. Agropecuária*, v. 11, n. 3, pp. 301-306, 2007.
- [10] F. C. Sousa, J. J. A. Martins, A. P. T. Rocha, J. P. Gomes, T. Pessoa, J. N. Martins, "Predição de modelos sobre a cinética de secagem de folhas de *Ziziphus joazeiro* Mart.," *Rev. Brasileira de Plantas Medicinais*, v. 17, n. 2, pp. 195-200, 2015.
- [11] D. R. Reis, P. Santos, F. S. Silva, A. G. Porto, "Influência das características do ar na cinética de secagem de pimenta variedade bico," *Brazilian J. Food Technol.*, v. 18, n. 2, pp. 146-154, 2015.
- [12] R. Moreira, F. Chenlo, M. D. Torres, N. Vallejo, "Thermodynamic analysis of experimental sorption isotherms of loquat and quince fruits," *J. Food Eng.*, v. 88, n. 4, pp. 514-521, 2008.