

Modelagem matemática e propriedades termodinâmicas na secagem do quiabo

Mathematical modeling and thermodynamic properties in drying okra

Francislaine S. Santos*, Rossana M. F. Figueirêdo, Alexandre J. M. Queiroz, Carolaine G. Reis, Lumara T. S. Amadeu, Luis P. F. R. Silva & Thalís L. B. Lima

Departamento de Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, Campina Grande-PB, Brasil
(*E-mail: francislainesuelis@gmail.com)

<https://doi.org/10.19084/rca.21469>
Recebido/received: 2020.11.10
Aceite/accepted: 2021.03.09

RESUMO

O quiabo é uma hortaliça que destaca-se agronomicamente por apresentar ciclo vegetativo rápido, de alto rendimento, além de apresentar considerável valor nutritivo. Em razão da sua composição e de ser consumido ainda verde, a sua vida útil é bastante curta, requerendo algum processo de conservação para manter a aceitabilidade. Nesse sentido, objetivou-se secar o quiabo em fatias, com espessura de aproximadamente 2 mm, nas temperaturas de 50, 60, 70 e 80 °C, ajustar modelos matemáticos aos dados experimentais e determinar os coeficientes de difusão, a energia de ativação e as propriedades termodinâmicas. Observou-se que o aumento de temperatura de secagem em 30 °C reduziu em 50,55% o tempo total de processo. Dentre os modelos matemáticos testados, o modelo de Midilli apresentou os melhores parâmetros de ajustes aos dados experimentais. Os coeficientes de difusão efetivos aumentaram com o incremento da temperatura, apresentando-se na ordem de 10^{-11} m² s⁻¹, e sua dependência com a temperatura foi descrita pela Equação de Arrhenius, que indicou uma energia de ativação de 26,12 kJ mol⁻¹. Os valores de entalpia e entropia se reduziram com a elevação da temperatura de secagem, enquanto que a energia livre de Gibbs foi aumentada na faixa de temperatura avaliada.

Palavras-chave: *Abelmoschus esculentus*, difusividade efetiva, energia de ativação, entalpia, entropia.

ABSTRACT

Okra is a vegetable that stands out agronomically due to its fast vegetative cycle, of high yield, besides presenting considerable nutritional value. Due to its composition and to be consumed still green, its useful life is quite short, requiring some conservation process to maintain acceptability. In this sense, the objective was to dry the okra in slices, approximately 2 mm thick, at temperatures of 50, 60, 70 and 80 °C, adjust mathematical models to the experimental data and determine the diffusion coefficients, activation energy and thermodynamic properties. It was observed that the increase in drying temperature at 30 °C reduced the total process time by 50.55%. Among the mathematical models tested, the Midilli model presented the best parameters of adjustments to the experimental data. The effective diffusion coefficients increased with increasing temperature, in the order of 10^{-11} m² s⁻¹, and their dependence on temperature was described by the Arrhenius Equation, which indicated an activation energy of 26.12 kJ mol⁻¹. The enthalpy and entropy values decreased with the increase of the drying temperature, while the Gibbs free energy was increased in the temperature range evaluated.

Keywords: *Abelmoschus esculentus*, effective diffusivity, activation energy, enthalpy, entropy.

INTRODUÇÃO

O quiabo (*Abelmoschus esculentus* (L.) Moench), é um vegetal consumido mundialmente, principalmente em regiões subtropicais e tropicais, contendo em sua composição proteínas, vitaminas, cálcio, ferro, potássio, magnésio, sódio, polifenóis e outros antioxidantes (Sabitha *et al.*, 2012; Hussain *et al.*, 2016; Kpodo *et al.*, 2017). Contém teores apreciáveis de pectina e lignina, polissacarídeos hidrofílicos que em contato com a água formam uma solução de aspecto viscoso, que constitui um hidrocoloide (Khathuriya *et al.*, 2015; Kpodo *et al.*, 2018).

É colhido quando está parcialmente desenvolvido e fisiologicamente imaturo, apresentando uma vida de prateleira curta e alta perecibilidade, uma vez que o seu metabolismo respiratório continua ativo, com transformações químicas que ocorrem até que chegue ou ultrapasse a fase de amadurecimento (Santos *et al.*, 2019a). A perda de valor comercial e desinteresse por parte do consumidor requerem o uso de medidas e técnicas que possam aumentar a vida útil, permitindo a manutenção da qualidade em condições de transporte e armazenamento.

Uma das formas mais efetivas de se reduzir o desperdício de produtos agrícolas em geral é por meio da secagem. A secagem é uma operação unitária de retirada de água do material por evaporação ou sublimação, mediante aplicação de calor em condições controladas, que faz decrescer a atividade de água, permitindo minimizar a deterioração causada pelas reações microbiológicas, químicas e enzimáticas. É realizada como uma transferência de calor que tem por objetivo a vaporização do líquido e a transferência de massa do líquido ou vapor presente no interior do material para a atmosfera, na forma de vapor (Tadini *et al.*, 2016). A redução do teor de água faz com que o produto tenha maior estabilidade, maior vida útil, redução do peso e facilidade no transporte (Karam *et al.*, 2016).

Por ser um processo que na maioria dos métodos utiliza o calor para promover a remoção de água, e que depende da composição e da matriz estrutural das matérias-primas, a máxima precisão para se descrever o comportamento destas quando submetidas a secagem requer estudos dedicados, com testes experimentais que são bem ajustados por modelos citados em literatura. A determinação da

cinética de secagem e das propriedades termodinâmicas fornecem informações imprescindíveis para a execução do processo com a máxima eficiência. Ante o exposto, objetivou-se secar quiabo em fatias nas temperaturas de 50, 60, 70, 80 °C, ajustar modelos matemáticos aos dados experimentais e determinar os coeficientes de difusão, a energia de ativação e as propriedades termodinâmicas envolvidas.

MATERIAL E MÉTODOS

Matéria-prima

A matéria-prima utilizada foram quiabos (*Abelmoschus esculentus* (L.) Moench) quinados do subgrupo verde, da variedade Santa Cruz, em estágio de maturação verde, proveniente do município de Caturité, Estado da Paraíba, Brasil (latitude: 7° 25' 12" S, longitude 36° 01' 37" O, altitude 405 m).

Os quiabos foram transportados ao laboratório, selecionados manualmente de forma a eliminar os que apresentavam danos físicos ou estágio de maturação indesejado; em seguida, foram submetidos a uma lavagem em água corrente, sanitização em água clorada (50 ppm) por 15 min e, posteriormente, enxague em água corrente.

Cinética de secagem

Para a realização das secagens os quiabos foram cortados em fatias com espessura padronizada de 2 mm (Figura 1). Em seguida, as amostras eram colocadas em bandejas de aço inoxidável e submetidas à secagem em estufa com circulação forçada



Figura 1 - Quiabos (A); Quiabos em fatias (B).

de ar, nas temperaturas de 50, 60, 70 e 80 °C, realizando-se pesagens em intervalos regulares até se constatar o equilíbrio higroscópico, identificado pela massa constante entre pesagens, determinando-se assim os dados da cinética de secagem, obtidos em triplicata.

No final das secagens foram determinadas as massas secas e calculados os teores de água. Com os dados experimentais calculou-se os valores da razão do teor de água (Equação 1).

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

Onde: RX - razão do teor de água do produto, adimensional; X - teor de água do produto em determinado tempo, % base seca; X_i - teor de água inicial do produto, % base seca; X_e - teor de água de equilíbrio do produto, % base seca.

Os dados das cinéticas de secagem dos quiabos, representadas pela razão do teor de água em função do tempo de secagem, foram assim obtidos, e os modelos matemáticos (Quadro 1) de Aproximação da difusão, Henderson e Pabis, Logarítmico, Midilli, Newton, Page e Thompson foram ajustados aos dados experimentais.

Para aplicação dos ajustes matemáticos dos modelos aos dados experimentais foi utilizado o programa computacional Statistica 7.0, por meio de análise de regressão não linear, utilizando o método de estimativa Quasi-Newton. Para avaliar a qualidade do ajuste dos modelos aos dados experimentais, foram utilizados como critérios a análise do coeficiente de determinação (R²), do desvio quadrático médio (DQM) (Equação 9) e do qui-quadrado (χ²) (Equação 10).

$$DQM = \sqrt{\frac{\sum(RX_{pred} - RX_{exp})^2}{n}} \quad (9)$$

Onde: DQM - desvio quadrático médio; RX_{pred} - razão do teor de água predito pelo modelo, adimensional; RX_{exp} - razão do teor de água experimental, adimensional; n - número de observações.

$$\chi^2 = \frac{1}{N-n} \sum_{i=1}^N (RX_{exp} - RX_{pred})^2 \quad (10)$$

Onde: χ² - qui-quadrado; RX_{pred} - razão de teor de água predita pelo modelo; RX_{exp} - razão de teor de água experimental; N - número de observações; n - número de constantes do modelo

Os coeficientes de difusão efetiva (D_{ef}) do quiabo para as temperaturas de secagem de 50, 60, 70 e 80 °C foram calculados baseada na teoria da difusão líquida, representada pela equação que é a solução analítica da segunda lei de Fick, considerando-se a forma geométrica do produto como aproximada de uma placa plana e com aproximação de sete termos (n = 7), de acordo com Equação 11.

$$RX = \left(\frac{8}{\pi^2}\right) \sum_{n=0}^7 \left(\frac{1}{(2n+1)^2}\right) \exp\left(- (2n+1)^2 \pi^2 \frac{D_{ef}}{L^2} t\right) \quad (11)$$

Onde: RX - razão do teor de água, adimensional; n - números de termos da equação; D_{ef} - difusividade efetiva (m² s⁻¹); L - espessura (m); t - tempo (s).

Para avaliar a influência da temperatura de secagem sobre o coeficiente de difusão efetivo (D_{ef}), os

Quadro 1 - Modelos matemáticos utilizados para estimar as curvas de cinética de secagem do quiabo

Designação do modelo Matemático	Modelo	Equação
Aproximação da difusão	$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t) + (1 - a) \cdot \exp(-k \cdot b \cdot t)$	(2)
Henderson e Pabis	$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t)$	(3)
Logarítmico	$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t) + c$	(4)
Midilli	$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t^n) + b \cdot t$	(5)
Newton	$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t)$	(6)
Page	$RX = a \cdot \exp(-k \cdot t^n)$	(7)
Thompson	$RX = a \cdot \exp(-a - (a^2 \cdot 4 \cdot b \cdot t) / 0,5) / 2 \cdot b$	(8)

RX - Razão do teor de água (adimensional), a, b, c, k, n - Constantes dos modelos, t - tempo (min)

dados foram ajustados à equação do tipo Arrhenius (Equação 12).

$$D_{ef} = D_{ef0} \exp \frac{E_a}{RT} \quad (12)$$

Onde: D_{ef} - coeficiente de difusão efetivo ($m^2 s^{-1}$); D_{ef0} - fator pré exponencial ($m^2 s^{-1}$); E_a - energia de ativação ($kJ mol^{-1}$); R - constante universal dos gases, $0,008314 kJ mol^{-1} K^{-1}$; T - temperatura absoluta (K).

Propriedades termodinâmicas

As propriedades termodinâmicas do processo de secagem do quiabo em fatias determinadas foram a entalpia, entropia e a energia livre de Gibbs, de acordo com as Equações 13, 14 e 15, respectivamente (Corrêa *et al.*, 2012).

$$\Delta H = E_a - R T \quad (13)$$

$$\Delta S = R (\ln D_{ef0} - \ln \frac{K_b}{h_p} - \ln T) \quad (14)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (15)$$

Onde: ΔH - variação da entalpia ($J mol^{-1}$); E_a - energia de ativação ($J mol^{-1}$); R - constante universal dos gases, $8,314 J mol^{-1} K^{-1}$; T - temperatura absoluta (K); ΔS - variação da entropia ($J mol^{-1} K^{-1}$); K_b - constante de Boltzmann, $1,38 \times 10^{-26} J K^{-1}$; h_p - constante de Planck, $6,626 \times 10^{-37} J s$; ΔG - variação de energia livre de Gibbs ($J mol^{-1}$).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os parâmetros dos modelos matemáticos (Quadro 2) ajustados aos dados experimentais das cinéticas de secagem dos quiabos em fatias, demonstram que todos os modelos matemáticos proporcionaram bons ajustes, com coeficientes de determinação (R^2) superiores a 0,98, desvios quadráticos médios (DQM) e qui-quadrado (χ^2) inferiores a 0,068 e 0,0051, respectivamente. Dentre todos, o modelo de Midilli apresentou os maiores coeficientes de determinação ($R^2 > 0,9990$) e os menores desvios

quadráticos médios (DQM $< 0,013$) e qui-quadrado ($\chi^2 < 0,0003$) nas condições estudadas.

Diversos trabalhos abordando cinética de secagem de produtos agrícolas tem reportado o modelo de Midilli como o que resultou nos melhores ajustes, entre eles Doymaz e Medine (2016), ao estudarem a cinética de secagem de brócolis (*Brassica oleracea*) em fatias em secador convectivo nas temperaturas de 45, 55, 65 e 75 °C com velocidade de ar de 2,0 m/s; Silva *et al.* (2017), ao desidratarem cenouras nas temperaturas de 50, 60, 70 e 80 °C em estufa com circulação forçada de ar; Baptestini *et al.* (2017) na secagem de fatias de banana (cv. Prata) em quatro diferentes estádios de maturação nas temperaturas de 65, 75, 85 e 95 °C; e Santos *et al.* (2019b) na desidratação de fatias de acuri (*Attalea phalerata* Mart. ex Spreng.) em estufa com circulação de ar nas temperaturas de 60, 70, 80 e 90 °C, que também obtiveram excelentes ajustes com o modelo de Midilli.

O parâmetro k , dos modelos avaliados, que representa a constante da taxa de secagem, aumentou com o acréscimo da temperatura. Esse parâmetro representa o efeito das condições externas de secagem, o qual tendeu a aumentar com a elevação da temperatura do ar (Goneli *et al.*, 2011). Nascimento *et al.* (2015), ao estudarem a secagem de vagens de algaroba (*Prosopis juliflora* SW) nas temperaturas de 60, 70 e 80 °C, reportaram que o aumento da temperatura de secagem resultou no aumento da constante k nos modelos utilizados.

Constata-se que houve aumento do parâmetro n dos modelos de Midilli e Page com o aumento da temperatura de secagem. O parâmetro n provê um efeito de moderação do tempo e corrige os prováveis erros resultantes da negligência da resistência interna para a transferência de água (Perez *et al.*, 2013). Comportamento semelhante foi reportado por Reis *et al.* (2015) ao secarem pimenta da variedade bico (*Capsicum chinense*) em temperaturas de 40, 50 e 60 °C e velocidade do ar de secagem de 1,0; 1,5 e 2,0 m/s. As demais constantes dos modelos testados não possuem significado físico, de forma que suas variações se devem aos ajustes matemáticos, não tendo relação com o fenômeno de secagem, uma vez que os modelos utilizados são semiempíricos (Midilli *et al.*, 2002).

Quadro 2 - Parâmetros obtidos, coeficientes de determinação (R^2), desvios quadráticos médios (DQM) e qui-quadrado (χ^2) dos modelos matemáticos ajustados aos dados da cinética de secagem do quiabo

Modelo	T (°C)	Parâmetros					R^2	DQM	χ^2
		a	b	c	k	n			
Aproximação da difusão	50	-13,2651	0,9495	-	0,0099	-	0,9996	0,0097	0,0001
	60	-19,3196	0,9949	-	0,0144	-	0,9996	0,0104	0,0001
	70	-95,0282	0,9915	-	0,0186	-	0,9989	0,0169	0,0003
	80	-54,9894	0,9841	-	0,0252	-	0,9990	0,0163	0,0003
Henderson e Pabis	50	1,0609	-	-	0,0056	-	0,9961	0,0320	0,0011
	60	1,0707	-	-	0,0080	-	0,9951	0,0361	0,0014
	70	1,0826	-	-	0,0101	-	0,9930	0,0433	0,0020
	80	1,0941	-	-	0,0132	-	0,9913	0,0483	0,0020
Logarítmico	50	1,1173	-	-0,0724	0,0048	-	0,9981	0,0224	0,0005
	60	1,1219	-	-0,0664	0,0070	-	0,9971	0,0278	0,0009
	70	1,1371	-	-0,0710	0,0088	-	0,9955	0,0346	0,0013
	80	1,1594	-	-0,0847	0,0111	-	0,9947	0,0380	0,0017
Midilli	50	0,9944	-0,0002	-	0,0013	1,2553	0,9998	0,0080	0,0001
	60	0,9967	-0,0003	-	0,0015	1,2812	0,9997	0,0092	0,0001
	70	0,9852	-0,0003	-	0,0016	1,3932	0,9994	0,0126	0,0002
	80	0,9877	-0,0003	-	0,0019	1,4578	0,9996	0,0103	0,0001
Newton	50	-	-	-	0,0052	-	0,9932	0,0420	0,0018
	60	-	-	-	0,0073	-	0,9915	0,0474	0,0023
	70	-	-	-	0,0091	-	0,9885	0,0553	0,0032
	80	-	-	-	0,0118	-	0,9857	0,0621	0,0040
Page	50	-	-	-	0,0013	1,2651	0,9996	0,0098	0,0001
	60	-	-	-	0,0017	1,3093	0,9996	0,0098	0,0001
	70	-	-	-	0,0017	1,3632	0,9992	0,0147	0,0002
	80	-	-	-	0,0018	1,4386	0,9995	0,0122	0,0002
Thompson	50	-12,1059	0,7655	-	-	-	0,9928	0,0439	0,0020
	60	-31,2806	1,4854	-	-	-	0,9913	0,0478	0,0024
	70	-46,0888	2,0621	-	-	-	0,9884	0,0555	0,0033
	80	-38,8716	0,6914	-	-	-	0,9829	0,0678	0,0050

Apresenta-se na Figura 2 a relação entre os valores da razão do teor de água experimentais e preditos (Figura 2A) e as curvas experimentais das cinéticas de secagem do quiabo (Figura 2B) nas temperaturas de 50, 60, 70 e 80 °C, com ajustes com o modelo de Midilli, utilizado por apresentar os melhores ajustes.

Na Figura 2A observa-se a proximidade entre os valores experimentais e a curva representando os valores preditos pelo modelo, com valores praticamente coincidentes em razões de teor de água entre zero e 0,2 e acima de 0,7, demonstrando o correlacionamento positivo entre o comportamento das amostras na secagem e a predição do modelo, conforme os bons valores dos parâmetros R^2 , DQM e χ^2 .

Nas curvas de cinética de secagem (Figura 2B) verifica-se, pelo distanciamento entre as curvas, um maior efeito do aumento de temperatura entre 50 e 60 °C do que os incrementos de 10 °C a partir da temperatura de 60 °C, correspondentes a 70 e 80 °C que aparentam coeficientes angulares mais aproximados até os primeiros 150 minutos de secagem. Os tempos de secagem foram de 770, 590, 500 e 350 minutos, com teores de água de equilíbrio de 8,45; 8,04; 5,27 e 5,14% bu, para as temperaturas de 50, 60, 70 e 80 °C respectivamente, com uma redução de 54,5% no tempo de desidratação da menor para a maior temperatura. Tempos mais curtos em temperaturas mais altas são consequência do aumento da taxa de transferência de calor para o interior do produto, provocando o aumento da taxa de remoção de água (Herman *et al.*, 2018).

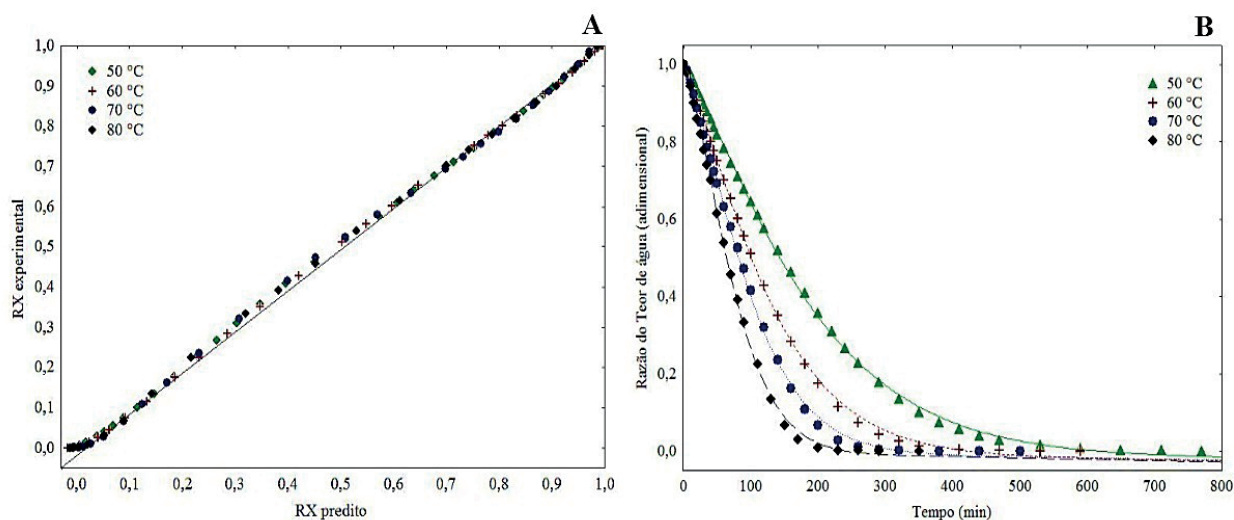


Figura 2 - Relação entre os valores experimentais e preditos do teor de água (A); Curvas de cinética de secagem (B) do quiabo em fatias nas temperaturas de 50, 60, 70 e 80 °C ajustadas pelo modelo de Midilli.

Wankhade *et al.* (2013) ao desidratarem o quiabo em fatias de 5 mm de espessura nas temperaturas de 40 a 90 °C verificaram uma perda do teor de água mais rápida no início da secagem, havendo redução no tempo de desidratação de 20% da menor para a maior temperatura; Afolabi e Agarry (2014) ao avaliarem a secagem em estufa de quiabo em fatias com espessuras de 10 a 20 mm, nas temperaturas de 50 a 70 °C, verificaram um tempo de secagem superior ao do presente estudo, variando de 720 a 1140 minutos, respectivamente; Famurewa e Olumofin (2015) ao estudarem a secagem do quiabo na espessura de 2 mm, nas temperaturas de 40, 50 e 60 °C, obtiveram teores de águas de equilíbrio de 13,00; 12,5 e 10% b.u, respectivamente.

Apresenta-se no Quadro 3 os coeficientes de difusão efetiva (D_{ef}), estimados com o modelo Fick, da secagem do quiabo nas temperaturas de 50 a 80 °C, com respectivos coeficientes de determinação. Os coeficientes de determinação (R^2) foram superiores a 0,903, demonstrando que o modelo de Fick para uma placa plana, ajustou-se aos dados experimentais satisfatoriamente.

Verifica-se o aumento da difusividade com a elevação da temperatura, representando a elevação da velocidade com que a água migra do interior para a superfície do produto, de forma que com o aumento da temperatura esse processo ocorre com maior

rapidez. Segundo Goneli *et al.* (2014) a viscosidade da água diminui com o aumento da temperatura, favorecendo o movimento desta no interior do produto e deste para o ar de secagem, como consequência do aumento da difusão da água. Gupta e Alam (2014) explicaram que com o incremento da temperatura a difusividade efetiva também aumenta devido ao aumento da pressão de vapor dentro da amostra.

A magnitude dos coeficientes de difusão efetiva obtidos nos quiabos variou entre $2,60 \times 10^{-11}$ e $6,03 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Segundo Madamba (2003) os valores do coeficiente de difusão efetiva para produtos alimentícios encontram-se dentro de uma faixa de 10^{-11} a $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Valores inferiores de D_{ef} foram encontrados por Doymaz (2005) ao estudarem a secagem do quiabo em secador convectivo nas temperaturas de 50 a 70 °C, em que verificaram

Quadro 3 - Valores médios da difusividade efetiva (D_{ef}) obtidos na secagem do quiabo nas temperaturas de 50, 60, 70 e 80 °C e respectivos coeficientes de determinação (R^2)

Temperatura °C	D_{ef} ($\times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)	R^2
50	2,60	0,9257
60	3,67	0,9204
70	4,63	0,9135
80	6,03	0,9046

valores de $4,27 \times 10^{-10}$ a $1,30 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, respectivamente; Sobukola (2009) determinaram para fatias de quiabos com 2 mm nas temperaturas de 50 °C valor de $7,13 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, em 60 °C de $7,36 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ e em 70 °C de $0,12 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$; e Afolabi e Agarry (2014), na secagem do quiabo em fatias com espessura de 20 mm, nas temperaturas de 50, 60 e 70 °C, verificaram valores de 3,29; 3,86 e $4,76 \times 10^{-10}$, respectivamente.

A energia de ativação para a difusão líquida do quiabo foi de $26,12 \text{ kJ mol}^{-1}$, valor que se encontra na faixa dos reportados para produtos agrícolas, os quais variam de 12,7 a 110 kJ mol^{-1} (Zogzas *et al.*, 1996). A energia de ativação corresponde a barreira que deve ser ultrapassada para que o processo de difusão possa ser desencadeado, constituindo-se na energia mínima necessária para que as moléculas de água iniciem o movimento de dentro para fora do produto (Kashaninejad *et al.*, 2007). Nos processos de secagem, quanto menor for a energia de ativação maior será a difusividade de água, isto é, mais baixa será a energia necessária para transformar a água em vapor (Corrêa *et al.*, 2010). Valores superiores foram reportados por Doymaz e Medine (2016) na secagem de fatias de brócolis em secador convectivo, nas temperaturas de 45, 55, 65 e 75 °C, em que reportaram para o material sem tratamento o valor de $35,41 \text{ kJ mol}^{-1}$. As variações na energia de ativação entre os diversos trabalhos é justificada pela diversidade das características físicas e biológicas dos produtos de origem agrícola (Martins *et al.*, 2015).

Propriedades Termodinâmicas

No Quadro 4 são apresentados os valores das propriedades termodinâmicas variação de entalpia, entropia e de energia livre de Gibbs determinadas no processo de secagem do quiabo nas temperaturas de 50 a 80 °C.

Os valores da variação de entalpia foram reduzidos de forma inversamente proporcional ao aumento de temperatura, com variações percentualmente pequenas, mas de maneira gradual e consistente. Resende *et al.* (2017) afirmaram que a energia necessária para a retirada da água do produto, que na secagem ocorre por difusão, é composta pela entalpia de vaporização da água livre e a entalpia de

Quadro 4 - Valores médios da variação de entalpia (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG) determinadas no processo de secagem do quiabo nas temperaturas de 50, 60, 70 e 80 °C

Temperatura °C	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)
50	23,43	-0,3672	142,09
60	23,35	-0,3674	145,76
70	23,27	-0,3677	149,44
80	23,18	-0,3679	153,12

vaporização da água no produto ou calor isostérico. Com o aumento da temperatura e consequente aumento da pressão parcial de vapor da água no interior do material ocorre redução na entalpia de vaporização da água livre, de forma que no balanço final, com a elevação da temperatura do ar de secagem ocorre redução na entalpia (Araujo *et al.*, 2017). Comportamento semelhante foi reportado por Silva *et al.* (2017) na secagem de cenouras em estufa com circulação de ar, nas temperaturas de desidratação de 50, 60, 70 e 80 °C, cujos valores de variação de entalpia apresentaram redução de 33,83 para $33,59 \text{ kJ mol}^{-1}$.

A variação de entropia comportou-se de forma similar à entalpia, com valores sendo reduzidos com o acréscimo da temperatura de secagem. Com a elevação da temperatura do ar de secagem e consequente aumento na pressão parcial de vapor da água no produto, também ocorre aumento na excitação das moléculas de água e redução da viscosidade, fatores que combinados propiciam o aumento da velocidade do processo de difusão de água e redução da entropia no processo (Silva *et al.*, 2016). Segundo Moreira *et al.* (2008), os valores negativos de entropia são atribuídos à existência de adsorção química e/ou modificações estruturais do adsorvente.

A variação de energia livre de Gibbs apresentou valores positivos, indicando que o processo é não espontâneo, sendo, portanto, necessário fornecer energia térmica para que possa ocorrer (Silva *et al.*, 2016). A energia livre de Gibbs é uma função termodinâmica responsável por quantificar a máxima energia liberada em um processo sendo que, em condições de temperatura e pressão constantes, essa energia pode servir de indicativo quanto ao trabalho útil realizado e o seu valor positivo é

explicado por uma adição de energia que envolve o produto para a ocorrência da mudança de fase (líquido para vapor), onde no caso de secagem não existe reação química, o que torna essa operação não espontânea nessas condições (Araujo *et al.*, 2017).

Observou-se que houve aumento da energia livre de Gibbs com o aumento da temperatura de secagem, comportamento reportado em outros estudos: como na secagem de folhas de timbó nas temperaturas de 40, 50, 60 e 70 °C, com valores de 140,10 kJ mol⁻¹, 142,07 kJ mol⁻¹, 144,03 kJ mol⁻¹ e 145,99 J mol⁻¹ respectivamente (Martins *et al.*, 2015); em fatias de alho desidratadas nas temperaturas de 40 a 60 °C, encontraram valores de 100,43 a 103,96 kJ mol⁻¹ (Cagnin *et al.*, 2017); e em grãos de girassol (*Helianthus annuus*), secados nas temperaturas de 40, 60, 80 e 100 °C, com valores de 93,52;

97,99; 102,46 e 106,95 kJ mol⁻¹, respectivamente (Carvalho *et al.*, 2018).

CONCLUSÕES

O modelo de Midilli resultou nos melhores ajustes da cinética de secagem de quiabo nas temperaturas de 50 a 80 °C, seguido pelo modelo de Page; Os quiabos secados em fatias apresentaram coeficientes de difusão efetivos na ordem de 10⁻¹¹ m² s⁻¹ e energia de ativação de 26,12 kJ mol⁻¹;

As propriedades termodinâmicas foram afetadas pela temperatura de secagem, com reduções da variação de entalpia e entropia, e aumento da variação de energia de Gibbs, indicando um processo endergônico não espontâneo, requerendo energia para sua realização.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Afolabi, T.J. & Agarry, S.E. (2014) - Thin layer drying kinetics and modelling of okra (*Abelmoschus Esculentus* (L.) Moench) slices under natural and forced convective air drying. *Food Science and Quality*, vol. 28, p. 35-49.
- Araujo, W. D.; Goneli, A. L. D.; Corrêa, P. C.; Hartmann Filho, C. P. & Martins, E. A. S. (2017) - Modelagem matemática da secagem dos frutos de amendoim em camada delgada. *Revista Ciência Agronômica*, vol. 48, n. 3, p. 448-457. <https://doi.org/10.5935/1806-6690.20170052>
- Baptistini, F.M.; Corrêa, P.C.; Oliveira, G.H.H.; Botelho, F.M. & Oliveira, A.P.L.R. (2017) - Heat and mass transfer coefficients and modeling of infrared drying of banana slices. *Revista Ceres*, vol. 64, n. 5, p. 457-464. <https://doi.org/10.1590/0034-737x201764050002>
- Cagnin, C.; Lima, M.S.; Silva, R.M.; Silva, M.A.P.; Plácido, G.R.; Freitas, B.S.M. & Oliveira, D.E.C. (2017) - Garlic: kinetic drying and thermodynamic properties. *Bioscience Journal*, vol. 33, n. 4, p. 905-913. <https://doi.org/10.14393/BJ-v33n4a2017-36886>
- Carvalho, J.M.G.; Bueno, S.G.S.; Oliveira, D.E.C. & Resende, O. (2018) - Modelagem matemática e propriedades termodinâmicas da secagem do grão de girassol. *Global Science and Technology*, vol. 11, n. 2, p. 136-149.
- Corrêa, G.C.; Oliveira, G.H.H.; Botelho, F.M.; Goneli, A.L.D. & Carvalho, F.M. (2010) - Modelagem matemática e determinação das propriedades termodinâmicas do café (*Coffea arabica* L.) durante o processo de secagem. *Revista Ceres*, vol. 57, n. 5, p. 595-601. <https://doi.org/10.1590/S0034-737X2010000500005>
- Corrêa, P.C.; Oliveira, G.H.H. & Santos, E.S. (2012) - Thermodynamic properties of agricultural products processes. In: Arana, I. (Ed.) - *Physical properties of foods: novel measurement techniques and applications*. Boca Raton: CRC Press, p. 131-141.
- Doymaz, I. (2005) - Drying characteristics and kinetics of okra. *Journal of Food Engineering*, vol. 69, n. 3, p. 275-279. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.08.019>
- Doymaz, B. & Medine, S. (2016) - Effect of temperature and pre-treatment on drying and rehydration characteristics of broccoli slices. *Journal of Food Measurement and Characterization*, vol. 10, p. 364-373. <https://doi.org/10.1007/s11694-016-9315-2>

- Famurewa, J.A.V. & Olumofin, K.M. (2015) - Drying kinetics and influence on the chemical characteristics of dehydrated okra (*Abelmoschus esculentus*) using cabinet dryer. *European Journal of Engineering and Technology*, vol. 3, n. 2, p. 7-19.
- Goneli, A.L.D.; Corrêa, P.C.; Magalhães, F.E. de A. & Baptestini, F.M. (2011) - Contração volumétrica e forma dos frutos de mamona durante a secagem. *Acta Scientiarum Agronomy*, vol. 33, n. 1, p. 1-8. <https://doi.org/10.4025/actasciagron.v33i1.4629>
- Goneli, A.L.D.; Vieira, M.C.; Vilhasanti, H.C.B. & Gonçalves, A.A. (2014) - Modelagem matemática e difusividade efetiva de folhas de aroeira durante a secagem. *Pesquisa Agropecuária Tropical*, vol. 44, n. 1, p. 56-64. <https://doi.org/10.1590/S1983-40632014000100005>
- Gupta, K. & Alam, M.S. (2014) - Massa e cinética de cor do concentrado de uva espumada e não espumada durante o processo de secagem por convecção: um estudo comparativo. *Revista de Engenharia e Pesquisa Tecnológica*, vol. 6, p. 48-67.
- Herman, C.; Spreutels, L.; Turomzsa, N.; Konagano, E.M. & Haut, B. (2018) - Convective drying of fermented Amazonian cocoa beans (*Theobroma cacao* var. Forasteiro): experiments and mathematical modeling. *Food and Bioproducts Processing*, vol. 108, p. 81-94. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2018.01.002>
- Hussain, M.; Kamran, M.; Singh, K.; Zouhar, M.; Rysanek, P. & Anwar, S.A. (2016) - Response of selected okra cultivars to *Meloidogyne incognita*. *Crop Protection*, vol. 82, p. 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.cropro.2015.12.024>
- Karam, M.C.; Petit, J.; Zimmer, D.; Baudelaire, D.E. & Scher, J. (2016) - Effects of drying and grinding in production of fruit and vegetable powders: A review. *Journal of Food Engineering*, vol. 188, p. 32-49. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2016.05.001>
- Kashaninejad, M.; Mortazavi, A.; Safekordi, A. & Tabil, L.G. (2007) - Thin-layer drying characteristics and modeling of pistachio nuts. *Journal of Food Engineering*, vol. 78, n. 1, p. 98-108. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.09.007>
- Khathuriya, R.; Nayyar, T.; Sabharwal, S.; Jain, U.K. & Taneja, R. (2015) - Recent Approaches and Pharmaceutical Applications of natural Polysaccharides: a review. *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, vol. 6, n. 12, p. 4904-4919. [https://dx.doi.org/10.13040/IJPSR.0975-8232.6\(12\).4904-19](https://dx.doi.org/10.13040/IJPSR.0975-8232.6(12).4904-19)
- Kpodo, F.M.; Agbenorhevi, J.K.; Alba, K.; Bingham, R.J.; Oduro, I.N.; Morris, G.A. & Kontogiorgos, V. (2017) - Pectin isolation and characterization from six okra genotypes. *Food Hydrocolloids*, vol. 72, p. 323-330. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.06.014>
- Kpodo, F.M.; Agbenorhevi, J.K.; Alba, K.; Oduro, E.M.; Morris, G.A. & Kontogiorgos, V. (2018) - Structure-Function Relationships in Pectin Emulsification. *Food Biophysics*, vol. 13, p. 71-79. <https://doi.org/10.1007/s11483-017-9513-4>
- Madamba, P.S. (2003) - Thin layer drying models for osmotically pre-dried young coconut. *Drying Technology*, vol. 21, n. 9, p. 1759-1780. <https://doi.org/10.1081/DRT-120025507>
- Martins, E.A.S.; Lage, E.Z.; Goneli, A.L.D.; Hartmann Filho, C.P. & Lop, J.G. (2015) - Cinética de secagem de folhas de timbó (*Serjania marginata* Casar). *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, vol. 19, n. 3, p. 238-244. <https://doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v19n3p238-244>
- Midilli, A.; Kucuk, H. & Yapar, Z. (2002) - A new model for single-layer drying. *Drying Technology*, vol. 20, n. 7, p. 1503-1513. <https://doi.org/10.1081/DRT-120005864>
- Moreira, R.; Chenlo, F.; Torres, M.D. & Valleo, N. (2008) - Thermodynamic analysis of experimental sorption isotherms of loquat and quince fruits. *Journal of Food Engineering*, vol. 88, n. 4, p. 514-521. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2008.03.011>
- Nascimento, A.P.S.; Lima, A.K.S.; Cavalcanti, C.F. & Gusmão, R.P. (2015) - Cinética de secagem de vagens de algaroba (*Prosopis juliflora* SW). *Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável*, vol. 10, n. 5 (especial), p. 115-119. <https://doi.org/10.18378/rvads.v10i5.3338>
- Perez, L.G.; Oliveira, F.M.N.; Andrade, J.S. & Moreira Filho, M. (2013) - Cinética de secagem da polpa cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) pré desidratada por imersão-impregnação. *Revista Ciência Agronômica*, vol. 44, n. 1, p. 102-106.
- Reis, D.R.; Santos, P.; Silva, F.S. & Porto, A.G. (2015) - Influência das características do ar na cinética de secagem de pimenta variedade bico. *Brazilian Journal of Food Technology*, vol. 18, n. 2, p. 146-154. <https://doi.org/10.1590/1981-6723.6214>

- Resende, O.; Oliveira, D.E.C.; Costa, L.M. & Ferreira Júnior, W.N. (2018) - Cinética de secagem dos frutos de baru (*Dipteryx alata* Vogel). *Engenharia Agrícola*, vol. 38, n. 1, p. 103-109. <https://doi.org/10.1590/1809-4430-eng.agric.v38n1p103-109/2018>
- Sabitha, V.; Panneerselvam, K. & Ramachandran, S. (2012) - In vitro α glucosidase and α amylase enzyme inhibitory effects in aqueous extracts of *Abelmoscus esculentus* (L.) Moench. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, vol. 2, n. 1, p. S162-S164. [https://doi.org/10.1016/S2221-1691\(12\)60150-6](https://doi.org/10.1016/S2221-1691(12)60150-6)
- Santos, F.S.; Figueirêdo, R.M.F.; Queiroz, A.J.M.; Lima, T.L.B. & Moreira, I.S. (2019a) - Effect of dehydration methods on okra chemical and physical composition. *Journal of Agricultural Science*, vol. 11, n. 5, p. 236-249. <https://doi.org/10.5539/jas.v11n5p236>
- Santos, D.C.; Leite, D.D.F.; Lisbôa, J.F.; Ferreira, J.P.L.; Santos, F.S.; Lima, T.L.B.; Figueiredo, R.M.F. & Costa, T.N. (2019b) - Modelagem e propriedades termodinâmicas da secagem de fatias de acuri. *Brazilian Journal of Food Technology*, vol. 22, art. e2018031. <https://doi.org/10.1590/1981-6723.03118>
- Silva, H.W.; Rodovalho, R.S.; Velasco, M.F.; Silva, C.F. & Vale, L.S.R. (2016) - Kinetics and thermodynamic properties related to the drying of 'Cabacinha' pepper fruits. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, vol. 20, n. 2, p. 174-180. <https://doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v20n2p174-180>
- Silva, H.R.P.; Cuco, R.P.; Porciuncula, B.D.A. & Silva, C. (2017) - Avaliação dos parâmetros termodinâmicos e cinéticos de cenouras submetidas a secagem convectiva. *Revista E-xacta*, vol. 10, n. 2, p. 73-80. <https://doi.org/10.18674/exacta.v10i2.2171>
- Sobukola, O. (2009) - Effect of Pre-Treatment on the drying characteristics and kinetics of okra (*Abelmoschus esculentus* (L.) Moench) slices. *International Journal of Food Engineering*, vol. 5, p. 1-20. <https://doi.org/10.2202/1556-3758.1191>
- Tadini, C. .; Telis, V.R.N.; Meirelles, A.J.A. & Filho, P.A.P. (2016) - *Operações unitárias na indústria de alimentos*. 1. ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, vol. 2, 512 p.
- Wankhade, P.K.; Sapkal, R.S. & Sapkal, V.S. (2013) - Drying characteristics of okra slices on drying in hot air dryer. *Procedia Engineering*, vol. 51, p. 371-374. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.01.051>
- Zogzas, N.P.; Maroulis, Z.B. & Marinos-Kouris, D. (1996) - Moisture diffusivity data compilation in foodstuffs. *Drying Technology*, vol. 14, n. 10, p. 2225-2253. <https://doi.org/10.1080/07373939608917205>