

UNIVERSIDADE FEDERALE DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RAISSA HENRIQUE SILVA

**SECAGEM CONVECTIVA DA FOLHA DE AROEIRA (*Schinus terebinthifolius*
Raddi) EM TAMBOR ROTATIVO COM PAREDE PERFURADA: INFLUÊNCIA
DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS NA PRESERVAÇÃO DA COR E COMPOSTOS
BIOATIVOS**

SÃO CARLOS-SP

2021

RAISSA HENRIQUE SILVA

**SECAGEM CONVECTIVA DA FOLHA DE AROEIRA (*Schinus terebinthifolius*
Raddi) EM TAMBOR ROTATIVO COM PAREDE PERFURADA: INFLUÊNCIA
DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS NA PRESERVAÇÃO DA COR E COMPOSTOS
BIOATIVOS**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química na área de Desenvolvimento de Processos Químicos.

Orientador: Prof.^a Dr.^a Maria do Carmo Ferreira

SÃO CARLOS-SP

2021



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Raissa Henrique Silva, realizada em 26/08/2021.

Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Maria do Carmo Ferreira (UFSCar)

Profa. Dra. Maria de Fátima Dantas de Medeiros (UFRN)

Prof. Dr. Jose Teixeira Freire (UFSCar)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

*Dedico este trabalho à minha família, em
especial aos meus pais pelo apoio
incondicional.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me conceder saúde, sabedoria e força para vencer os obstáculos desse período e concluir mais uma etapa da minha vida.

À minha família, em especial aos meus pais, Manoel e Albenice, e a minha irmã Taise, por todo o incentivo na minha educação, pelo apoio na minha busca por desenvolvimento pessoal e profissional, pela compreensão e amor, principalmente durante esses últimos anos. Mesmo distante, vocês me dão força para vencer os obstáculos da vida, amo vocês!

À minha orientadora Prof^ª. Dra Maria do Carmo Ferreira, pela orientação, e por todos os ensinamentos ao longo desses anos. Obrigada pela disponibilidade, confiança, paciência e cuidado.

Ao Prof. Dr. José Teixeira Freire, pelos ensinamentos e disponibilidade em contribuir com este trabalho.

Ao Prof. Dr. Gustavo Dias Maia, pelos ensinamentos e disponibilidade em contribuir com este trabalho.

Aos demais professores do DEQ/UFSCar, pelos ensinamentos.

À Prof^ª. Dra Maria de Fátima Dantas de Medeiros, pelo grande apoio e incentivo, desde a graduação. Obrigada pelos ensinamentos e disponibilidade em contribuir com este trabalho.

A todos os meus amigos, que tanto me ajudaram nesse período. Aos amigos que carrego desde a graduação, em Natal, Jessica, Larissa, Mateus, Pollyana, Thalita e Waleska, em especial Aimée, por todas as nossas conversas, obrigada por todos os ensinamentos. Aos amigos que ganhei em São Carlos, Ana Carolina, Bruna, Ana Luísa, Letícia e Maria Carolina. Em especial, Gabriel e Lorena que se tornaram uma família e me ajudaram na construção de um lar em São Carlos, obrigada pelos momentos de lazer que davam forças para vencer mais uma semana de trabalho, com vocês, ficar longe da família se tornou menos difícil.

Aos amigos e colegas do Centro de Secagem e DEQ/UFSCar, pela ajuda, conhecimentos adquiridos, convivência e momentos de descanso, vocês tornaram a rotina do laboratório mais leve e descontraída. E ao técnico Edilson Milaré, pela grande ajuda nas rotinas de laboratório.

Ao PPGEQ/UFSCar, CAPES e CNPq, pela oportunidade e suporte financeiro disponibilizado para a realização deste trabalho.

Agradeço a todos que direta ou indiretamente contribuíram com este trabalho.

RESUMO

Neste trabalho, foi efetuada uma investigação da secagem de folhas de aroeira (*Schinus terebinthifolius* Raddi) em tambor rotativo de parede perfurada com o objetivo de investigar a influência das condições operacionais na preservação da cor e compostos bioativos da folha. Para isto, foi realizada a caracterização das folhas de aroeira *in natura* através da determinação das dimensões, umidade, cor (L^* , a^* e b^*), concentração de compostos fenólicos totais (CFT) e atividade antioxidante (AA). Nos ensaios de secagem em estufa de convecção natural e camada fina, realizado nas faixas de 50 e 70°C e 0,3 e 0,9 m/s, verificou-se que a temperatura possui influência significativa na secagem da folha e que os mecanismos internos de transferência de massa controlam o processo de secagem. A influência das condições de secagem no tambor rotativo foi realizada utilizando um planejamento fatorial fracionário do tipo $2^{(4-1)}$, no qual foram avaliadas a temperatura e a velocidade do ar de secagem, massa e velocidade de rotação do tambor na secagem da folha de aroeira. A partir dos ensaios verificou-se que a taxa de secagem no tambor é fortemente dependente da temperatura e em apenas algumas condições, da velocidade do ar e da massa de material. Pela análise estatística, a temperatura foi a única variável estatisticamente significativa (p -valor $<0,1$), para a estimativa do tempo de secagem e da razão a^*/b^* , que quantifica a deterioração da cor das folhas. As curvas de umidade em função do tempo foram ajustadas às equações empíricas de cinética de secagem e a equação de *Midilli* apresentou melhor ajuste ($R^2>0,9924$; $RMSE<0,0321$ e $X^2<0,0010$). Com os resultados obtidos a partir do planejamento fracionário, foi efetuado um delineamento composto central rotacional com a temperatura (entre 50 e 60°C) e velocidade do ar (entre 0,3 a 0,9m/s), massa (entre 100 e 200g) e velocidade de rotação fixada em 3 rpm para avaliar o tempo de secagem e os parâmetros de qualidade da folha. Nos ensaios foram observadas a diminuição da CFT e AA e aumento da razão a^*/b^* . Na análise de regressão a temperatura, velocidade do ar e a massa foram as variáveis estatisticamente significativas para o tempo de secagem e razão a^*/b^* . Os modelos estatísticos obtidos mostram regiões ótimas entre $T_{ar}>55^{\circ}C$, $v_{ar}>0,6$ m/s combinadas a $m<120g$, para menores tempos de secagem e, em geral, $T_{ar}<53^{\circ}C$ para menor deterioração. Para a otimização, baseando-se na função desejabilidade, a condição ótima obtida para o menor tempo de secagem (390 min) e menor deterioração da cor (-0,0782) foi obtida para temperatura de 52,3°C, velocidade de 0,86m/s e massa de 181,67g.

Palavras-chave: Folhas de aroeira. Secagem. Tambor Rotativo. Parâmetros de cor. Compostos Fenólicos. Atividade Antioxidante.

ABSTRACT

This study investigated drying aroeira (*Schinus terebinthifolius* Raddi) leaves in a rotating dryer with a perforated wall to evaluate the influence of operating conditions in the preservation of color, and bioactive compounds of leaves. The fresh leaves were characterized through the measurement of dimensions, moisture content, color attributes (L^* , a^* , and b^*), the concentration of total phenolic compounds (CFT), and antioxidant activity (AA). In drying tests performed both in a natural convection oven and in a thin-layer fixed-bed, under temperatures of 50 and 70°C and air velocities of 0.3 and 0.9 m/s, it was verified a significant influence of the air temperature on the drying rate and that internal mass transfer mechanisms control the drying process. The drying conditions in the rotating drum was evaluated through a fractional $2^{(4-1)}$ experimental design. The air temperature and velocity, the charge (mass) of leaves in the drum, and the drum rotation speed were the investigated factors in this design. The results showed that the drying rate in the rotating drum was strongly dependent on the temperature and, in some conditions, it also depended on the air velocity and the charge of leaves. It was found from the ANOVA that the air temperature was the only statistically significant variable ($p\text{-value} < 0.1$) to estimate the drying time and a^*/b^* ratio (which quantifies the leaf color deterioration). Experimental curves of moisture content versus time were fitted to empirical drying kinetic equations. From the tested equations, the Midilli was the one that best fit the experimental data ($R^2 > 0.9924$; $RMSE < 0.0321$ and $X^2 < 0.0010$). Based on the results of the fractional design, a Central Composite Rotational Design (DCCR) was carried out to evaluate the influence of operating variables on the drying time and quality attributes. The assays were conducted under a fixed rotating speed (3 rpm), air temperature varying between 50 and 60°C, air velocity between 0.3 to 0.9 m/s, and charge of leaves between 100 and 200g. A decrease in the CFT and AA and an increase in the ratio a^*/b^* were observed. Regression analysis showed that the temperature, air velocity, and mass of leaves were statistically significant variables for the drying time and a^*/b^* ratio. The statistical models showed optimal regions laying between $T_{ar} > 55^\circ\text{C}$, $v_{ar} > 0.6$ m/s combined with $m < 120\text{g}$, for shorter drying times and, overall, $T_{ar} < 53^\circ\text{C}$ for less deterioration. The optimization based on the desirability function indicated that the optimal condition for the shortest drying time (390 min) and the least color deterioration (-0.0782) was achieved under a temperature of 52.3°C, air velocity of 0.86 m/s and charge of leaves of 181.67g.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Folha e fruto da <i>Schinus terebinthifolius</i> Raddi.	19
Figura 2.2. Configuração do escoamento de ar no secador de tambor rotativo com parede perfurada.	25
Figura 2.3. Curvas de (a) variação de umidade em base seca em função do tempo (s) e (b) taxa de secagem do material em função da umidade em base seca (X)	28
Figura 3.1. Árvore e ramos de aroeira.	38
Figura 3.2. Ilustração dos diâmetros máximo ($D_{máx}$), mínimo ($D_{mín}$) e médio ($D_{médio}$).	39
Figura 3.3 . Representação dos pontos onde foram aferidos a espessura das folhas de aroeira.	40
Figura 3.4. Esquema para a determinação da cor das folhas, in natura e secas.	43
Figura 3.5. Amostra de 10g de ramos dispostas em bandeja de acrílico para a secagem em estufa com renovação de ar.	47
Figura 3.6. Amostra de 10g de folhas dispostas em bandejas perfuradas de alumínio para a secagem em estufa com convecção natural.	48
Figura 3.7. Esquema da linha experimental utilizada para a secagem em leito fixo em camada fina.	50
Figura 3.8 - Célula utilizada nos ensaios de secagem em camada fina.	50
Figura 3.9. Esquema da linha experimental utilizada para a secagem em tambor rotativo com parede perfurada.	52
Figura 3.10. (a) Ramo de aroeira constituído por uma haste central com 8 folhas; (b) Ramos secos no final do processo (massa inicial 100 g).	55
Figura 3.11. Secagem em tambor rotativo utilizando 200g de folhas (a) Início; (b) Final	56
Figura 4.1. - (a) Dados do adimensional de umidade (MR) médio em função do tempo nos ensaios a 50, 60 e 70°C; (b) Taxa de secagem em função do adimensional de umidade (MR) dos ensaios a 50, 60 e 70°C.	64

Figura 4.2. Dados experimentais do adimensional de umidade (MR) em função do tempo (a) velocidade do ar 0,3 m/s e temperatura do ar 50 (FC1) e 70°C (FC2); (b) temperatura do ar 50°C e velocidade do ar 0,3 (FC1) e 0,9 m/s (FC3)..... 66

Figura 4.3. Diagrama de Pareto para o tempo de secagem..... 68

Figura 4.4. (a) Dados experimentais do adimensional de umidade em função do tempo: temperatura 60°C, velocidade 0,6 m/s, massa 150g e velocidade de rotação 6 rpm (FTF9, FTF10, FTF11); (b) Dados de temperatura no interior do tambor (T_i), da folha (T_f) e da parede do tambor (T_p) em função do tempo de secagem nos ensaios FTF9, FTF10, FTF11. 70

Figura 4.5.(a) Dados experimentais do adimensional de umidade em função do tempo: $T_{ar} = 50^\circ\text{C}$, $v_{ar} = 0,3 \text{ m/s}$, $m = 100\text{g}$ e $r = 3\text{rpm}$ (FTF1) e $T_{ar} = 70^\circ\text{C}$, $v_{ar} = 0,3 \text{ m/s}$, $m = 100\text{g}$ e $r = 9\text{rpm}$ (FTF2); (b) Dados de temperatura no interior do tambor (T_i), da folha (T_f) e da parede do tambor (T_p) em função do tempo de secagem. 71

Figura 4.6. (a) Dados experimentais do adimensional de umidade em função do tempo: $T_{ar} = 50^\circ\text{C}$, $v_{ar} = 0,9\text{m/s}$, $m = 200\text{g}$ e $r = 3\text{rpm}$ (FTF7) e $T_{ar} = 70^\circ\text{C}$, $v_{ar} = 0,9\text{m/s}$, $m = 200\text{g}$ e $r = 9\text{rpm}$ (FTF8); (b) Dados de temperatura no interior do tambor (T_i), da folha (T_f) e da parede do tambor (T_p) em função do tempo de secagem. 73

Figura 4.7. (a) Dados experimentais do adimensional de umidade em função do tempo: $T_{ar} = 70^\circ\text{C}$, $v_{ar} = 0,3\text{m/s}$, $m = 200\text{g}$ e $r = 3\text{rpm}$ (FTF6) e $T_{ar} = 70^\circ\text{C}$, $v_{ar} = 0,9\text{m/s}$, $m = 200\text{g}$ e $r = 9\text{rpm}$ (FTF8); (b) Dados de temperatura no interior do tambor (T_i), da folha (T_f) e da parede do tambor (T_p) em função do tempo de secagem. 74

Figura 4.8. (a) Dados experimentais do adimensional de umidade em função do tempo: $T_{ar} = 70^\circ\text{C}$, $v_{ar} = 0,3 \text{ m/s}$, $m = 100\text{g}$ e $r = 9\text{rpm}$ (FTF2) e $T_{ar} = 70^\circ\text{C}$, $v_{ar} = 0,9 \text{ m/s}$, $m = 100\text{g}$ e $r = 3\text{rpm}$ (FTF4); (b) Dados de temperatura no interior do tambor (T_i), da folha (T_f) e da parede do tambor (T_p) em função do tempo de secagem..... 75

Figura 4.9. (a) Dados experimentais do adimensional de umidade em função do tempo: $T_{ar} = 50^\circ\text{C}$, $v_{ar} = 0,3 \text{ m/s}$, $m = 100\text{g}$ e $r = 3\text{rpm}$ (FTF1) e $T_{ar} = 50^\circ\text{C}$, $v_{ar} = 0,3 \text{ m/s}$, $m = 200\text{g}$ e $r = 9\text{rpm}$ (FTF5); (b) Dados de temperatura no interior do tambor (T_i), da folha (T_f) e da parede do tambor (T_p) em função do tempo de secagem. 76

Figura 4.10. (a) Dados experimentais do adimensional de umidade em função do tempo: $T_{ar} = 50^\circ\text{C}$, $v_{ar} = 0,9 \text{ m/s}$, $m = 100\text{g}$ e $r = 9\text{rpm}$ (FTF3) e $T_{ar} = 50^\circ\text{C}$, $v_{ar} = 0,9 \text{ m/s}$, $m = 200\text{g}$

e $r = 3\text{rpm}$ (FTF7); (b) Dados de temperatura no interior do tambor (T_i), da folha (T_f) e da parede do tambor (T_p) em função do tempo de secagem.	77
Figura 4.11. Umidade final em base úmida (X_f (b.u.) [%]) dos ensaios realizados em tambor rotativo com parede perfurada.....	79
Figura 4.12. Diagrama de Pareto para o tempo de secagem.....	82
Figura 4.13. Diagrama de Pareto para a razão a^*/b^* de secagem.	84
Figura 4.14. Razão a^*/b^* em função do tempo de secagem para as condições do planejamento experimental fracionário.	85
Figura 4.15. Cor das folhas após o processo de secagem (a) Ensaio FTF5 com $a^*/b^* = 0,22 \pm 0,05$; (b) Ensaio FTF6 com $a^*/b^* = 0,13 \pm 0,02$	86
Figura 4.16. Adimensional de umidade em função do tempo de secagem e valores preditos para a equação de Midilli, para os ensaios realizados a 50°C , FTF1 (50°C , $0,3\text{m/s}$, 100g e 3rpm), FTF3 (50°C , $0,9\text{m/s}$, 100g e 9rpm), FTF5 (50°C , $0,3\text{m/s}$, 200g e 9rpm) e FTF7 (50°C , $0,9\text{m/s}$, 200g e 3rpm).	88
Figura 4.17. Adimensional de umidade em função do tempo de secagem e valores preditos para a equação de <i>Midilli</i> , para os ensaios realizados a 60°C , FTF9/FTF10/FTF11 (60°C , $0,6\text{m/s}$, 150g e 6rpm).	88
Figura 4.18. Adimensional de umidade em função do tempo de secagem e valores preditos para a equação de <i>Midilli</i> para os ensaios realizados a 70°C , FTF2 (70°C , $0,3\text{m/s}$, 100g e 9rpm), FTF4 (70°C , $0,9\text{m/s}$, 100g e 3rpm), FTF6 (70°C , $0,3\text{m/s}$, 200g e 3rpm) e FTF8 (70°C , $0,9\text{m/s}$, 200g e 9rpm);.....	89
Figura 4.19. Diagrama de Pareto para a influência das variáveis independentes no tempo de secagem da folha de aroeira em tambor rotativo com parede perfurada.	93
Figura 4.20. Superfície de resposta e curva de contorno do tempo de secagem em função da temperatura do ar e velocidade do ar, para uma massa de folhas de 150g	95
Figura 4.21. Superfície de resposta e curva de contorno do tempo de secagem em função da temperatura do ar e massa de folhas para uma velocidade de $0,6\text{m/s}$	95
Figura 4.22. Superfície de resposta e curva de contorno do tempo de secagem em função da velocidade do ar e massa de folhas para uma temperatura de 55°C	96

Figura 4.23. Superfície de resposta e curvas de contorno do parâmetro de cor a^*/b^* em função da temperatura e velocidade do ar de secagem para uma massa de 150g.	99
Figura 4.24. Superfície de resposta e curvas de contorno do parâmetro de cor a^*/b^* em função da temperatura do ar de secagem e da massa para uma velocidade de 0,6m/s.....	99
Figura 4.25. Superfície de resposta e curvas de contorno do parâmetro de cor a^*/b^* em função da velocidade do ar de secagem e da massa para uma temperatura de 55°C.	100
Figura 4.26. Resultados do parâmetro de cor a^*/b^* em função do tempo de secagem para os dados do planejamento DCCR.	102
Figura 4.27. Resultados de CFT e AA em função do tempo de secagem para os dados do planejamento DCCR.....	102
Figura 4.28. Umidade final em base úmida (X_f (b.u.) [%]) dos ensaios realizados em tambor rotativo com parede perfurada.....	103
Figura 4.29 Resultados da otimização por função desejabilidade.	105
Figura 8.1. (a) Dados experimentais do adimensional de umidade em função do tempo: $T_{ar} = 50^{\circ}C$, $v_{ar} = 0,9$ m/s, $m = 100g$ e $r = 9rpm$ (FTF3) e $T_{ar} = 70^{\circ}C$, $v_{ar} = 0,9$ m/s, $m = 100g$ e $r = 3rpm$ (FTF4); (b) Dados de temperatura no interior do tambor (T_i), da folha (T_f) e da parede do tambor (T_p) em função do tempo de secagem.	115
Figura 8.2. (a) Dados experimentais do adimensional de umidade em função do tempo: $T_{ar} = 50^{\circ}C$, $v_{ar} = 0,3$ m/s, $m = 100g$ e $r = 3rpm$ (FTF1) e $T_{ar} = 50^{\circ}C$, $v_{ar} = 0,9$ m/s, $m = 100g$ e $r = 9rpm$ (FTF3); (b) Dados de temperatura no interior do tambor (T_i), da folha (T_f) e da parede do tambor (T_p) em função do tempo de secagem.	116
Figura 8.3. (a) Dados experimentais do adimensional de umidade em função do tempo: $T_{ar} = 50^{\circ}C$, $v_{ar} = 0,3$ m/s, $m = 200g$ e $r = 9rpm$ (FTF5) e $T_{ar} = 50^{\circ}C$, $v_{ar} = 0,9$ m/s, $m = 200g$ e $r = 3rpm$ (FTF7); (b) Dados de temperatura no interior do tambor (T_i), da folha (T_f) e da parede do tambor (T_p) em função do tempo de secagem.....	116
Figura 8.4. (a) Dados experimentais do adimensional de umidade em função do tempo: $T_{ar} = 70^{\circ}C$, $v_{ar} = 0,3$ m/s, $m = 100g$ e $r = 9rpm$ (FTF2) e $T_{ar} = 70^{\circ}C$, $v_{ar} = 0,3$ m/s, $m = 200g$ e $r = 3rpm$ (FTF6); (b) Dados de temperatura no interior do tambor (T_i), da folha (T_f) e da parede do tambor (T_p) em função do tempo de secagem.	117

Figura 8.5. (a) Dados experimentais do adimensional de umidade em função do tempo: $T_{ar} = 70^{\circ}\text{C}$, $var = 0,9 \text{ m/s}$, $m = 100\text{g}$ e $r = 3\text{rpm}$ (FTF4) e $T_{ar} = 70^{\circ}\text{C}$, $var = 0,9 \text{ m/s}$, $m = 200\text{g}$ e $r = 9\text{rpm}$ (FTF8); (b) Dados de temperatura no interior do tambor (T_i), da folha (T_f) e da parede do tambor (T_p) em função do tempo de secagem. 117

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Trabalhos que avaliaram a secagem da folha de aroeira.....	27
Tabela 2.2. Equações semi-empíricas para a representação da cinética de secagem. ..	29
Tabela 3.1 - Variáveis independentes e níveis adotados no planejamento 2 ²	51
Tabela 3.2. Variáveis independentes e níveis adotados no planejamento 2 ⁴⁻¹	57
Tabela 3.3. Variáveis independentes e níveis adotados no DCCR.....	59
Tabela 4.1. Propriedades físico-químicas das folhas de aroeira.	61
Tabela 4.2. Umidade inicial (X _i), final (X _f) e tempo dos ensaios de secagem realizados na estufa com renovação de ar.....	62
Tabela 4.3. Tempo de secagem no secador de leito fixo em camada fina.....	67
Tabela 4.4. Efeitos das variáveis independentes no tempo de secagem no secador de leito fixo em camada fina.	67
Tabela 4.5. ANOVA para o tempo de secagem.....	69
Tabela 4.6. Resultados do planejamento experimental para o tempo na secagem no tambor rotativo com parede perfurada.	80
Tabela 4.7. Efeitos das variáveis independentes e suas interações no tempo de secagem da folha de aroeira no tambor rotativo com parede perfurada.	80
Tabela 4.8. Estimativa dos principais efeitos das variáveis no tempo de secagem da folha de aroeira no tambor rotativo com parede perfurada.....	81
Tabela 4.9. Resultados do planejamento experimental para o parâmetro colorimétrico a*/b* na secagem no tambor rotativo com parede perfurada.	83
Tabela 4.10. Efeitos das variáveis independentes e suas interações na razão a*/b* de secagem da folha de aroeira no tambor rotativo com parede perfurada.	83
Tabela 4.11. Resultados do tempo de secagem, parâmetro de cor a*/b*, CFT e AA obtidos a partir dos ensaios realizados utilizando o DCCR.....	90
Tabela 4.12. Coeficientes de regressão, erro padrão, test t, p-valor e intervalo de confiança para o tempo de secagem no MR igual a 0,001.	92
Tabela 4.13. ANOVA para o tempo de secagem.....	94

Tabela 4.14. Coeficientes de regressão, erro padrão, test t, p-valor e intervalo de confiança para o parâmetro de cor a^*/b^*	97
Tabela 4.15. ANOVA para o parâmetro de cor a^*/b^*	98
Tabela 4.16. Parâmetros utilizados na otimização.....	104
Tabela 9.1. Parâmetros estimados e testes estatísticos para a equação de cinética de secagem <i>Lewis</i> para a secagem da folha de aroeira nas diferentes condições estudadas.	118
Tabela 9.2. Parâmetros estimados e testes estatísticos para a equação de cinética de secagem <i>Page</i> para a secagem da folha de aroeira nas diferentes condições estudadas	118
Tabela 9.3. Parâmetros estimados e testes estatísticos para a equação de cinética de secagem <i>Page modificado</i> para a secagem da folha de aroeira nas diferentes condições estudadas.....	119
Tabela 9.4. Parâmetros estimados e testes estatísticos para a equação de cinética de secagem <i>Henderson e Pabis</i> para a secagem da folha de aroeira nas diferentes condições estudadas.....	119
Tabela 9.5. Parâmetros estimados e testes estatísticos para a equação de cinética de secagem <i>Midilli</i> para a secagem da folha de aroeira nas diferentes condições estudadas.....	120
Tabela 10.1. Coeficientes de regressão, erro padrão, test t, p-valor e intervalo de confiança para a concentração de compostos fenólicos (CFT).	121
Tabela 10.2. ANOVA para CFT.....	121
Tabela 10.3. Coeficientes de regressão, erro padrão, test t, p-valor e intervalo de confiança para a atividade antioxidante (AA).	122
Tabela 10.4. ANOVA para AA.	122

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	4
RESUMO.....	5
ABSTRACT	6
LISTA DE FIGURAS.....	7
LISTA DE TABELAS.....	12
SUMÁRIO	14
1 INTRODUÇÃO	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1 PLANTAS MEDICINAIS E FITOTERÁPICAS.....	17
2.2 SECAGEM CONVECTIVA DE PLANTAS AROMÁTICAS MEDICINAIS 20	
2.2.1 Secagem de folhas no Centro de Secagem.....	22
2.2.2 Secador de tambor rotativo com parede perfurada	24
2.2.3 Secagem de folhas de aroeira.....	26
2.3 CURVAS DE CINÉTICA DE SECAGEM.....	27
2.4 COMPOSTOS BIOATIVOS	31
2.5 DEGRADAÇÃO DE COR.....	34
2.6 PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS E OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS 35	
3 METODOLOGIA	38
3.1 MATÉRIA-PRIMA	38
3.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL.....	39
3.2.1 Propriedades físico-químicas	39
3.2.2 Densidade bulk aerada	42

3.2.3	Cor.....	43
3.3	EXTRATOS E COMPOSTOS BIOATIVOS.....	44
3.3.1	Preparação dos extratos.....	44
3.3.2	Determinação dos compostos fenólicos totais (CFT)	44
3.3.3	Determinação da atividade antioxidante (AA).....	45
3.4	SECAGEM	45
3.4.1	Secagem em estufa.....	46
3.4.2	Secagem em leito fixo de camada fina.....	49
3.4.3	Secagem em tambor rotativo com parede perfurada.....	52
3.4.4	Ajuste às equações para a cinética de secagem.....	57
3.4.5	Delineamento compostos central rotacional (DCCR) e superfície de resposta	58
3.5	OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE SECAGEM DO DCCR	59
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
4.1	CARACTERIZAÇÃO	61
4.2	SECAGEM DAS FOLHAS DE AROEIRA.....	62
4.2.1	Secagem em estufa com renovação de ar.....	62
4.2.2	Secagem em estufa de convecção natural	63
4.2.3	Secagem em leito fixo em camada fina	65
4.2.4	Secagem em tambor rotativo: influência das variáveis de processo	69
4.2.5	Ajustes de equações para a cinética de secagem no tambor rotativo.....	87
4.3	PLANEJAMENTO DCCR	89
4.3.1	Análise de regressão e superfícies de resposta.....	89
4.3.2	Otimização	103
5	CONCLUSÕES.....	106
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	108

7	REFERÊNCIAS.....	109
8	ANEXO A.....	115
9	ANEXO B.....	118
10	ANEXO C.....	121

1 INTRODUÇÃO

As plantas medicinais são importantes matéria primas para o desenvolvimento de fitoterápicos e outros medicamentos. Além de seu uso como substrato para fabricação de medicamentos, as plantas também são utilizadas como remédios caseiros e comunitários em práticas populares e tradicionais (BRASIL, 2010). Apesar de possuir a maior parcela da biodiversidade mundial, em torno de 15 a 20% do total, atualmente o mercado brasileiro de fitoterápicos ainda é incipiente, contribuindo em cerca de apenas 5% para o mercado nacional de medicamentos (BRASIL, 2006). Isso se deve em parte ao uso de técnicas inadequadas de processamento pós-colheita, que resultam em matérias-primas de baixa qualidade. Dessa forma, é importante estudar e aprimorar os métodos de processamento, tanto para garantir a segurança do uso de plantas medicinais e remédios derivados delas por parte da população, como também para estimular as inovações tecnológicas e o crescimento do setor no país (DUTRA *et al.*, 2016; Leite *et al.*, 2021).

A atividade biológica das plantas medicinais decorre da presença dos metabólitos secundários, compostos que possuem propriedades farmacológicas. Além do uso em medicamentos, estes compostos também podem ser utilizados em uma ampla variedade de aplicações, tais como a fabricação de óleos essenciais, óleos para massagem, produtos para aromaterapia, produtos de higiene pessoal, fitocosméticos, vitaminas e suplementos alimentares, alimentos funcionais, condimentos, chás aromatizados, entre outros.

Entre as diversas espécies vegetais nativas do Brasil, a *Schinus terebinthifolius* Raddi ou simplesmente aroeira pimenteira se destaca por apresentar um grande potencial para exploração e uso comercial devido as suas diversas propriedades medicinais, cosméticas e alimentícias. As aplicações biológicas desta planta são conhecidas desde 1926, quando foi descrita na primeira edição da Farmacopeia Brasileira. Além disso, ela consta da Relação Nacional de Medicamentos Essenciais (RENAME) do SUS, onde apresenta indicações de ação cicatrizante, anti-inflamatória e antisséptica tópica para uso ginecológico (BRASIL, 2020). Na medicina tradicional brasileira a folha e o fruto da espécie têm sido amplamente utilizados para o tratamento de diversas patologias (ANDRADE *et al.*, 2017; BRITO *et al.*, 2019; CARVALHO *et al.*, 2013; GOMES *et al.*, 2020; SCHIMITBERGER *et al.*, 2018; ULIANA *et al.*, 2016). Suas folhas são ricas em compostos bioativos que auxiliam nas atividades fisiológicas e bioquímicas no corpo humano com propósitos terapêuticos. Esses compostos, tais

como polifenóis e flavonoides, apresentam forte potencial antioxidante e são responsáveis por neutralizar a ação de radicais livres que podem causar um grande número de doenças. Entre as propriedades farmacológicas comprovadas da aroeira incluem-se atividades antialérgica, anti-inflamatória, antioxidante, antifúngica, cicatrizante, anticâncer e inseticida (CARVALHO *et al.*, 2013; GILBERT FAVORETO, 2011).

Os compostos bioativos podem ser recuperados em óleos essenciais e extratos e constituem ingredientes valiosos para diferentes segmentos industriais. Devido à elevada umidade inicial das plantas *in-natura*, que pode alcançar valores em torno de 70 a 80%, as plantas iniciam seu processo de deterioração imediatamente após serem colhidas e precisam ser rapidamente processadas para evitar sua deterioração e a perda dos compostos bioativos (BATALHA; MING, 2003). A secagem é a principal técnica de preservação pós-colheita aplicada à produtos agrícolas, como grãos, sementes, plantas aromáticas e medicinais. A redução de umidade aumenta o tempo de prateleira do produto, evita perdas de produção e reduz o volume do material, minimizando custos com armazenamento e transporte (Mujumdar, 2006).

Nos últimos anos, pesquisas foram realizadas com o objetivo de avaliar o uso da folha de aroeira como fonte natural de compostos bioativos e atividade antioxidante (BRITO *et al.*, 2019; CAMAROTI *et al.*, 2018; EL-MASSRY *et al.*, 2009; GOMES *et al.*, 2020; MOURA-COSTA *et al.*, 2012; PROCÓPIO *et al.*, 2015; SALVI JUNIOR, 2013; SANTOS DA ROCHA, dos *et al.*, 2019; SILVA *et al.*, 2018, 2017a; ULIANA *et al.*, 2016). O foco da maioria destes trabalhos foi quantificar os polifenóis, avaliar a atividade antioxidante e fazer a caracterização fitoquímica dos compostos. Contudo, observou-se na literatura uma escassez de trabalhos investigando os efeitos dos métodos e condições de secagem na preservação destes constituintes. Os trabalhos encontrados na literatura sobre a secagem da folha de aroeira concentram-se na avaliação da cinética de secagem e ajuste de equações empíricas e semi-empíricas aos dados experimentais (BERBERT-MOLINA E SOARES, 2019; GONELI *et al.*, 2014).

Em virtude do crescente interesse no processamento de plantas medicinais e por tratar-se de uma planta amplamente distribuída ao longo do país, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a secagem convectiva da folha de aroeira (*Schinus terebinthifolius*) em tambor rotativo com parede perfurada e identificar as condições de operação que preservem a cor das folhas, o teor de compostos fenólicos e atividade antioxidante dos extratos.

Para atender ao objetivo geral deste trabalho, tem-se os seguintes objetivos específicos:

- (i) caracterizar a folha de aroeira *in natura* em relação as propriedades físico-químicas, ao concentração de compostos fenólicos totais, atividade antioxidante e parâmetros de cor;
- (ii) avaliar o efeito da temperatura e velocidade do ar de secagem convectiva das folhas em estufa e em camada fina;
- (iii) investigar a secagem da folha de aroeira em tambor rotativo e o efeito das condições operacionais no tempo de secagem e na deterioração da cor;
- (iv) ajustar equações empíricas de cinética de secagem para o tambor rotativo nas faixas operacionais estudadas;
- (v) obter superfícies de resposta e otimizar as condições de operação visando a preservação dos compostos fenólicos e atividade antioxidante dos extratos e a cor das folhas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PLANTAS MEDICINAIS E FITOTERÁPICAS

Segundo a ANVISA, planta medicinal é definida como sendo uma espécie vegetal, cultivada ou não, que possui atividade biológica com um ou mais princípios ativos adequados para o uso da população humana com propósitos terapêuticos. As plantas medicinais estão espalhadas por todo o mundo, mas são encontradas de forma particularmente abundante nos países tropicais. O Brasil detém a maior parcela da biodiversidade mundial, destacando-se as plantas superiores com aproximadamente 24% da biodiversidade. Por conta dessa rica biodiversidade, o nosso país oferece grande potencial para o desenvolvimento de pesquisas com resultados em terapêuticas apropriadas a partir de plantas medicinais (BRASIL, 2006).

O incentivo ao desenvolvimento de políticas públicas para integrar a medicina tradicional e complementar aos sistemas nacionais de atenção à saúde teve início no final da década de 1970 pela Organização Mundial da Saúde (OMS), quando a mesma reconheceu a importância das plantas medicinais como recurso terapêutico. Nesse contexto, o Brasil tem adotado diversas ações de políticas de fitoterapia e programas governamentais para garantir o acesso e o uso racional de plantas medicinais e fitoterápicos por parte da população, como a publicação da Política Nacional de Plantas Medicinais e Fitoterápicos (PNPMF). O governo federal aprovou a PNPMF em 22 de junho de 2006, por meio do Decreto nº 5.813, que tem como objetivo garantir à população brasileira o acesso seguro e o uso racional de plantas medicinais e fitoterápicos, promovendo o uso sustentável da biodiversidade, o desenvolvimento da cadeia produtiva e da indústria nacional. (BRASIL, 2006; BARRETO *et al.*, 2016).

Alguns dos avanços dessa política foram a criação de duas importantes listas: Lista Nacional de Plantas Medicinais e Fitoterápicos (RENAFITO), em 2008, e Lista Nacional de Plantas Medicinais de Interesse do SUS (RENISUS), em 2009. Na primeira estão as plantas com indicações validadas objetivando auxiliar na prescrição de medicamentos fitoterápicos, enquanto a segunda relaciona as plantas de uso medicinal popular que necessitam de novas investigações científicas para comprovar eficácia. Essas listas incentivam a ampliação das pesquisas científicas em plantas medicinais para aumentar o acesso da população aos fitoterápicos (BARRETO *et al.*, 2016; LEITE *et al.*, 2021). Atualmente, 12 fitoterápicos já integram a Relação Nacional de Medicamentos Essenciais (RENAME) do SUS, que consiste

na lista de medicamentos que devem ser disponibilizados pelas unidades básicas do SUS (BRASIL, 2018).

Apesar do crescente interesse e da riqueza da biodiversidade brasileira, atualmente o mercado brasileiro de fitoterápicos ainda é pequeno, estimado em em cerca de 261 milhões de dólares americanos no ano de 2014, o que representa apenas 5% do mercado de medicamentos. Além disso, o número de fitoterápicos licenciados no Brasil (CARVALHO *et al.*, 2018; LEITE *et al.*, 2021) e o número de publicações a respeito do uso de fitoterápicos ainda é muito pequeno se comparado a outros países (ANTONIO *et al.*, 2014; LEITE *et al.*, 2021), principalmente França, Bélgica, Suíça e Japão onde se concentram o maior número de publicações na área (MENDONÇA *et al.*, 2018). Por outro lado, em alguns países europeus e nos EUA, estima-se que o mercado de medicamentos fitoterápicos equivale a cerca de 20 bilhões de dólares anuais (DUTRA *et al.*, 2016), o que sugere a existência de um mercado altamente promissor a ser explorado no Brasil.

A limitação do mercado de medicamentos fitoterápicos no Brasil é atribuído a diversos fatores, entre os quais a falta de padronização das matérias-primas devido ao uso de tecnologias de manejo e processamentos inadequados por pequenos produtores, as dificuldades associadas à legislação deficiente no que se refere ao estudo e manipulação de plantas medicinais, a falta de incentivo governamental para a ampliação de pesquisas nessa linha e a ausência de interação sistemática entre a comunidade acadêmica que desenvolve pesquisas na área e a indústria de medicamentos (DUTRA *et al.*, 2016).

A *Schinus terebinthifolius* Raddi é uma espécie vegetal nativa da América do Sul, principalmente do Brasil, Paraguai e da Argentina. No Brasil, é encontrada em grande parte do seu território, do nordeste ao sul do país, em áreas remanescentes da mata atlântica, e em outros tipos de formações vegetais, devido à sua plasticidade ecológica. Ela pertence à família *Anacardiaceae*, sendo parente do caju, manga e cajá-mirim (LORENZI; MATOS, 2002; DEGÁSPARI; WASZCZYNSKYJ; SANTOS, 2004). A *S. terebinthifolius* é popularmente conhecida como aroeira-vermelha, aroeira-pimenteira, pimenta-rosa, aroeirinha, aroeira, entre outros (BAGGIO, 1988; GOMES *et al.*, 2005).

A árvore possui cerca de 5 a 7 metros, com caule cilíndrico, aéreo e lenhoso e casca rugosa, com estrias longitudinais e cor marrom acinzentada. As folhas (Figura 2.1) são perenes, possuem coloração esverdeada e exalam forte aroma. Elas são compostas imparipenadas, com ráquis principal, apresentando pecíolo médio, forma elíptica, consistência coriácea e bordos pouco ondulados. Na face adaxial não são encontrados tricomas, que se apresentam em

quantidade moderada na face abaxial. Do pecíolo até o último folíolo, têm-se 11-15 cm, já o folíolo apresenta de 4-8 cm (Azevedo, Quirino & Bruno, 2015).

Figura 2.1. Folha e fruto da *Schinus terebinthifolius* Raddi.



Fonte: Gilbert e Favoreto, 2011.

A *S. terebinthifolius* está inserida na 6ª edição da Farmacopeia Brasileira (2019) e foi descrita desde a 1ª edição da Farmacopeia Brasileira publicada em 1929 pelo uso das cascas secas do caule como droga vegetal (BRANDÃO *et al.*, 2008; ANVISA, 2019). Além disso, a espécie vegetal encontra-se na lista da RENAME do SUS, onde apresenta indicação de ação cicatrizante, anti-inflamatória e antisséptica tópica para uso ginecológico (Brasil, 2020). Porém, na medicina tradicional brasileira, além da casca, a folha e o fruto da espécie têm sido amplamente utilizados para o tratamento de diversas patologias (ANDRADE *ET AL.*, 2017; BRITO MARQUES RAMOS, *de et al.*, 2019; CARVALHO *et al.*, 2013; GOMES *et al.*, 2020; SCHIMITBERGER *et al.*, 2018; ULIANA *et al.*, 2016).

Estudos farmacológicos obtidos a partir da folha de *S. terebinthifolius* relatam propriedades antialérgica, anti-inflamatória, antioxidante, antifúngica, anticâncer e inseticida (CARVALHO *et al.*, 2013; GILBERT E FAVORETO, 2011). Essas propriedades estão relacionadas à presença em sua composição de metabólitos secundários, como os compostos fenólicos, os quais estão associados ao poder antioxidante das plantas medicinais contra os radicais livres e agentes potencialmente nocivos. No Quadro 2.1 estão descritas algumas propriedades farmacológicas importantes da folha de aroeira relatadas na literatura.

As diversas propriedades farmacológicas listadas na Tabela 2 e o fato da aroeira ser uma espécie facilmente encontrada no Brasil sugerem que a padronização e avaliação de técnicas de processamento adequadas podem contribuir para ampliar sua utilização em diferentes segmentos industriais.

Quadro 2.1. Trabalhos em farmacologia que investigam propriedades biológicas da folha de *S. terebinthifolius*.

Uso	Substância	Referência
Atividade antimicrobiana	Óleo essencial	(EL-MASSRRY <i>et al.</i> , 2009; ULIANA <i>et al.</i> , 2016)
	Extrato etanólico	(EL-MASSRRY <i>et al.</i> , 2009; SILVA, da <i>et al.</i> , 2018; ULIANA <i>et al.</i> , 2016)
	Extrato diclorometano	(EL-MASSRRY <i>et al.</i> , 2009; SALVI JUNIOR, 2013)
	Extrato hidroalcolico	(MOURA-COSTA <i>et al.</i> , 2012)
	Extrato metanólico	(GOMES <i>et al.</i> , 2020)
Atividade antidiabética	Extrato metanólico	(SANTOS DA ROCHA, DOS <i>et al.</i> , 2019)
Atividade antioxidante	Óleo essencial	(EL-MASSRRY <i>et al.</i> , 2009; ULIANA <i>et al.</i> , 2016)
	Extrato etanólico	(EL-MASSRRY <i>et al.</i> , 2009; ULIANA <i>et al.</i> , 2016)
	Extrato diclorometano	(EL-MASSRRY <i>et al.</i> , 2009)
	Extrato metanólico	(SANTOS DA ROCHA, dos <i>et al.</i> , 2019; SILVA, da <i>et al.</i> , 2017b)
Atividade anti-inflamatória	Extrato hidroalcolico	(SILVA, da <i>et al.</i> , 2017b)
	Extrato salino	(ROSAS <i>et al.</i> , 2015)
Atividade inseticida	Extrato etanólico	(CAMAROTI <i>et al.</i> , 2018; PROCÓPIO <i>et al.</i> , 2015)
Atividade antitumoral	Extrato salino	(SANTANA <i>et al.</i> , 2012)
	Extrato etanólico	(BRITO MARQUES RAMOS, de <i>et al.</i> , 2019)

Fonte: Acervo pessoal.

2.2 SECAGEM CONVECTIVA DE PLANTAS AROMÁTICAS MEDICINAIS

O processo de secagem pode ser entendido como sendo a remoção de um líquido volátil de um corpo sólido por evaporação (KEEY, 1972). No caso de produtos agrícolas, como alimentos ou plantas medicinais, a redução da umidade do material provoca a inibição do desenvolvimento de microorganismos e da ação enzimática, aumentando assim a vida útil do produto.

A secagem de folhas pode ser realizada ao natural, simplesmente expondo-se o material às condições ambientes ou ao sol. A energia solar pode ser usada como fonte de aquecimento direto (o material fica diretamente exposto à radiação solar) ou indireto (a radiação solar é utilizada no aquecimento de uma corrente de ar que é posteriormente usada na secagem convectiva do material) (EL-SEBAILI & SHALABY, 2012). O método de secagem ao natural, não é aconselhado por ser um processo lento de remoção de umidade, que demanda extensa área de secagem e depende das condições climáticas locais. Além disso, a exposição do material ao ambiente pode facilitar a contaminação do produto por micro-organismos, insetos e impurezas (ERBAY E ICIER, 2010a; SOYSAL E ÖZTEKIN, 1999).

A secagem térmica, por sua vez, pode ser efetuada utilizando uma variedade de configurações e equipamentos, possibilitando um maior controle sobre o tempo e condições do processo (KUDRA, 2012), resultando em produtos uniformes e com certo nível de padronização, portanto de melhor qualidade (BABU *et al.*, 2018). Os métodos de secagem são muito diversificados e devem ser escolhidos de acordo com as necessidades de cada processo. Existem muitas configurações de secadores possíveis para promover o contato entre as fases e uma grande variedade de secadores é utilizada na secagem de ervas aromáticas e medicinais (CHEN & MUJUMDAR, 2015).

A secagem convectiva com ar aquecido é um método amplamente utilizado para a secagem de folhas (BABU *et al.*, 2018; ERBAY E ICIER, 2010a). Neste método, o material é exposto a uma corrente de ar aquecido que fornece a energia necessária para a remoção de água. No contato com o ar aquecido e com baixa umidade relativa, primeiramente é removida por evaporação a umidade eventualmente presente na superfície da folha. Depois que toda a umidade superficial foi retirada, a umidade contida no interior da mesma é transportada para a superfície, a partir da qual evapora para a corrente.

Entre os equipamentos utilizados para a secagem de folhas baseados em métodos convectivos incluem-se estufas e secadores de bandeja, leitos fluidizados e vibrofluidizados, secadores rotativos e secadores de esteira. Tais equipamentos oferecem configurações flexíveis e versáteis e podem processar desde pequenos volumes até grandes quantidades de material. A escolha do secador mais adequado para determinada espécie deve levar em conta as características morfológicas da folha e os atributos de qualidade a serem preservados (BABU *et al.*, 2018; CANABARRO *et al.*, 2019; LIMA-CORRÊA *et al.*, 2017). Uma escolha inadequada de método e condições de secagem pode comprometer o material promovendo alterações indesejáveis na cor, sabor, textura, aroma, formato, e também contribuir para a

degradação de compostos bioativos que se deseja preservar no produto seco. Observa-se que atributos como cor, aroma e aparência têm um papel importante na aceitação do produto pelo consumidor (BARITAUX et al., 1992).

A secagem de plantas aromáticas e medicinais tem sido investigada por diversos autores, com o foco principal de avaliar o efeito das condições de secagem na preservação da cor e dos constituintes bioativos. Uma extensa revisão sobre trabalhos recentes em secagem de folhas foi apresentada por Babu et al. (2018). Nesta revisão os autores apresentaram uma relação com cerca de 80 publicações sobre o tema, envolvendo uma ampla variedade de espécies e de secadores.

No Centro de Secagem do DEQ/UFSCar a secagem de folhas aromáticas e medicinais é investigada desde 2013, tendo sido avaliado o uso de diferentes equipamentos para a secagem de folhas. Uma breve revisão desses trabalhos será apresentada no próximo tópico.

2.2.1 Secagem de folhas no Centro de Secagem

Tradicionalmente no Centro de Secagem, a análise dos processos de secagem começa com uma caracterização detalhada do material, seguida de uma avaliação da cinética de secagem em estufa antes da escolha de um secador específico para um dado material (FERREIRA, 2019). A caracterização físico-química envolve a quantificação de parâmetros como tamanho, área superficial, esfericidade, massa específica real e aparente, e densidade bulk das folhas.

Ao avaliar a cinética de secagem de folhas de manjeriço em camada fina sob diferentes temperaturas, Lima (2013) observou uma variabilidade significativa em ensaios conduzidos em condições de operação idênticas. Esse comportamento foi atribuído às dificuldades na preparação de amostras iguais, considerando a variabilidade inerente das características morfológicas e de empacotamento das folhas. Mesmo assim foi possível constatar um forte aumento das taxas de secagem com o aumento da temperatura e que a secagem é limitada por mecanismos internos de transporte de massa. Ao avaliar a secagem em camada espessa, Lima observou a formação de aglomerados e canalização de escoamento de ar, que impediam uma e secagem uniforme do material.

Lima-Corrêa *et al.* (2017) avaliaram a secagem de folhas de manjeriço (*Ocimum basilicum*) em um secador de leito vibrofluidizado sob as temperaturas de 30 a 60°C. Os resultados mostraram que o uso da vibração favoreceu o contato uniforme entre o ar de secagem

e as folhas, possibilitando a obtenção de um produto homogêneo em termos de umidade. Além disso, os constituintes voláteis de óleo essencial de manjeriço foram bem preservados e foram pouco afetados pela temperatura do ar de secagem. Também não foi observado um efeito significativo da temperatura na alteração dos parâmetros de cor da folha, mas a deterioração da cor foi ligeiramente menor para a secagem com ar a 30°C. O escurecimento das folhas e a perda da tonalidade verde usualmente observado na secagem convectiva de folhas é atribuído à degradação dos pigmentos de clorofila causadas por reações enzimáticas e não enzimáticas (ROCHA et al., 2012).

Costa *et al.* (2014) investigaram a secagem de folhas de hortelã (*Menta x villosa* H.) em um secador convectivo com escoamento horizontal paralelo à amostra. Os ensaios foram realizados variando-se a temperatura do ar no intervalo de 36 a 64°C, a velocidade do ar entre 1,0 a 2,0 m/s, com massas das amostras de 18 a 42 g, respectivamente. Os resultados evidenciaram a influência significativa da temperatura do ar e da espessura das amostras na cinética de secagem, enquanto a velocidade do ar teve pouca influência no processo.

Freitas (2015) avaliou a secagem de folhas de eucalipto (*Corymbia citriodora*) em estufa de convecção forçada e também em um protótipo de secador rotativo modificado. Na secagem em estufa com as folhas dispostas distribuídas em uma camada de 4 cm de espessura e ar escoando sobre a superfície, foram constatadas diferenças de umidade superiores a 30% entre as folhas da camada superior e da base após 2 h de secagem, evidenciando a necessidade de misturar a amostra de forma intermitente quando a secagem é feita em leitos fixos. A secagem em tambor rotativo modificado teve como objetivo promover a melhoria do contato entre as fases sólida e gasosa. As secagens foram realizadas utilizando diferentes cargas de folhas de eucalipto e variando-se a velocidade e temperatura do ar de secagem. A configuração e o desenvolvimento deste secador (que foi utilizado no presente trabalho) serão discutidos com mais detalhes no item 2.2.2. Os resultados obtidos por Freitas (2015) indicaram que o tambor rotativo proporcionou uma secagem mais uniforme das folhas em comparação à estufa e que a cor e concentração de citronelal no óleo obtido a partir das folhas secas a 70 °C foi similar ao obtido no óleo extraído das folhas in-natura. Foi observado também um aumento significativo do volume das folhas durante a secagem devido ao enrijecimento associado à remoção de umidade.

Canabarro (2019) analisou a secagem de folhas de pitanga (*Eugenia uniflora* L.) e de oliveira (*Olea europaea* L.) em secador de esteira usando uma abordagem teórico-experimental. As folhas foram secas utilizando três combinações de temperatura do ar e tempos de residência,

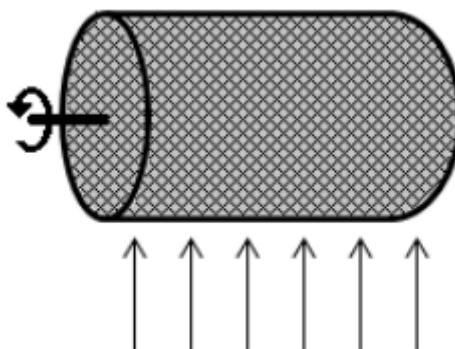
visando avaliar o efeito das condições do processo na composição de extratos supercríticos, atividade antioxidante, e teor de fenólicos totais. A secagem em esteira possibilitou a obtenção de folhas com umidade dentro da faixa recomendada para a extração supercrítica (de 7 a 18% em base úmida). No caso das folhas de pitangueira, a condição que proporcionou maior rendimento de extração, teor de fenólicos e atividade antioxidante foi a secagem realizada a 60°C e 60 minutos. Para as folhas de oliveira, a melhor condição para o rendimento da extração foi obtida a 50°C e 180 minutos, enquanto a maior concentração de compostos bioativos (teor de fenólicos e atividade antioxidante) foi observada na secagem a 60°C e 120 minutos. Um modelo a duas fases foi implementado para a previsão da umidade das folhas na saída da esteira e da variação de temperatura das folhas ao longo do comprimento da esteira. O modelo, apesar de simplificado, mostrou-se adequado para a previsão dos parâmetros desejados.

No próximo tópico será apresentado em maiores detalhes o secador rotativo de parede perfurada, que foi utilizado para a secagem das folhas de aroeira no presente trabalho.

2.2.2 Secador de tambor rotativo com parede perfurada

Como uma alternativa aos problemas de falta de homogeneidade do produto final que foram relatados por Lima (2013) na secagem de folhas de manjeriço em leito fixo, um novo secador foi proposto e desenvolvido no Centro de Secagem do DEQ/UFSCar para a secagem de folhas. O secador de tambor rotativo com parede perfurada foi inspirado em um secador de tambor rotativo convencional, sendo que as principais modificações introduzidas são o escoamento do ar através de paredes perfuradas na direção perpendicular ao eixo de rotação do tambor, conforme ilustrado na Figura 2.2, bem como a ausência de suspensores internos. As alterações foram propostas visando garantir uma boa mistura do material e promover o contato efetivo e uniforme entre a fase particulada e o ar de secagem, evitando a formação de gradientes de umidade.

Figura 2.2. Configuração do escoamento de ar no secador de tambor rotativo com parede perfurada.



Fonte: ROSANOVA, 2015.

Um protótipo inicial do secador foi testado por Freitas (2015), como mencionado no tópico anterior. Os testes indicaram que o cesto rotativo proporcionava uma secagem uniforme se comparada à secagem em leito fixo, com pequena variação entre as umidades de amostras coletadas em diferentes posições. Foi observado também que a secagem favorecia a preservação da cor, evidenciando que a configuração testada era promissora para a secagem de folhas e estimulando a continuidade das pesquisas.

Assim, Rosanova (2017) trabalhou no desenvolvimento e aperfeiçoamento do secador rotativo com parede perfurada. O tambor utilizado possui 26 cm de comprimento e 14,5 cm de diâmetro ($L=1,8D$) com parede de tela metálica rígida e perfurada no qual é inserido o material. A parede é formada por duas telas, uma externa rígida com área aberta de 30% e uma tela interna flexível, com 50% de área aberta, o que permite o escoamento da vazão de ar através do tambor com a mínimo interferência possível. Uma avaliação qualitativa da distribuição do ar no interior do tambor mostrou escoamento uniforme.

As principais variáveis de operação que podem ser manipuladas são a vazão e temperatura do ar de secagem, a carga de material e a velocidade de rotação do tambor.

Como parte das etapas de desenvolvimento, o desempenho do secador foi avaliado para a secagem de duas espécies vegetais com características físicas e morfológicas bem diferentes, os ramos de hortelã (*Mentha villosa* H.) e as folhas de oliveira (*Olea europaea* L.). Para os materiais testados, a temperatura do ar de secagem e a carga do material foram os parâmetros de maior influência no tempo de secagem. O tempo necessário para a completa mistura do material foi avaliado usando uma técnica baseada no uso de traçadores, tendo sido constatado que na pior condição (operação com ramos de hortelã *in natura*), o material estava completamente misturado após 6 rotações do tambor, ou 3 minutos de secagem.

Na faixa de temperaturas entre 40 e 60 °C, com vazão do ar de secagem de $1,187 \pm 0,003$ m³/s e velocidade de rotação do tambor fixada em 2 rpm, o tambor rotativo com parede perfurada proporcionou a secagem uniforme de 500 e 750g de ramos de hortelã-comum *in natura* (que são compostos por duas frações, as folhas e as hastes). As umidades finais variaram entre 0,08 e 0,29 g de água/g de sólido seco para as folhas, e entre 0,1 e 2,9 g de água/g de sólido seco para as hastes, valores considerados adequados para o armazenamento. Após 15 h de secagem, o produto final apresentou aparência homogênea, com umidade e cor uniformes. A secagem de 100g folhas de oliveira, em temperaturas de 40 e 60 °C, durante 14 e 3,7 h, respectivamente, também proporcionou um produto seco uniforme e com umidade adequada para conservação (que variou entre 0,04 e 0,09 g de água/g de sólido seco para as diferentes condições avaliadas).

Os resultados evidenciaram que o tambor rotativo com parede perfurada é uma opção atrativa para a secagem de plantas, pois proporciona a secagem em condições uniformes de diferentes cargas do material. Além disso, é um equipamento de fácil construção e ampliação de escala, e mostrou-se versátil para operar com diferentes espécies de plantas medicinais e aromáticas.

Pelos motivos expostos, o tambor rotativo foi o secador escolhido para a secagem de folhas de aroeira no presente trabalho.

2.2.3 Secagem de folhas de aroeira

Conforme mencionado no item 2.1.1, foram encontrados na literatura diversos trabalhos que investigaram a folha de aroeira como fonte natural de compostos bioativos. O foco destes trabalhos, em sua maioria, foi a quantificação dos compostos fenólicos e a atividade antioxidante, bem como a caracterização fitoquímica das folhas (BRITO MARQUES RAMOS, *et al.*, 2019; CAMAROTI *et al.*, 2018; EL-MASSRY *et al.*, 2009; GOMES *et al.*, 2020; MOURA-COSTA *et al.*, 2012; PROCÓPIO *et al.*, 2015; SALVI JUNIOR, 2013; SANTOS DA ROCHA, *et al.*, 2019; SILVA, *et al.*, 2018, 2017b; ULIANA *et al.*, 2016). Porém, embora os extratos tenham sido obtidos a partir folhas secas, não foram avaliados os efeitos das condições de secagem na preservação destes constituintes.

Em dois estudos foi avaliada a cinética de secagem da folha de aroeira sob diferentes temperaturas do ar, cujas principais análises e conclusões estão sintetizadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Trabalhos que avaliaram a secagem da folha de aroeira.

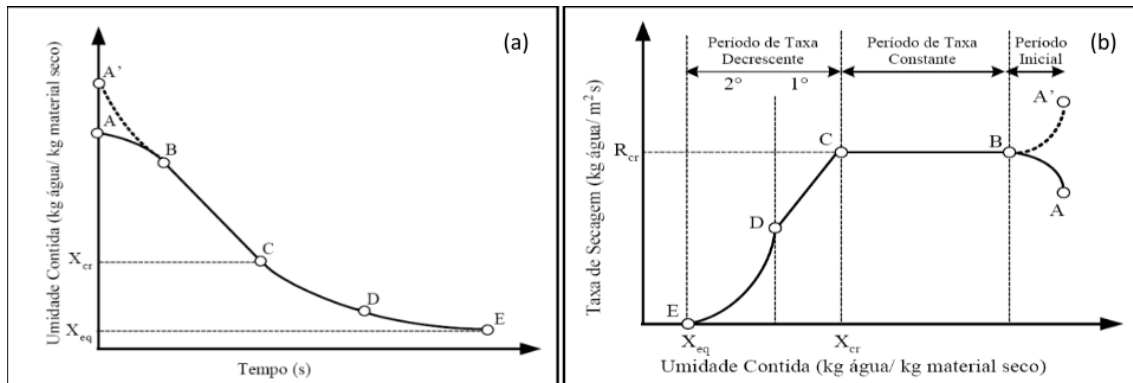
Secador	Condições	Principais análises e conclusões	Referência
Estufa com renovação de ar	Tar = 40, 50, 60 e 70°C	- Efeito da temperatura no processo de secagem; - As equações de Henderson e Pabis e Midilli forneceram o melhor ajuste; - Caracterização físico-química	(GONELI <i>et al.</i> , 2014)
Leito fixo em camada fina	Tar = 35, 40 e 45°C; mar = 0,731 kg/m ² .s; Hora da coleta: 08h, 12h e 17h	- Efeito da temperatura no processo de secagem; - A equação de Lewis forneceu o melhor ajuste ; Caracterização físico-química	(BERBERT-MOLINA E SOARES, 2019)

Observa-se que os autores avaliaram o efeito da temperatura do ar na cinética de secagem da folha de aroeira em estufa e em leito fixo de camada fina, além de ajustar diferentes equações empíricas e semi-empíricas aos dados de cinética de secagem. Porém, nesses estudos não foram avaliados os compostos bioativos ou o efeito do processo de secagem nos mesmos. Logo, na literatura consultada, constata-se que há uma lacuna de trabalhos sobre a influência das condições de secagem na conservação dos compostos bioativos presentes na folha de aroeira. Além disso, as configurações de avaliadas são baseadas em secadores de bandeja e leito fixo, que nem sempre são as mais indicadas para o processamento de maiores volumes de material.

2.3 CURVAS DE CINÉTICA DE SECAGEM

A obtenção de dados de cinética de secagem é usualmente efetuada utilizando amostras em experimentos conduzidos em leitos fixos e camada delgada de material, na qual os gradientes de temperatura e umidade podem ser considerados pouco significativos (ERBAY E ICIER, 2010a). A adoção da hipótese de camada fina sob condições controladas permite a obtenção da cinética de secagem de materiais submetidos à diferentes condições de secagem. Além disso, a determinação da cinética de secagem é indispensável na predição das equações de taxa de secagem e, é frequentemente usada para descrever os mecanismos macro e microscópicos de transferência simultânea de calor e massa, durante o processo de desidratação (GIRI; PRASAD, 2007). A curva de cinética de secagem de um material, apresenta períodos distintos, os quais são mostrados na Figura 2.3.

Figura 2.3. Curvas de (a) variação de umidade em base seca em função do tempo (s) e (b) taxa de secagem do material em função da umidade em base seca (X)



Fonte: FOUST *et al.*, 1982.

O trecho AB ou A'B da curva representa o início da secagem no qual a amostra entra em contato com o meio secante, ajustando a temperatura do sólido até alcançar o equilíbrio térmico com o ar de secagem. O trecho AB caracteriza a condição em que o sólido se encontra a uma temperatura inicial inferior à do fluido, enquanto o trecho A'B representa uma condição em que o sólido está a uma temperatura inicial superior à do fluido (FOUST *et al.*, 1982).

O trecho BC corresponde ao período de secagem à taxa constante, no qual toda a superfície exposta do sólido está saturada de água, levando a uma secagem totalmente controlada pelas taxas de transferência de calor e massa na camada limite. Ao longo desse período, a temperatura superficial atinge a temperatura de bulbo úmido, a partir da qual o líquido retirado da superfície é repostado pelo líquido do interior do sólido. O final desse período acontece quando é atingido o ponto C, chamado de ponto de umidade crítica (X_{cr}), no qual a umidade do sólido é mínima para suprir, completamente, a totalidade da superfície (FOUST *et al.*, 1982).

Por fim, é observado o trecho CE, em que a migração interna de umidade é o fator limitante do processo. O trecho CD e DE são denominados de primeiro e segundo período de taxa decrescente, respectivamente. No trecho CD, a superfície sólida fica gradativamente menos rica em líquido, uma vez que, a velocidade difusional da umidade no interior da fase sólida é menor do que a velocidade de transferência de massa da superfície para a fase gasosa. No ponto D não há, na superfície, qualquer área significativamente saturada com umidade. O vapor retido no interior do sólido difunde-se para a superfície e é transferido para as correntes gasosas (FOUST *et al.*, 1982).

No trecho DE, observa-se que toda a evaporação ocorre a partir do interior do sólido. No final do período de taxa decrescente, o sólido entra em equilíbrio com o ambiente (X_{eq}) e a taxa de secagem passa a ser nula. A umidade de equilíbrio é a umidade correspondente ao equilíbrio entre as pressões de vapor da água no material e no ambiente, e que representa a umidade final alcançada por um material em um determinado conjunto de condições (FOUST *et al.*, 1982).

A cinética de secagem pode ser descrita por modelos matemáticos baseados em equações de conservação de massa ou em ajustes de equações empíricas e semi-empíricas. Os modelos empíricos relacionam a umidade média e o tempo de secagem no período de taxa decrescente e os parâmetros ajustados não possuem significado físico associados. Portanto, descrevem a curva de secagem para as condições do experimento e são restritas às condições em que foram obtidas, não sendo capazes de descrever de forma precisa os mecanismos físicos que ocorrem durante a secagem (KEEY, 1972).

A Tabela 2.2 mostra as equações semi-empíricas mais utilizadas na literatura para descrever a cinética de secagem de folhas (BABU *et al.*, 2018).

Tabela 2.2. Equações semi-empíricas para a representação da cinética de secagem.

Autor	Equação	
Lewis (LEWIS, 1921)	$MR = \exp(-kt)$	(2.1)
Page (PAGE, 1949)	$MR = \exp(-kt^n)$	(2.2)
Page Modificada (OVERHULTS et al., 1973)	$MR = \exp(-(kt)^n)$	(2.3)
Henderson e Pabis (HENDERSON; PABIS, 1961)	$MR = a \exp(-kt)$	(2.4)
Logaritmo (CHANDRA; SINGH, 1995)	$MR = a \exp(-kt) + c$	(2.5)
Midilli et al. (MIDILLI et al., 2002)	$MR = a \exp(-kt^n) + bt$	(2.6)

Nas equações (2.1) a (2.6) o MR é o adimensional de umidade; t é o tempo (s); k (s^{-1}), a, b, c, n são os parâmetros ajustados experimentalmente.

A Equação (2.1) foi proposta por Lewis (1921) a partir de uma analogia com a lei de resfriamento de Newton usada para descrever a transferência de calor por convecção. As Equações (2.2) e (2.3) foram propostas a partir de modificações da equação de Lewis. Já a Equação (2.4) foi desenvolvida a partir de uma aproximação simplificada da equação obtida pela solução do modelo difusivo da segunda lei de Fick e as demais equações são variações desta equação (Erbay e Icier, 2010a).

A abordagem baseada nas equações de conservação baseia-se na aplicação da equação de conservação de massa para uma geometria que pode ser aproximada como uma placa infinita. É assumido que a camada de folhas se comporta como um meio homogêneo e define-se uma difusividade efetiva para considerar os diversos mecanismos combinados de transferência de massa presentes na secagem de folhas, materiais biológicos e meios porosos em geral (PERAZZINI, 2014).

A solução analítica que descreve a variação de umidade média do meio em função do tempo é obtida assumindo condições isotérmicas e difusividade efetiva constante, e como condições inicial e de contorno, considera-se umidade inicial constante e uniformemente distribuída, equilíbrio termodinâmico na interface e simetria no plano central (KAYA & AYDIN, 2009; ERBAY & ICIER, 2010). A solução é descrita pela equação:

$$\frac{\bar{M} - M_e}{M_i - M_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[- \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \pi^2 \frac{D_{ef}}{L^2} t \right] \quad (2.7)$$

A difusividade efetiva é um parâmetro ajustado a partir de dados de umidade média em função do tempo obtidos em ensaios de secagem em camada-delgada.

Alguns trabalhos que avaliaram a cinética de secagem de folhas de aroeira são descritos a seguir.

Goneli *et al.* (2014) utilizaram uma estufa com renovação de ar para a secagem de folhas de aroeira (*S. terebinthifolius*) para avaliar a cinética de secagem, bem como ajustar diferentes modelos e equações matemáticas aos valores experimentais de razão de umidade. Os experimentos foram realizados nas temperaturas de 40, 50, 60 e 70°C, com umidade inicial da folha de 65% até atingir 10%. Os resultados experimentais mostraram que a secagem ocorreu no período com taxa decrescente, e que a taxa de secagem aumentava com a elevação da temperatura. As equações de Henderson e Pabis modificada e de Midilli foram as que melhor representaram a cinética de secagem das folhas.

Berbert-Molina e Soares (2019) avaliaram a cinética de secagem de folhas de aroeira (*S. terebinthifolius*) em secador de leito fixo e camada fina. Os ensaios foram realizados nas temperaturas de 35, 40 e 45°C, com fluxo mássico de ar de 0,731 kg/m²s e com folhas coletadas às 08h, 12h e 17h. Os resultados mostraram que a temperatura teve um efeito pronunciado na transferência de massa e a taxa diminuiu continuamente durante a secagem. O horário de coleta das folhas não influenciou a cinética de secagem. Além disso, a equação de Lewis apresentou melhor ajuste às cinéticas de secagem em comparação ao modelo teórico baseado na segunda lei de Fick da difusão.

2.4 COMPOSTOS BIOATIVOS

Os compostos bioativos são amplamente encontrados em fontes naturais, como plantas, frutas, vegetais e grãos. Esses compostos são substâncias químicas com propósitos terapêuticos que auxiliam nas atividades fisiológicas e bioquímicas no corpo humano e desempenham um papel fundamental na prevenção de doenças relacionadas ao estresse oxidativo (OLIVEIRA, *et al.*, 2020).

No caso das plantas, muitos compostos bioativos são sintetizadas nas atividades metabólicas secundárias e têm funções específicas, tais como defesa (contra herbívoros, microorganismos, vírus e plantas competidoras), sinalização (atração de agentes polinizadores ou dispersores de sementes), proteção contra a radiação ultravioleta (UV) ou contra oxidantes (MARTINEZ-VALVERDE; PERIAGO; ROS, 2000). Os metabólitos secundários possuem estruturas químicas complexas e podem apresentar uma ampla variedade de ações farmacológicas, com atividades antioxidantes, antiinflamatórias, antifúngicas, e antimicrobianas, entre outros.

São classificados como compostos antioxidantes as substâncias, naturais ou sintéticas, capazes de retardar significativamente ou inibir a oxidação de um substrato mesmo que esteja presente em concentração inferior ao mesmo (FRANKEL E MEYER, 2000). As propriedades antioxidantes estão relacionadas à capacidade de neutralizar a ação dos radicais livres de forma a inibir ou reduzir lesões causadas ao corpo humano. Dessa forma, o consumo destas substâncias pode fortalecer o sistema imunológico, além de reduzir os riscos de doenças (ALAM, BRISTI E RAFIQUZZAMAN, 2013; KARLA SANTANA ANDRADE *et al.*, 2021). A busca por compostos com propriedades funcionais disponíveis em fontes naturais tem aumentado, uma vez que além de conferir valor nutricional, o uso de extratos naturais com

propriedades antioxidantes é uma alternativa para reduzir ou substituir a adição de conservantes sintéticos (OLIVEIRA *et al.*, 2020).

Uma classe relevante de metabólitos secundários extraídos das plantas com propriedades antioxidantes são os compostos fenólicos (MICKYMARAY, 2019). Os fenólicos são quimicamente caracterizados pela presença de um ou mais anéis aromáticos ligados a um ou mais grupos hidroxilas (-OH), ocorrendo também como derivados funcionais, como ésteres e ésteres metílicos. Sua atividade antioxidante está relacionada à capacidade de doar átomos de hidrogênio ou elétrons (BALASUNDRAM, SUNDRAM E SAMMAN, 2006). Eles podem variar desde moléculas simples, como os ácidos fenólicos, a compostos altamente polarizados, como os taninos, os quais são encontrados em quase todos os vegetais. Existe uma ampla variedade de compostos fenólicos, que podem ser classificados de acordo com o número de átomos de carbono e sua estrutura. Dentre as classes principais, é possível citar os fenóis simples, ácidos fenólicos, flavonoides, taninos e estilbenos (ALARA, ABDURAHMAN E UKAEGBU, 2021; BALASUNDRAM, SUNDRAM E SAMMAN, 2006). Além dos compostos fenólicos, outros antioxidantes naturais sintetizados pelas plantas incluem os carotenoides, o ácido ascórbico e os tocoferóis.

Nas folhas de aroeira, as principais classes de compostos fenólicos presentes são os ácidos fenólicos e os flavonoides (EL-MASSRRY *et al.*, 2009; GOMES *et al.*, 2020; SANTANA *et al.*, 2012; SANTOS DA ROCHA, dos *et al.*, 2019; SILVA, da *et al.*, 2017b). Na classe dos ácidos fenólicos (ou compostos não-flavonoides) estão os derivados dos ácidos hidroxibenzóico e hidroxicinâmico. Os principais compostos derivados dos ácidos hidroxibenzóico são o ácido salicílico, gálico, elágico, protocatéico e vanílico. Quanto aos derivados dos ácidos hidroxicinâmicos, destacam-se os ácidos cafeico, cumárico e felúrico. Já os flavonoides constituem o maior grupo de fenólicos vegetais e compreendem os flavonóis, flavonas, flavononas, cataquinas, antocioninas, isoflavonas e chalconas. São caracterizados pela presença de dois anéis aromáticos benzênicos ligados por uma cadeia com três átomos de carbono (ALARA, ABDURAHMAN E UKAEGBU, 2021; BALASUNDRAM, SUNDRAM E SAMMAN, 2006).

A determinação da atividade antioxidante e do teor de compostos fenólicos de extratos obtidos a partir de plantas são efetuadas rotineiramente utilizando respectivamente os métodos DPPH e o ensaio de Folin-Ciocalteu.

O método denominado DPPH baseia-se na medição da atividade de eliminação de radicais de um composto contra radicais livres, no caso, o radical 2,20-difenil-1-picril-hidrazil

(DPPH) (DAWIDOWICZ et al., 2013). A concentração de antioxidante necessária para reduzir em 50% a concentração de DPPH é denominado IC₅₀, um índice usado para comparação da atividade antioxidante de diferentes compostos. O cálculo do IC₅₀ requer a determinação da cinética da reação entre o reagente DPPH e diferentes concentrações de antioxidantes.

O ensaio baseado no reagente Folin-Ciocalteu é um método colorimétrico padronizado considerado simples, reprodutível e confiável para a quantificação de fenóis em uma amostra e permite correlacionar o teor de fenólicos e a capacidade antioxidante de produtos naturais (Singleton, 1999). O complexo metálico formado pela reação de tungstênio e molibdênio com os compostos fenólicos é monitorada no comprimento de onda $\lambda=725$ nm, após reação conduzida em meio de pH básico (Margraf, 2015). Os resultados são expressos em termos de mg equivalentes de ácido gálico, permitindo a comparação de valores obtidos em diferentes amostras.

El-Massry *et al.* (2009) realizaram um estudo sobre a atividade antioxidante e quantificaram os compostos fenólicos totais em extratos etanólicos e em diclorometano obtidos a partir de folhas de aroeira in natura, utilizando respectivamente os métodos de DPPH e de Folin-Ciocalteu. Os resultados mostraram que o extrato etanólico das folhas apresentou maior atividade antioxidante dentre os extratos utilizados e maior quantidade de compostos fenólicos. Nos extratos etanólicos foram identificados o ácido cafeico, ácido síngico, ácido cumarico, ácido elágico, ácido gálico e catequina.

Uliana *et al.* (2016) avaliaram a a atividade antioxidante e o teor de compostos fenólicos em extratos etanólicos de folhas de aroeira. Os extratos foram obtidos a partir de folhas secas em estufa com circulação forçada de ar a 50°C por 48 horas e os procedimentos de extração basearam-se na maceração e extração assistida por ultrassom. Os resultados evidenciaram forte atividade antioxidante do extrato preparado por maceração, com IC₅₀ igual a 15,43 µg/mL e AAI (Antioxidant Activity Index) igual $2,92 \pm 0,14$, o que é categorizado como uma forte ação antioxidante. O extrato obtido por maceração apresentou maior quantidade de compostos fenólicos $221,63 \pm 2,58$ mgGAE/g, tendo sido identificados em sua composição o ácido ferúlico, quercetina, ácido cafeico e ácido gálico.

Silva *et al.* (2017a), também utilizando o método do percentual de inibição do radical DPPH avaliaram a atividade antioxidante nos extratos metanólicos de folhas de aroeira. As folhas foram secas e extraídas por maceração, filtradas, concentradas sob pressão reduzida e

liofilizadas. Os resultados mostraram potente atividade antioxidante com valores de $12,32 \pm 1,50 \mu\text{g/mL}$ para o IC_{50} .

Na literatura consultada não foram encontrados trabalhos relatando a influência das condições de secagem em extratos obtidos a partir das folhas secas.

2.5 DEGRADAÇÃO DE COR

A preservação da cor, aroma e aparência das folhas secas são indicativo de boa qualidade do processo de secagem e influenciam na aceitação do produto pelo consumidor (BARITAUX et al., 1992). A alteração da cor verde das folhas durante a secagem é provocada pela degradação de pigmentos, tais como clorofila e antocianinas, que envolvem reações químicas enzimáticas e não enzimáticas de mecanismos complexos ainda não totalmente compreendidos (ROCHA et al., 2012). Segundo Thankaew et al. (2020), o colapso das estruturas celulares devido ao aquecimento também pode contribuir para a liberação de moléculas de clorofila do complexo protéico, resultando na transformação de clorofilas em outras substâncias que provocam o escurecimento.

Em um estudo visando investigar os mecanismos de degradação de cor de ervas aromáticas após a secagem, Lafeuille et al. (2014) propuseram uma escala com níveis variando de (1) a (4), sendo que (1) indica mais de 90% de preservação dos pigmentos verdes e (4) indica menos de 35% de preservação desses pigmentos. Nessa escala, a secagem convectiva foi categorizada como sendo um processo de grau (2), com impacto moderado sobre a cor e preservação dos pigmentos verdes entre 65-90%.

A quantificação das alterações de cor pode ser efetuada por métodos espectrofotométricos, que se baseiam na utilização de escalas cromáticas definidas com base em parâmetros quantitativos. Um dos mais utilizados é o sistema CIELAB, baseado nos parâmetros, a^* , b^* e L^* , sendo que a^* indica a variação da cor verde ($-a^*$) ao vermelho ($+a^*$), b^* indica a variação da cor azul ($-b^*$) ao amarelo ($+b^*$), e o parâmetro L^* indica a luminosidade ($L=0$ representa a cor preta, e $L=100$ representa a cor branca). A variação total de cor, ΔE^* é calculada pela equação:

$$\Delta E^* = \sqrt{(L_{inicial}^* - L_{final}^*)^2 + (a_{inicial}^* - a_{final}^*)^2 + (b_{inicial}^* - b_{final}^*)^2} \quad (2.7)$$

Além da variação total da cor, a razão a^*/b^* é utilizada como critério para avaliação da deterioração da cor de plantas (ARSLAN *et al.*, 2010; RAHIMAMALEK & GOLI, 2013).

Muitos autores investigaram os efeitos da secagem e de pré-tratamentos na deterioração da cor das folhas. Rocha et al (1993) avaliaram a influência de pré-tratamentos (branqueamento e aplicação de surfactantes), bem como da temperatura e velocidade do ar de secagem na alteração da cor de folhas de manjerição. Os autores constataram que a degradação aumenta com o aumento da temperatura, sendo que ambos os pré-tratamentos e o aumento da velocidade do ar tiveram efeito benéfico para a preservação da cor. Therdthai e Zhou (2009) compararam a degradação de cor de folhas de menta secas por micro-ondas e com ar aquecido a 60 e 70 °C, e observaram que a cor verde foi melhor preservada na secagem em micro-ondas. Tarhan et al. (2010) observaram um escurecimento significativo da cor de folhas de menta secas com ar aquecido em tambor rotativo, com diminuição do parâmetro L^* e aumento dos parâmetros a^* e b^* , associados respectivamente e aumento da tonalidade amarela. Foram processados 15 kg de folhas picadas com aquecimento intermitente e segundo os autores, o elevado tempo de secagem e os danos mecânicos causados às folhas pelo corte e mistura do material no interior do tambor foram os principais responsáveis pela deterioração da cor.

2.6 PLANEJAMENTOS EXPERIMENTAIS E OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS

A crescente necessidade de otimização de produtos e processos, minimizando custos e tempos, maximizando rendimento, produtividade e qualidade de produtos, dentre outros objetivos, tem levado profissionais de diferentes formações a buscarem técnicas sistemáticas de planejamento de experimentos. Essa metodologia é uma ferramenta baseada em fundamentos estatísticos que permite, por exemplo, avaliar os efeitos de variáveis independentes sobre a resposta desejadas, auxiliar no desenvolvimento da formulação de produtos dentre das especificações desejadas, além de conhecer as condições otimizadas de um processo (RODRIGUES E IEMMA, 2009).

Para realizar um planejamento fatorial de experimentos, algumas etapas são recomendadas, tais como: definir as variáveis independentes e dependentes do processo e os níveis de estudo de cada uma delas; escolher o planejamento adequado; determinar os efeitos das variáveis independentes e suas interações sobre as variáveis respostas do processo; ajustar os modelos empíricos aos dados experimentais; validar estatisticamente os ajustes utilizando a Análise de Variância (ANOVA); construir as superfícies de respostas e curvas de contorno para

os modelos validados estatisticamente; determinar as condições ótimas do processo pela superfície de resposta e curva de contorno (RODRIGUES E IEMMA, 2009).

A escolha do planejamento adequado é função direta do número de variáveis independentes envolvidas no processo. Quando se pretende trabalhar com um número grande de variáveis, recomenda-se realizar inicialmente um planejamento fatorial fracionário, para obter os efeitos principais sobre as interações de primeira ordem, e assim, indicar quais são as variáveis que devem ser incluídas nos delineamentos seguintes. Em seguida, realizar o delineamento compostos central rotacional (DCCR), muito utilizado para construir as superfícies de resposta, uma vez que, permite explorar um grande espaço amostral a partir de um número pequeno de ensaios, além de melhorar a estimativa dos efeitos quadráticos (RODRIGUES E IEMMA, 2009).

A metodologia da superfície de resposta (MSR) é um procedimento estatístico frequentemente utilizado para explorar e construir modelos matemáticos. Ele se baseia no uso de dados quantitativos de um planejamento experimental apropriado, geralmente um delineamento composto central rotacional, para determinar e resolver simultaneamente problemas multivariados. Essa metodologia desenvolve um modelo matemático que descreve os efeitos, sendo eles lineares e quadráticos e as interações das variáveis independentes nas variáveis respostas do processo. Além disso, é utilizada com o objetivo de encontrar condições ótimas ou melhorar as condições ótimas já utilizadas, apontar problemas ou pontos fracos no processo, melhorar a robustez de produto ou processo em relação a influências externas ou não controláveis (ERBAY E ICIER, 2009; KARIMI *et al.*, 2012; SOLTANI *et al.*, 2021).

A função desejabilidade, por sua vez, é um dos métodos utilizados para otimizar experimentos multivariáveis (KARIMI *et al.*, 2012). Este método é utilizado para encontrar condições que fornecem a resposta mais desejada dentro dos limites escolhidos para a combinação de múltiplas respostas. Para utilizar a função desejabilidade é necessário estimar a relação das respostas em função dos fatores estudados, por isso esse é um método utilizado a partir da aplicação da metodologia RMS (ERBAY E ICIER, 2009; KARIMI *et al.*, 2012; NIST/SEMATECH; SOLTANI *et al.*, 2021).

Na literatura, diversos autores aplicaram a metodologia de superfície de resposta (MSR) em estudos sobre a secagem de folhas e utilizaram a função desejabilidade para otimização das condições de operação.

Erbay e Icier (2009) utilizaram a MSR para analisar a secagem convectiva de folhas de oliveira (*Olea europaea* L.) em um secador de bandejas. Os experimentos de secagem foram realizados utilizando temperaturas na faixa de 40 a 60°C, velocidades do ar de secagem de 0,5 a 1,5 m/s e tempos de secagem de 240 a 480 min. Os autores utilizaram como critérios as menores perdas de compostos fenólicos totais e atividade antioxidante e maior eficiência exergética para umidade final abaixo de 6%. As condições ótimas encontradas foram: temperatura de 51,16°C, velocidade do ar de 1,01 m/s e tempo de secagem de 298,68 min.

Karimi *et al.*, (2012) determinaram a influência das variáveis de operação na secagem de folhas de Artemísia (*A. absinthium*) em um secador tipo gabinete. Os experimentos de secagem foram realizados utilizando temperaturas na faixa de 33 a 67°C, velocidades do ar de secagem de 0,4 a 1,4 m/s e tempos de secagem de 3,96 a 14,04 h. Como critérios para otimização foram estabelecidos o menor valor de umidade e os maiores valores de taxa de secagem, eficiência energética e eficiência exergética. As condições ótimas encontradas foram: 47,3°C para temperatura, 0,02 m/s para velocidade do ar e 10,35 h para o tempo de secagem.

Costa *et al.*, (2014) utilizaram a metodologia de superfície de resposta para prever a umidade e as taxas de secagem das folhas de hortelã (*Menta x villosa* H.) em um secador convectivo com escoamento horizontal paralelo à amostra.

Soltani *et al.*, (2021) utilizaram a metodologia de superfície de resposta e a função desejabilidade para otimizar as condições operacionais da secagem de folhas de louro (*Laurus nobilis*) em um túnel de secagem vertical. Os experimentos de secagem foram realizados utilizando temperaturas na faixa de 40 a 70°C, velocidades do ar de secagem de 1,0 a 3,0 m/s e umidade relativa de 15 a 35%. Os autores utilizaram como critérios o menor valor de umidade final, tempo de secagem e diferença total de cor. As condições ótimas encontradas foram: 59,87°C para temperatura, 1,51 m/s para velocidade do ar e 15% para a umidade relativa.

3 METODOLOGIA

Serão descritos neste item os materiais e equipamentos utilizados nos experimentos bem como as metodologias empregadas no desenvolvimento do trabalho.

3.1 MATÉRIA-PRIMA

As folhas de aroeira (*Schinus terebinthifolius* Raddi) utilizadas nos ensaios experimentais foram obtidas a partir de uma mesma árvore, localizada no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). As coletas foram feitas sempre no período da manhã, entre 7h às 9h, em diferentes épocas do ano, conforme a realização das atividades experimentais. As folhas foram destacadas das hastes, sendo descartadas as folhas danificadas (descoloridas, sujas ou secas). A Figura 3.1 mostra a parte aérea da aroeira. Como pode ser observado, os ramos possuem de 6 a 8 folhas ligadas à uma haste central.

Figura 3.1. Árvore e ramos de aroeira.



Fonte: Acervo pessoal.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

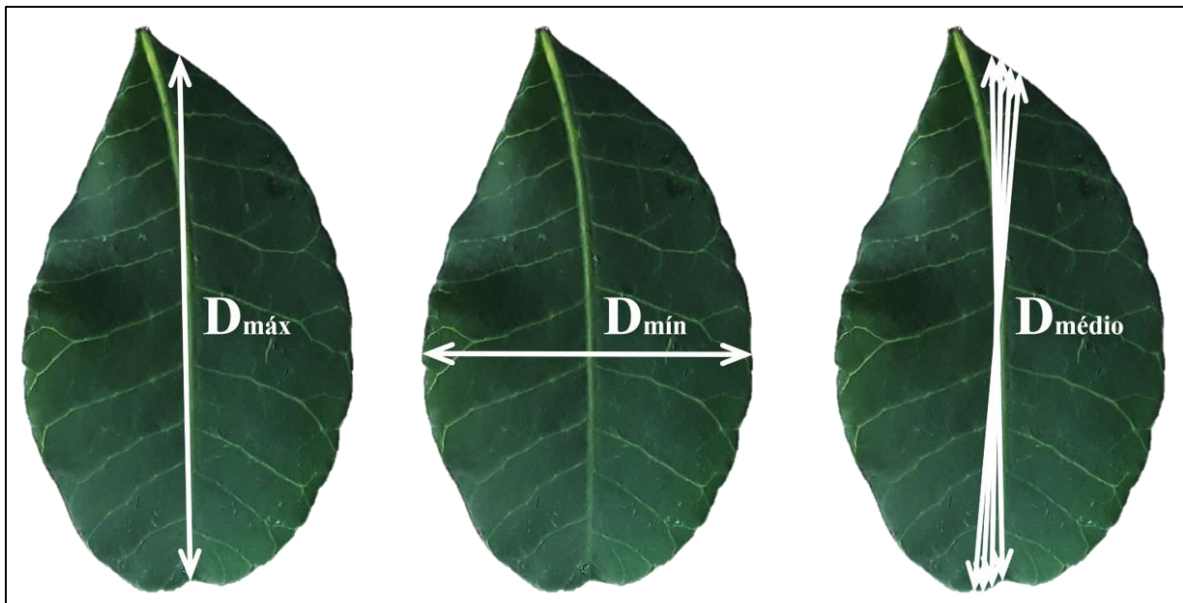
3.2.1 Propriedades físico-químicas

As folhas foram caracterizadas para obtenção de suas dimensões características, espessura média, massa específica, área superficial, esfericidade, umidade inicial.

3.2.1.1 Dimensões características

As dimensões características de 90 folhas foram obtidas com o auxílio do software Image Pró-Plus. O tamanho da amostra foi escolhido para garantir uma média representativa levando-se em conta a variabilidade de tamanhos inerente ao material. As dimensões avaliadas foram o diâmetro máximo (o maior diâmetro que liga dois extremos da folha e intercepta o centro), diâmetro mínimo (o menor diâmetro que intercepta o centro e liga dois extremos da folha), diâmetro médio (corresponde a média de comprimentos que interceptam o centro e foram medidos a cada 2°), largura (w), comprimento (l), perímetro (P) e área projetada das folhas (A_{proj}). A Figura 3.2 indica como foram realizadas as medições dos diâmetros.

Figura 3.2. Ilustração dos diâmetros máximo ($D_{m\acute{a}x}$), mínimo ($D_{m\acute{i}n}$) e médio ($D_{m\acute{e}d\acute{i}o}$).



Fonte: Acervo pessoal.

- Espessura média

Com o auxílio de um paquímetro digital, da marca Caliper, com precisão de 0,01 mm foi determinada a espessura para 90 folhas. Para a determinação do valor médio de espessura de cada folha, foram feitas medidas em quatro posições diferentes ao longo da superfície foliar conforme ilustrado na Figura 3.3. Em seguida, foi calculada a espessura média para as 90 folhas.

Figura 3.3 . Representação dos pontos onde foram aferidos a espessura das folhas de aroeira.



Fonte: Acervo pessoal.

- Área superficial

A área superficial das folhas foi determinada pela soma da área projetada, obtida pela técnica de análise de imagens (Image Pró-Plus) e da área lateral, que corresponde ao produto entre o perímetro (P) e a espessura média (δ), conforme a equação:

$$A_{sf} = 2 * A_p + P * \delta \quad (3.1)$$

- Esfericidade

A esfericidade (φ) da folha foi determinada pela equação proposta por Mohsenin (1970):

$$\varphi = \frac{(lw\delta)^{1/3}}{l} \quad (3.2)$$

onde l , w , e δ são respectivamente o comprimento (eixo principal da folha), a largura (menor eixo da folha) e a espessura da folha, sendo que o comprimento corresponde ao diâmetro máximo e a largura ao diâmetro mínimo ilustrados na Figura 3.2.

- Volume

O volume (V_f) foi calculado utilizando o produto entre a área superficial (A_{sf}) e a espessura (δ) da folha, conforme apresentado na equação:

$$V_f = A_{sf} * \delta \quad (3.3)$$

- Massa específica aparente

A massa específica aparente (ρ_{ap}) das folhas foi determinada utilizando-se a técnica de picnometria líquida, com água destilada como líquido de referência. A massa específica é dada por meio da razão entre a massa da amostra (m_{am}) e o seu volume aparente (V_{am}), segundo a equação:

$$\rho_{ap} = \frac{m_{am}}{V_{am}} \quad (3.4)$$

O procedimento consistiu em realizar primeiramente a calibração do picnômetro com água destilada, para determinar o volume real da vidraria. Uma amostra conhecida de folhas (2g), foi inserida no picnômetro e água destilada foi adicionada ao sistema. Com os dados

obtidos anteriormente, calculou-se a massa da água destilada deslocada pela amostra de folhas, além do volume ocupado pelo líquido de referência no sistema.

As análises foram realizadas em triplicata, portanto os resultados presentes neste trabalho correspondem a uma média dos três valores obtidos.

3.2.1.2 Umidade

A umidade das folhas foi determinada pelo método da estufa à $105\pm 3^\circ\text{C}$ (AOAC, 1990). Amostras de 1g de folhas foram inseridas em uma estufa Fanem[®] (modelo 320-SE) e, ao final do período de 24h, a amostra foi pesada novamente e foi obtida a massa seca da amostra. Pela diferença entre as massas inicial e final, foi obtida a massa de água. A umidade em base úmida foi determinada pela equação:

$$M(b. u.) = \frac{m_{H_2O}}{m_i} * 100 \quad (3.5)$$

onde M(b.u.) é a umidade das folhas em base úmida, m_{H_2O} é a massa de água contida nas folhas e m_i é a massa inicial da amostra. Foram realizadas três repetições para cada ensaio.

3.2.2 Densidade bulk aerada

A densidade bulk aerada de um leito é definida como o volume ocupado por uma massa conhecida de partículas soltas no recipiente apenas sob ação da gravidade. Poranto, depende não somente do volume das partículas e de seus poros, como também dos espaços vazios do empacotamento.

Para as folhas de aroeira *in natura*, a densidade bulk aerada foi determinada, inserindo-se uma massa de cerca de 80g de folhas em uma proveta com volume de 2000 ml e medindo-se o volume ocupado (V_r) pela amostra. Foram realizadas três repetições de cada ensaio, e a densidade bulk aerada (ρ_b) foi determinada pela equação:

$$\rho_b = \frac{m_r}{V_r} \quad (3.6)$$

3.2.3 Cor

A análise de cor foi efetuada utilizando um espectrofotômetro modelo CM-5 da marca Konica Minolta®, antes e após o processo de secagem. Os resultados foram calculados com base nos parâmetros colorimétricos L^* , a^* e b^* da escala CIELab, com luminosidade D65, ângulo de observação 10° e diâmetro de abertura de medição de 8 mm. Foram realizadas cinco medições em posições diferentes ao longo da superfície da folha, conforme Figura 3.4, e então, determinado o valor médio para cada folha, seguido do valor médio para o total folhas para a condição experimental.

Figura 3.4. Esquema para a determinação da cor das folhas, in natura e secas.



Fonte: Acervo pessoal.

Para as folhas *in natura* foram feitas medidas para um conjunto de 90 folhas, enquanto que para as amostras secas foram utilizadas um conjunto de 12 folhas (aproximadamente 2g) de cada ensaio realizado. Para calcular a variação de cor (ΔE^*) durante o processo, foi utilizada a Equação (2.7).

3.3 EXTRATOS E COMPOSTOS BIOATIVOS

3.3.1 Preparação dos extratos

Para a preparação dos extratos, aproximadamente 1g de folhas secas trituradas em um moinho de facas foram extraídas com solução de etanol 98%, na proporção sólido solvente de 1:20 (0,05 g/mL), em incubadora com agitação orbital Tecnal[®] (modelo TE-420), sob temperatura constante de 25°C por 3h. Em seguida, a mistura foi filtrada à vácuo com bomba (modelo 400-1901, Barnant CO., Barrington), funil de buchner de vidro com placa porosa e com papel filtro qualitativo com gramatura de 80g/m². Os extratos obtidos foram armazenados em frasco âmbar a 2°C. Os extratos foram utilizados para determinar tanto a concentração de compostos fenólicos totais, como também a atividade antioxidante. Para a extração da folha de aroeira *in natura*, seguiu-se os mesmos procedimentos das amostras secas. Todas as extrações foram realizadas em triplicata.

3.3.2 Determinação dos compostos fenólicos totais (CFT)

A concentração total de compostos fenólicos da folha de aroeira foi determinada a partir da adaptação do método espectrofotométrico Folin-Ciocateau (SINGLETON; ROSSI, 1965). Para essa análise, os extratos foram diluídos novamente em etanol para uma concentração de 0,025 g/mL e 0,009 g/mL para as folhas secas e *in natura*, respectivamente. Uma alíquota de 0,2 mL de extrato diluído foi transferida para o Erlenmeyer, seguido da adição de 0,5 mL de reagente Folin-Ciocateau 2M e 6,0 mL de água destilada. A mistura foi agitada manualmente e mantida em repouso por 2 min. Posteriormente, foram adicionadas 1,5 mL de carbonato de sódio 15% e o volume foi ajustado com água destilada para um total de 10,0 mL. A solução foi mantida no escuro, em incubadora com agitação orbital Tecnal[®] (modelo TE-420), por 1h. Após esse período, a absorbância das amostras foi medida em um comprimento de onda de 760 nm e registradas por meio de um espectrofotômetro Femto[®] (modelo 700 plus). Como branco foi utilizada uma solução com as mesmas proporções de reagente utilizadas no procedimento, porém sem a adição do extrato. Os resultados foram expressos em miligramas equivalentes de ácido gálico (GAE) por grama de folha em massa seca (mg GAE/g.bs) a partir da curva padrão, descrita pela Equação (3.7, construída com ácido gálico nas concentrações de de 0,0 a 600,0 µg/mL (R²=0,9988). A leitura da absorbância foi realizada em duplicata para cada extrato.

$$y = 0,0013x \quad (3.7)$$

onde y é a absorvância da solução e x a concentrações da solução de ácido gálico.

3.3.3 Determinação da atividade antioxidante (AA)

O potencial antioxidante dos extratos foi avaliado pelo método do radical DPPH• (2,2-difenil-1-picrilhidrazila). Para a determinação da atividade antioxidante os extratos foram diluídos novamente em etanol para concentração de 0,009g/mL. Uma alíquota de 0,1 mL de extrato diluído e 3,9 mL de uma solução metanólica de radicais DPPH (concentração 60 μ M) foram adicionadas em um tubo falcon. Após 30 min de reação sob abrigo da luz, realizou-se a leitura da absorvância das amostras em espectrofotômetro Femto® (modelo 700 plus), com comprimento de onda de 515 nm. A leitura foi realizada em intervalos de 5 min, até obter a estabilização com 4h. Como branco foi utilizado o etanol e como controle foi utilizada uma solução com as mesmas proporções de reagente, porém substituindo o extrato por etanol. As análises foram realizadas em duplicata para cada extrato. A porcentagem da atividade antioxidante frente ao radical DPPH foi calculado conforme equação ($R^2=0,9996$):

$$AA (\%) = \left(1 - \frac{A_1}{A_0}\right) \times 100 \quad (3.8)$$

onde o A_0 corresponde a absorvância da amostra controle e A_1 a absorvância da solução de extrato etanólico.

3.4 SECAGEM

Os ensaios de secagem foram conduzidos inicialmente em estufa, seguida da secagem em camada fina, para finalmente avaliar a secagem na configuração do tambor rotativo com parede perfurada. Os ensaios em estufa e em camada-fina foram realizados com o objetivo de avaliar as cinéticas em condições controladas de temperatura e velocidade do ar, de forma a identificar a influência dessas variáveis na secagem das folhas de aroeira.

3.4.1 Secagem em estufa

Os ensaios de secagem em estufa foram realizados utilizando uma estufa com renovação de ar e uma de convecção natural.

3.4.1.1 Secagem em estufa com renovação de ar

Nos ensaios iniciais para avaliar a secagem nas temperaturas de 40, 50 e 60°C optou-se por utilizar os ramos de aroeira, sem destacar as folhas das hastes, uma vez que os compostos bioativos podem ser encontrados em ambas as partes nas plantas medicinais e aromáticas e, portanto, para fins comerciais, é comum secar os ramos inteiros (ROSANOVA, de *et al.*, 2017; SZUMNY *et al.*, 2010). A faixa de temperatura é amplamente adotada na literatura para a secagem de folhas aromáticas e medicinais (BABU *et al.*, 2018; CANABARRO, MAZUTTI E FERREIRA, 2019; COSTA *et al.*, 2014; ERBAY E ICIER, 2010b; GONELI *et al.*, 2014; HOLANDA ROSANOVA, de *et al.*, 2017; LIMA-CORRÊA *et al.*, 2017).

Os primeiros ensaios foram realizados em uma estufa com renovação de ar (Tecnal[®], modelo TE-394-1). Amostras de 10g de ramos de aroeira foram dispostas em bandejas de acrílico (Figura 3.5) e a perda de massa das amostras foi monitorada em intervalos de tempo pré-estabelecidos por meio de uma balança digital analítica (modelo AND HR-120). O experimento foi realizado até que não houvesse variação na segunda casa decimal (0,01), quando se considerou massa constante. Os ensaios foram realizados em triplicata para cada condição, portanto o valor final corresponde a média com o desvio padrão obtido.

Figura 3.5. Amostra de 10g de ramos dispostas em bandeja de acrílico para a secagem em estufa com renovação de ar.



Fonte: Acervo pessoal.

3.4.1.2 Secagem em estufa de convecção natural

Os resultados dos testes de secagem na estufa de convecção forçada indicaram uma baixa taxa de secagem a 40°C (resultados apresentados no tópico 4.2.1). Assim, foram feitos novos ensaios em uma estufa de convecção natural (Mufla Thermolyne® 6000) nas temperaturas de 50, 60 e 70°C. Nesses ensaios as folhas foram destacadas das hastes para a secagem. Isso porque os testes preliminares no tambor rotativo (resultados apresentados no tópico 3.4.3.3) evidenciaram uma melhor movimentação e mistura com o uso das folhas, assim optou-se por efetuar todos os ensaios usando apenas folhas para facilitar eventuais comparações.

Amostras de 10g de folhas foram dispostas em bandejas perfuradas de alumínio (Figura 3.6) e a perda de massa das amostras foi monitorada em intervalos de tempo pré-estabelecidos por meio de uma balança digital com precisão de três casas decimais (modelo BG 400 da marca Gehaka). O experimento foi realizado até que a variação de massa fosse inferior a 0,01 g, quando se considerou massa constante. Os ensaios foram realizados em triplicata para cada condição, portanto o valor final corresponde a média com o desvio padrão obtido. Com os dados

foram calculados o adimensional de umidade (MR) e a taxa de secagem (dX/dt), através das equações:

$$MR = \frac{X_t - X_e}{X_i - X_e}, \quad (3.9)$$

$$\frac{dX}{dt} = \frac{X_{t-dt} - X_t}{dt}, \quad (3.10)$$

onde X_t é a umidade em um dado tempo t , X_e é a umidade de equilíbrio dinâmico obtida ao final de cada processo de secagem e X_i é a umidade inicial, todas em base seca. Os valores de X_t foram realizados a partir da equação:

$$X_t = \frac{m_i - m_f}{m_f} \quad (3.11)$$

onde m_i é a massa inicial da amostra e m_f é a massa final obtida ao término da secagem.

Figura 3.6. Amostra de 10g de folhas dispostas em bandejas perfuradas de alumínio para a secagem em estufa com convecção natural.



Fonte: Acervo pessoal.

3.4.2 Secagem em leito fixo de camada fina

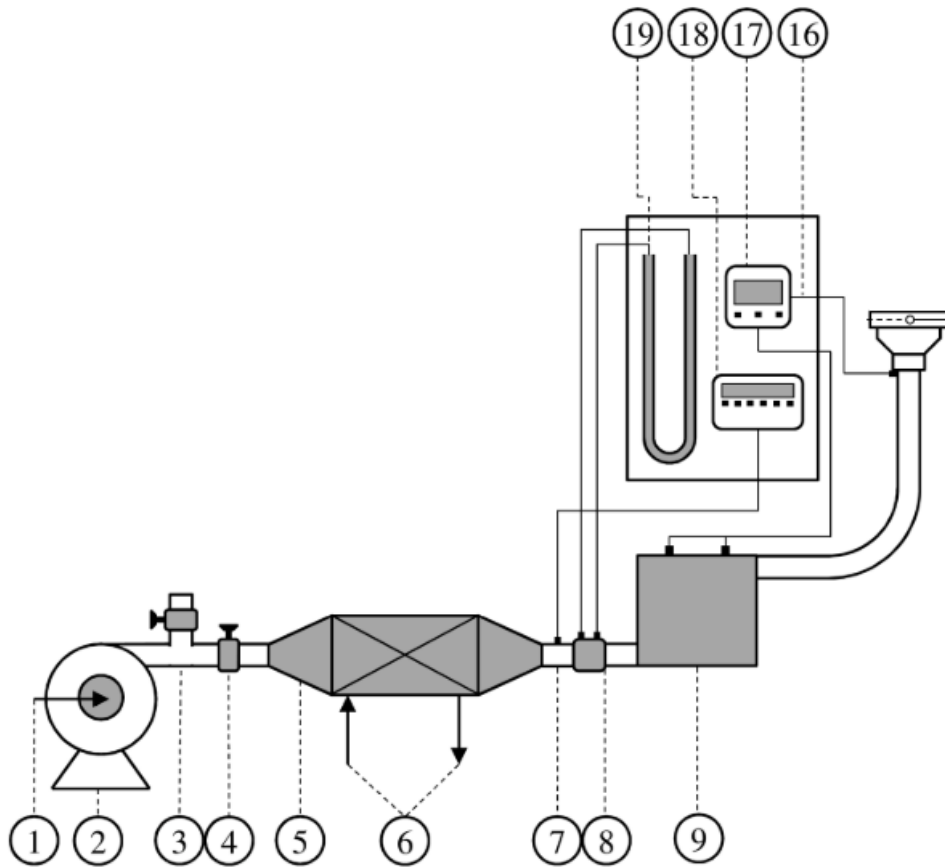
3.4.2.1 Unidade experimental

O sistema experimental apresentado na Figura 3.7 foi utilizado para realizar a secagem em leito fixo em camada fina. No sistema, o ar era fornecido por um soprador radial (7,5 HP) (1) e (2) e as vazões de ar eram ajustadas por meio das válvulas principal (4) e de recirculação (3). O ar de saída da válvula principal era resfriado ao passar por um trocador de calor (5) utilizando água como fluido de trabalho (6). Ao sair do trocador, a temperatura do ar era medida por um termopar (tipo T) (7) e lida em um leitor de termopar (Digi-Sense) (18). Na linha de ar foi instalada uma placa de orifício (1/2 pol) (8) e a queda de pressão devido ao escoamento na placa era lida em um manômetro do tipo U com água (19). Com base na queda de pressão medida, a vazão de escoamento de ar era calculada pela equação de calibração previamente obtida, expressa por:

$$Q[\text{Kg}/\text{min}] = 0,1311 * \sqrt{\Delta P[\text{cmH}_2\text{O}]} \quad (3.12)$$

O ar seguia para um aquecedor elétrico (9) ligado a um controlador de temperatura. O controle de aquecimento foi realizado por um controlador de temperatura (N1030, Novus) (17) operando no sistema PID (Proporcional Integral Derivativo). O ar aquecido seguia então para a entrada do leito-fixo, passando através da célula de camada fina onde era posicionada a amostra.

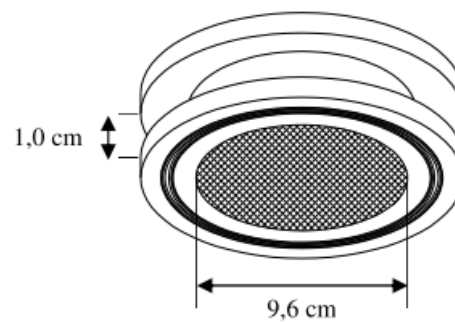
Figura 3.7. Esquema da linha experimental utilizada para a secagem em leito fixo em camada fina.



Fonte: ALTINO, 2019.

A célula de camada fina utilizada nos ensaios de secagem, ilustrada na Figura 3.8 é constituída por uma seção de tubo cilíndrico com $9,6 \times 10^{-2}$ m de diâmetro e $1,0 \times 10^{-2}$ m de altura com telas metálicas nas duas extremidades.

Figura 3.8 - Célula utilizada nos ensaios de secagem em camada fina.



Fonte: LIMA, 2013.

3.4.2.2 Procedimento experimental

Antes da realização de cada experimento, o sistema foi estabilizado por um período de 1h para atingir as condições experimentais desejadas de temperatura e velocidade do ar de secagem. Após esse período, foram obtidos os dados da cinética de secagem.

Para a determinação da cinética, a célula de camada fina foi retirada do leito fixo e a sua massa medida com o auxílio de uma balança digital com precisão de três casas decimais (modelos BG 400 da marca Gehaka). A perda de massa foi monitorada em intervalos de tempo pré-estabelecidos até que a variação fosse inferior a 0,01g. Com os dados foram calculados o adimensional de umidade (MR) e a taxa de secagem (dX/dt), através das equações (3.9) e (3.10).

3.4.2.3 Planejamento experimental

A fim de avaliar estatisticamente os efeitos da temperatura e da velocidade do ar durante a secagem da folha de aroeira em camada fina, os experimentos foram efetuados segundo um planejamento experimental 2^2 com adição de pontos centrais (3). A Tabela 3.1 mostra as condições de secagem utilizadas nos experimentos de camada fina.

Tabela 3.1 - Variáveis independentes e níveis adotados no planejamento 2^2 .

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
Tar (°C)	50	60	70
v _{ar} (m/s)	0,3	0,6	0,9

Fonte: Acervo pessoal.

Os intervalos de valores das variáveis para os ensaios foram escolhidos com base em testes preliminares e nos ensaios em estufa. Assim, foram adotadas as temperaturas de 50, 60 e 70°C. Já para velocidade, observou-se a desestruturação do leito ao utilizar velocidades superiores à 1,0 m/s, portanto, optou-se pelo intervalo de velocidades entre 0,3 e 0,9 m/s.

A análise do planejamento foi realizada através do software Statistica[®] 7, onde foram determinados os efeitos significativos das variáveis independentes sobre o tempo de secagem como variável resposta com 95% de confiança ($p < 0,05$). O tempo de secagem foi determinado

para o menor adimensional de umidade observado em todas as condições experimentais, sendo este igual a 0,03.

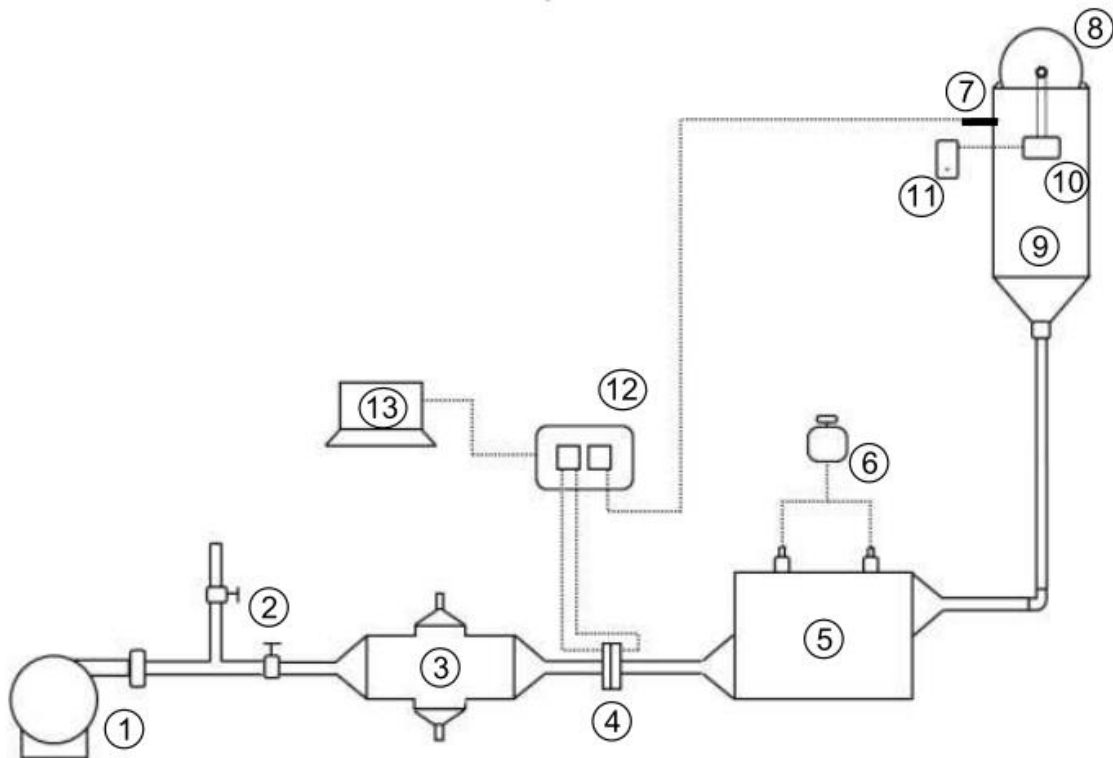
3.4.3 Secagem em tambor rotativo com parede perfurada

3.4.3.1 Unidade experimental

A Figura 3.9 mostra o esquema da linha experimental utilizada para a secagem em tambor rotativo com parede perfurada. O ar era fornecido ao tambor (8) por um soprador (1) de 4,5HP. O tambor está suportado por uma base metálica (9), que possui 1,0 m de altura, 13,8 cm de largura e 29,0 cm de comprimento. Para a homogeneização do ar na entrada da linha foram inseridas placas defletoras desde a sua base até cerca de 20,0 cm da sua altura.

O tambor está conectado, por meio de uma correia de borracha, a um motor DC (10) com redutor de velocidade da marca Diacti, que lhe proporciona movimento rotacional em torno do seu eixo horizontal, com velocidade de rotação controlada por um controlador de velocidade (11) modelo 00/510 da marca Diacti.

Figura 3.9. Esquema da linha experimental utilizada para a secagem em tambor rotativo com parede perfurada.



A temperatura média do ar de secagem (T_{ar}) era medida pelo uso de um termopar tipo T (7), inserido logo abaixo do tambor. Para possibilitar a realização de secagens em temperaturas inferiores a 50°C, foi inserido na linha um trocador de calor (3) que opera com água para o resfriamento do ar (que não foi utilizada nesse trabalho). Para aquecimento do ar a temperaturas superiores a 50°C foi inserido um aquecedor elétrico (5), que possui quatro resistências elétricas de 1000W cada, ligadas em série. As resistências estão ligadas a um variador de voltagem (6) da marca Auje, o qual permite o ajuste da potência dissipada até alcançar a temperatura desejada.

A vazão de ar alimentada era ajustada por duas válvulas tipo gaveta de 2 polegadas de diâmetro (2), sendo uma delas instaladas na linha de saída do soprador e outra em uma derivação que permitia liberar parte do ar para o ambiente (purga). A vazão do ar alimentado no sistema era determinada pela diferença de pressão gerada pela passagem do ar em uma placa de orifício (4). Essa placa foi previamente calibrada com o auxílio de um medidor Venturi padrão e para a determinação da vazão foi ajustada a equação:

$$Q[Kg/min] = 0,0290 * \sqrt{\Delta P[Pa]} \quad (3.13)$$

A medida da queda de pressão da placa de orifício era obtida pelo uso de dois transdutores de pressão (12) da marca Ato Tran Incorporated, com faixa operacional de 0 a 10 polegadas de água. Os sinais analógicos dessas medidas eram enviados a um sistema de aquisição de dados, que consiste de uma placa PCI-6024E, da marca National Instruments, e um computador (13) que processa, filtra e converte os sinais analógicos em digitais. Com o auxílio de uma rotina computacional desenvolvida em linguagem LabVIEW, os dados de pressão e temperatura eram lidos e armazenados no computador.

3.4.3.2 Procedimento experimental

Antes da realização de cada experimento, o sistema foi estabilizado por um período de 1h para atingir a temperatura desejada, após esse período era iniciada a obtenção dos dados.

Para a determinação da cinética, o material era retirado de dentro do tambor para a pesagem. A massa de material foi determinada em intervalos de tempo pré-estabelecidos com o auxílio de uma balança digital com precisão de três casas decimais (modelo BG 400 da marca

Gehaka) até que a variação da massa fosse inferior a 0,01g. Com os dados obtidos, foram calculados o adimensional de umidade (MR) e a taxa de secagem (dX/dt) através das equações (3.9) e (3.10).

Além disso, as temperaturas do ar no interior do tambor (T_i), do ar de secagem (T_{ar}), da superfície das folhas (T_f) e da parede do tambor (T_p) foram medidas durante os experimentos imediatamente antes das pesagens do material. A temperatura do ar e a temperatura do ar (T_{ar}) no interior do tambor (T_i) foram medidas utilizando termopares inseridos abaixo e dentro do tambor, respectivamente. As temperaturas da superfície das folhas e da parede do tambor foram aferidas, sempre a uma mesma distância, com um termômetro digital de infravermelho UT300A com precisão de $\pm 2^\circ\text{C}$.

3.4.3.3 Testes preliminares

Em ensaios preliminares foi testada a operação do secador tambor rotativo operando com (i) ramos e (ii) folhas de aroeira. Os ramos eram constituídos pelas folhas presas a uma haste central (Figura 3.10), enquanto as folhas eram destacadas antes de serem inseridas no secador. Os ensaios foram feitos com 100g de ramos (ou folhas), e tambor rotacionando a uma velocidade de 2 rpm. Durante os testes, observou-se que ambos os materiais ficavam rígidos à medida que o material perdia umidade. No caso dos ramos, isso praticamente inviabilizou a mistura e a movimentação do material no tambor, pois os ramos ficavam retorcidos e formavam aglomerados de galhos (Figura 3.10), o que reduzia o contato com o ar de secagem e produzia um material com umidade não uniforme ao final da secagem. Assim, optou-se por trabalhar com as folhas destacadas, que apresentaram um bom padrão de mistura e movimentação no interior do tambor.

Figura 3.10. (a) Ramo de aroeira constituído por uma haste central com 8 folhas; (b) Ramos secos no final do processo (massa inicial 100 g).



Fonte: Acervo pessoal.

A partir dos ensaios preliminares, foi possível estimar a carga máxima comportada pelo tambor utilizando a densidade bulk das folhas *in natura* como referência ($0,09 \pm 0,01 \text{g/cm}^3$). O tambor possui 26,0 cm de comprimento e 14,5 cm de diâmetro, resultando em um volume igual a 4.293 cm^3 e, portanto, possui capacidade para uma carga de cerca de 386g de folhas *in natura*. Porém, o enrijecimento das folhas ao perder umidade provocava um aumento no volume bulk ocupado pelo material, o que pode ser observado na Figura 3.11, onde nota-se que o início da secagem uma massa de 200g de folhas *in-natura* ocupava menos da metade da capacidade do tambor (Figura 3.11a) e depois de secas passava a ocupar cerca de $\frac{3}{4}$ do volume total (Figura 3.11b). Dessa forma, baseando-se nos testes realizados, adotou-se uma massa de 200g de folhas como a capacidade máxima para a secagem das folhas de aroeira, visando operar com alguma folga de maneira a garantir uma boa mistura do material, já que essa é um requisito primordial para uma secagem homogênea no tambor rotativo, e cargas maiores impediriam uma boa movimentação do material.

Figura 3.11. Secagem em tambor rotativo utilizando 200g de folhas (a) Início; (b) Final



(a)

(b)

Fonte: Acervo pessoal.

3.4.3.4 Planejamento experimental fatorial fracionário

Conforme discutido anteriormente, o planejamento fatorial fracionário visa investigar preliminarmente o efeito das variáveis operacionais em relação às variáveis respostas desejadas, para posteriormente definir as variáveis a serem consideradas na otimização. Diante disso, um planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} , com 8 pontos fatoriais e três repetições no ponto central, foi utilizado para investigar a significância das variáveis envolvidas na secagem do tambor rotativo (temperatura e velocidade do ar, massa e velocidade de rotação) sobre o tempo de secagem e parâmetros de cor das folhas de aroeira, como variáveis respostas. A cor foi escolhida como uma das respostas nessa etapa do trabalho, por ser uma medida simples e rápida de ser avaliada. Além disso, é um atributo de qualidade, uma vez que indica a deterioração sofrida pelo material durante o processo. As variáveis independentes e os níveis de operação adotados no planejamento estão descritas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Variáveis independentes e níveis adotados no planejamento 2^{4-1} .

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
Tar (°C)	50	60	70
v _{ar} (m/s)	0,3	0,6	0,9
m (g)	100	150	200
r (rpm)	3	6	9

Fonte: Acervo pessoal.

Os intervalos dos valores (níveis) das variáveis foram definidos a partir dos experimentos realizados na estufa, em camada fina e nos testes preliminares no tambor rotativo.

Os resultados obtidos foram analisados com o auxílio do software Statistica[®] 7, com nível de significância de 90% ($p < 0,1$) utilizando como variável resposta os parâmetros de cor ao final da secagem e o tempo necessário para cada secagem atingir cerca de 0,002 de adimensional de umidade. Esse valor foi escolhido por ser o menor valor do adimensional que abrangeu as condições trabalhadas experimentalmente.

3.4.4 Ajuste às equações para a cinética de secagem

Para este estudo, os dados das curvas do adimensional de umidade (MR) com o tempo obtidos foram ajustados à seis equações semi-empíricas, (Tabela 2.2), que descrevem a cinética de secagem de materiais biológicos. A estimativa dos parâmetros das equações de cinética de secagem foi determinada com base no ajuste de regressão não linear pelo método Levenberg-Marquardt, com critério de convergência de 10^{-6} , por meio do software Origin[®]. Para avaliar a qualidade do ajuste foram utilizados o coeficiente de determinação (R^2), a raiz do erro quadrado médio ($RMSE$, Equação (3.14) e o Qui quadrado (X^2 , Equação (3.15)). Valores mais altos de R^2 e valores mais baixos de X^2 e $RMSE$ indicam melhor qualidade do ajuste das equações.

$$RMSE = \left[\sum_{i=1}^N \frac{1}{(N)} (x_{pred,i} - x_{exp,i})^2 \right]^{1/2}, \quad (3.14)$$

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(x_{pred,i} - x_{exp,i})^2}{N - n}, \quad (3.15)$$

onde $x_{pred,i}$ e $x_{exp,i}$ são, respectivamente, o valor predito pelo modelo e o valor experimental. N é o número total de pontos experimentais e n é o número de parâmetros do modelo.

3.4.5 Delineamento compostos central rotacional (DCCR) e superfície de resposta

Uma vez selecionadas as variáveis mais relevantes com base na planjamento fatorial fracionário descrito anteriormente, um delineamento composto central rotacional (DCCR) foi efetuado com o objetivo de ajustar modelos estatísticos utilizando a metodologia da superfície de resposta visando à otimização do processo.

Visto que o planejamento é completo e possui três variáveis independentes (massa, temperatura e velocidade do ar de secagem), o α utilizado foi de 1,68 (Equação (3.16) e o número total de ensaios realizados foi 17, com 8 pontos fatoriais, 6 pontos axiais e três repetições nos pontos centrais (Equação (3.17)). A partir dos níveis adotados para os pontos do fatorial completo (-1, 0, +1), foi possível calcular a partir da Eq. (3.18) os níveis dos pontos axiais ($\pm 1,68$). A Tabela 3.3 mostra as variáveis operacionais envolvidas e os níveis adotados para esta etapa do trabalho.

$$\alpha = [2^n]^{1/4} \quad (3.16)$$

$$N = 2^n + 2n + n_0 \quad (3.17)$$

$$X_{\pm 1,68} = X_0 + \left[\frac{(X_1 - X_{-1})}{2} * (\pm \alpha) \right] \quad (3.18)$$

onde n representa o número de variáveis independente, n_0 o número de repetição dos pontos centrais; $X_{\pm 1,68}$ representa os níveis dos pontos axiais e X_1 , X_{-1} e X_0 os níveis dos pontos do fatorial completo.

Tabela 3.3. Variáveis independentes e níveis adotados no DCCR.

Variáveis	Níveis				
	-1,68	-1	0	+1	+1,68
Tar [°C]	50,0	52,0	55,0	58,0	60,0
var [m/s]	0,30	0,42	0,60	0,78	0,90
m [g]	100,00	120,24	150,00	179,76	200,00

Fonte: Acervo pessoal.

A análise do DCCR foi realizada com o auxílio do Software Statistica[®] 7, onde foram determinados os parâmetros significativos para o processo de secagem em secador tambor rotativo com parede perfurada com 95% de confiança ($p < 0,05$) para o tempo, parâmetros de cor (a^*/b^*), concentração de compostos fenólicos totais (CFT) e atividade antioxidante (AA) como as variáveis respostas. Para as variáveis respostas influenciadas significativamente (valor de $R^2 \geq 70,00\%$ e $p < 0,05$) pelas variáveis independentes foram construídos modelos estatísticos utilizando a metodologia da superfície de resposta.

3.5 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE SECAGEM DO DCCR

Os modelos estatísticos obtidos foram utilizados para a otimização do processo, considerando as respostas influenciadas significativamente pelas variáveis independentes. A estimativa das condições ótimas de secagem (temperatura, velocidade do ar e massa de folha) foi realizada buscando reduzir o tempo de secagem para maximizar os atributos de qualidade da folha, pois a secagem rápida está associada à preservação da concentração de compostos fenólicos totais (CFT) e atividade antioxidante (AA) e redução na deterioração da cor, que será avaliada aqui através da razão (a^*/b^*).

Portanto, para obter as condições ótimas de secagem, a função desejabilidade, proposta por Derringer e Suich (1980) foi utilizada. Essa técnica de otimização é utilizada para a combinação de múltiplas respostas, permitindo encontrar o valor ótimo para todas as variáveis avaliadas. A otimização das condições de secagem do DCCR foi realizada com o auxílio do Software Statistica[®] 7, onde foram determinadas as condições ótimas de secagem e a desejabilidade global.

Inicialmente, para realizar a técnica de otimização, uma função de desejabilidade individual é criada para cada resposta, com valores restritos ao intervalo de $[0,1]$, onde 0 representa um valor indesejável e 1 o valor mais desejável. Dependendo dos critérios de otimização estabelecidos, diferentes funções de desejabilidade individual podem ser construídas.

Quando um valor alvo T é o mais desejável dentro de uma faixa de valores de resposta dados por LI e LS , limites inferior e superior, respectivamente, a função pode ser definida conforme as equações:

$$d = \left(\frac{y-LI}{T-LI} \right)^s, \text{ para } LI \leq y \leq T \quad (3.19)$$

$$d = \left(\frac{LS-y}{T-LI} \right)^t, \text{ para } LS \leq y \leq T \quad (3.20)$$

$$d = 1, \text{ para } y = T \quad (3.21)$$

$$d = 0, \text{ para } y \text{ fora do intervalo} \quad (3.22)$$

onde y corresponde ao valor da resposta, LI ao limite inferior, LS ao limite superior e s e t aos parâmetros da função.

Por fim, as funções de desejabilidade para cada resposta são combinadas numa desejabilidade global, conforme a equação:

$$D = \sqrt[x]{d_1 d_2 \dots d_x} \quad (3.23)$$

onde D corresponde à função de desejabilidade global e d à função de desejabilidade de cada resposta (x).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO

Na Tabela 4.1 estão apresentados os valores obtidos na caracterização físico-química das folhas de aroeira *in natura*. As propriedades medidas foram a umidade (M_i), massa específica aparente (ρ_{ap}), densidade bulk aerada (ρ_b), espessura média (δ_m), esfericidade (ϕ), diâmetro máximo (d_{max}), mínimo (d_{min}) e médio (d_m), largura (w), comprimento (l), perímetro (P), área projetada (A_{proj}), área superficial (A_{sf}), volume da folha (V_f). A razão A_{sf}/V_f para a folha de aroeira foi calculada a partir dos valores medidos.

Tabela 4.1. Propriedades físico-químicas das folhas de aroeira.

Propriedades	Folha de aroeira
M_i [b.s]	$1,96 \pm 0,20$
ρ_{ap} [g/cm ³]	$0,76 \pm 0,03$
ρ_b [g/cm ³]	$0,09 \pm 0,01$
δ_m [mm]	$0,26 \pm 0,02$
ϕ [-]	0,128
d_{max} [cm]	$6,3 \pm 0,9$
d_{min} [cm]	$3,1 \pm 0,5$
d_m [cm]	$4,1 \pm 0,6$
w [cm]	$3,2 \pm 0,5$
l [cm]	$6,3 \pm 0,9$
P [cm]	16 ± 2
A_{proj} [cm ²]	14 ± 4
A_{sf} [cm ²]	29 ± 8
V_f [cm ³]	$0,761 \pm 0,214$
A_{sf}/V_f [cm ⁻¹]	38,46

Fonte: Acervo pessoal.

As folhas apresentaram comprimento de $6,3 \pm 0,9$ cm que está entre os valores relatados por Salvi Junior (2013) para a folha de aroeira (2,5 a 12 cm). O valor da espessura ($0,26 \pm 0,02$ mm) encontra-se entre os relatados por Berbert *et al.*, (2019) e Goneli *et al.*, (2014) para folhas de aroeira (0,14 e 0,36 mm, respectivamente).

As folhas possuem uma baixa esfericidade (0,128), elevada área superficial (29 ± 8 cm²) e volume pequeno ($0,761 \pm 0,214$ cm³), o que resulta em uma razão entre a área superficial e o volume de aproximadamente 38 cm⁻¹. Esses resultados obtidos para a folha de aroeira são característicos de materiais como as folhas. Canabarro (2019), por exemplo, obteve esfericidade

de 0,123 e 0,126 para folhas de pitangueira e oliveira, respectivamente, com áreas superficiais iguais a 24 ± 2 e 8 ± 1 cm² e volume iguais a 0,176 e 0,302 cm³.

A umidade obtida para as folhas *in natura* de aroeira foi de 1,96, em base seca, ou 66,0 $\pm 2,4$, em base úmida. Esses valores estão de acordo com os encontrados por Berbert *et al.*, (2019) e Goneli *et al.*, (2014) para folhas de aroeira (58 e 65% em base úmida, respectivamente).

Ao avaliar os desvios padrão encontrados para as medidas realizadas nas folhas de aroeira, os mais significativos foram para a área projetada (28% em relação ao valor médio), área superficial (28%) e volume (28%), sendo que os demais ficaram entre 3 e 15% em relação à média, para a massa específica aparente e perímetro, respectivamente. Esses desvios são esperados, visto que as dimensões e a composição química de materiais biológicos como as folhas variam em razão de sua dependência de fatores associados ao ambiente, cultivo, idade da planta, etc.

4.2 SECAGEM DAS FOLHAS DE AROEIRA

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos na secagem convectiva de aroeira em estufas com renovação de ar e de convecção natural, no secador de leito fixo em camada fina e no secador tambor rotativo com parede perfurada.

4.2.1 Secagem em estufa com renovação de ar

A Tabela 4.2 mostra a umidade inicial, final e o tempo para os ensaios de secagem, utilizando ramos de aroeira, realizados na estufa com renovação de ar nas temperaturas de 40, 50 e 60°C.

Tabela 4.2. Umidade inicial (X_i), final (X_f) e tempo dos ensaios de secagem realizados na estufa com renovação de ar.

Tar [°C]	X_i (b.u.) [%]	X_f (b.u.) [%]	t [min]
40	64,16 \pm 0,87	50,32 \pm 0,83	895
50	67,92 \pm 5,16	6,74 \pm 1,01	560
60	68,34 \pm 0,83	3,54 \pm 0,24	435

Fonte: Acervo pessoal.

Inicialmente os ramos de aroeira apresentaram umidade em base úmida, variando entre 64,16 \pm 0,87 e 68,34 \pm 0,83%. Ao final da secagem, a umidade foi reduzida a valores entre

3,54±0,24 e 50,32±0,83%. Para as secagens realizadas à 50 e 60°C foram observadas reduções de umidade em mais de 60 pontos percentuais após 560 e 435 min, respectivamente. Porém, verificou-se que para a secagem realizada à temperatura de 40°C, apesar do longo tempo de processo (895 min), a umidade das folhas caiu em apenas 10 pontos percentuais, resultando em um produto com umidade superior a recomendada na literatura para o armazenamento seguro de folhas medicinais e aromáticas (cerca de 11% em base úmida) (Mujumdar, 2006). Além disso, de acordo com Babu *et al.*, (2018), longos tempos de secagem não são recomendados visto que implicam diretamente na qualidade das folhas.

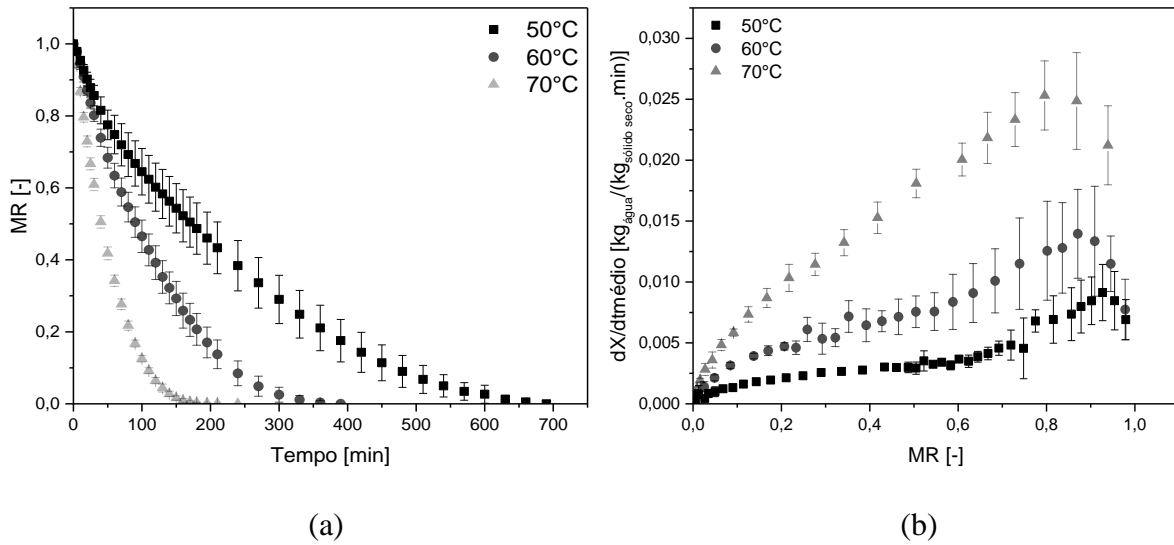
O longo tempo de secagem observado para a secagem à 40°C, proveniente das baixas taxas de secagem alcançadas nesta temperatura pode estar associado à estrutura biológica da folha de aroeira. Segundo Azevedo *et al.* (2015), a aroeira possui aspectos estruturais característicos de plantas de ambientes secos, com camadas múltiplas da epiderme, presença de cutícula espessa e de drusas de oxalato de cálcio e grande quantidade de pelos e de estômatos, além de um sistema vascular bem desenvolvido, com abundância de esclerênquima. Infere-se, portanto, que essas características afetam a secagem, uma vez que a maior parte da transpiração foliar ocorre através do poro estomático e, quanto maior o número de estômatos na estrutura da folha, maior é o controle da perda de água por transpiração. O aumento da temperatura força os estômatos a abrirem e facilita o transporte de vapor d'água do interior da estrutura foliar para o ambiente (FELLER, 2006; URBAN *et al.*, 2017). Na temperatura de 40°C, possivelmente o estresse térmico é insuficiente para provocar esse efeito, reduzindo a taxa de secagem de forma significativa.

Para evitar a necessidade de longos tempos de secagem optou-se por trabalhar com temperaturas mais elevadas do ar de secagem (50, 60 e 70°C) nos ensaios subsequentes.

4.2.2 Secagem em estufa de convecção natural

Com o intuito de investigar a influência da temperatura na secagem das folhas de aroeira, curvas de cinética de secagem foram obtidas em uma estufa de convecção natural nas temperaturas de 50, 60 e 70°C, e podem ser observadas na Figura 4.1(a), enquanto as taxas de secagem em função do adimensional de umidade são mostrados na Figura 4.1(b).

Figura 4.1. - (a) Dados do adimensional de umidade (MR) médio em função do tempo nos ensaios a 50, 60 e 70°C; (b) Taxa de secagem em função do adimensional de umidade (MR) dos ensaios a 50, 60 e 70°C.



Fonte: Acervo pessoal.

Conforme pode ser observado na Figura 4.1(a), as curvas de cinética de secagem que apresentaram maior diferença entre as réplicas foram obtidas para as temperaturas de 50 e 60°C, com desvios máximos de 7,2 e 4,9%, respectivamente, enquanto para 70°C foi obtido desvio máximo de 1,8%. Esses desvios são considerados aceitáveis, pois variabilidade de tamanho e composição das folhas impede que as amostras utilizadas nos ensaios sejam exatamente iguais. Os menores desvios observados a 70°C decorrem possivelmente do fato de que nessa temperatura, o estresse térmico e a elevada taxa de remoção de umidade provocam danos físicos à estrutura dos tecidos foliares, com o rompimento dos estômatos, o que contribui para diminuir a resistência ao transporte de vapor d'água do interior da estrutura foliar para o ambiente. Assim, a influência dessas estruturas no processo é reduzida, o que indiretamente uniformiza o processo e resulta em ensaios com curvas cinéticas semelhantes.

As curvas de cinética de secagem mostram a influência significativa da temperatura na secagem da folha de aroeira. A secagem das folhas aconteceu num intervalo de tempo maior para a temperatura de 50°C, com tempo de secagem de cerca de 700 min. Aumentando a temperatura de 50 para 60°C, o tempo foi reduzido em 43,5% e, aumentando de 60 para 70°C, foi reduzido em 38,5%. O efeito acentuado da temperatura também pode ser observado nas curvas de taxa de secagem mostradas na Figura 4.1(b), na qual tem-se as maiores taxas para a secagem à 70°C (0,025 min⁻¹), seguida da secagem de 60°C (0,014 min⁻¹) e 50°C (0,009 min⁻¹). O aumento na taxa de secagem com o aumento da temperatura é explicado pelo aumento da

energia térmica fornecida às moléculas de água presentes nas folhas, facilitando a sua migração do interior das folhas para a superfície.

Ao observar as curvas de taxa de secagem na Figura 4.1(b), nota-se um período inicial crescente para todas as temperaturas de secagem. Esse período corresponde ao período inicial de indução, durante o qual a folha é aquecida da temperatura ambiente até a temperatura do fluido. Nesse período a taxa de secagem é menor porque parte da energia térmica fornecida está sendo consumida para elevar a temperatura da folha. Após esse período inicial, o comportamento das curvas foi decrescente durante todo o tempo de secagem, o que indica que o processo é controlado por mecanismos internos de transferência de massa. Esse comportamento concorda com o relatado na literatura para a secagem de folhas de aroeira (Berbert *et al.*, (2019) e Goneli *et al.*, (2014)) e de outras espécies, como pitangueira e oliveira Canabarro (2019), hortelã (Rosanova *et al.*, (2017) e Costa *et al.*, (2014)) e manjerição (Lima-Corrêa *et al.*, (2017)).

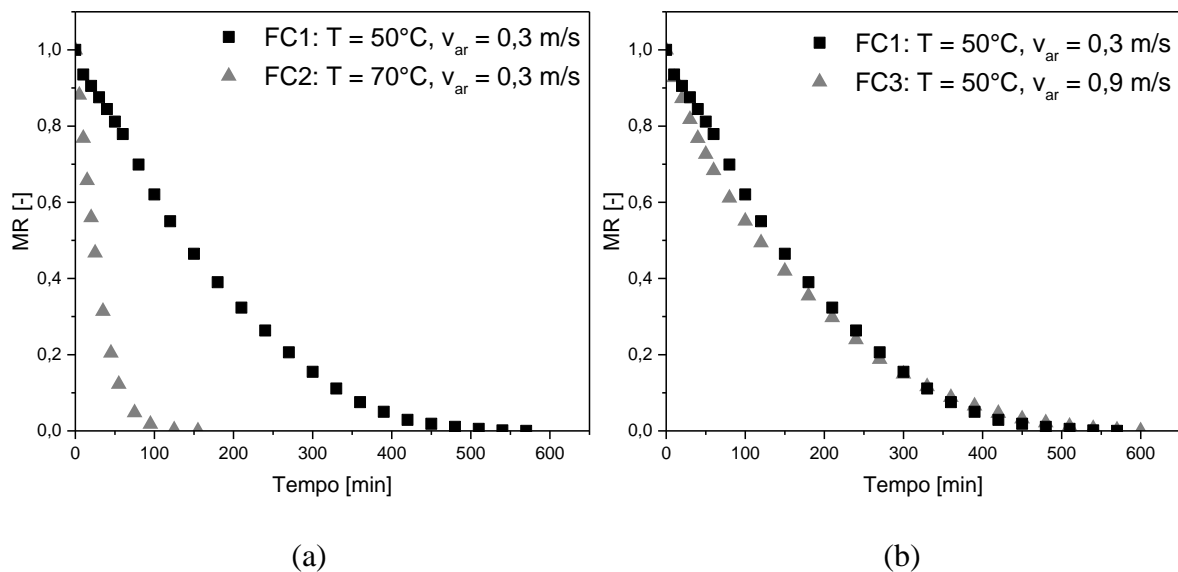
4.2.3 Secagem em leito fixo em camada fina

Ensaios de secagem em leito fixo de camada fina foram efetuados com o objetivo de avaliar possíveis efeitos combinados da temperatura e velocidade do ar nas taxas de secagem, de acordo com o delineamento experimentais descrito no tópico 3.4.2.3.

Inicialmente serão apresentadas e discutidas as curvas de cinética de secagem para algumas condições selecionadas (ensaios FC1, FC2 e FC3), com o objetivo de avaliar seu comportamento em diferentes condições de secagem. As curvas para as demais condições mostraram comportamentos semelhantes em relação aos discutidos aqui e por isso não serão apresentadas.

Na Figura 4.2(a) são apresentadas as curvas de secagem para os ensaios FC1 e FC2, e na Figura 4.2(b) para os ensaios FC1 e FC3.

Figura 4.2. Dados experimentais do adimensional de umidade (MR) em função do tempo (a) velocidade do ar 0,3 m/s e temperatura do ar 50 (FC1) e 70°C (FC2); (b) temperatura do ar 50°C e velocidade do ar 0,3 (FC1) e 0,9 m/s (FC3).



Fonte: Acervo pessoal.

Conforme apresentado no gráfico da Figura 4.2(a), é visível a forte influência da temperatura no processo de secagem. O aumento da temperatura diminuiu significativamente o tempo necessário para que a folha de aroeira atinja o adimensional de umidade próximo a zero. Na condição de 50°C (FC1), o tempo de secagem para as folhas de aroeira é de 570 min, enquanto que para 70°C (FC2), esse valor reduz para 155 min. Esse comportamento reproduz o que já foi observado ao comparar-se as curvas de secagem obtidas em estufa de convecção natural sob diferentes temperaturas.

Na Figura 4.2(b) observa-se que o aumento da velocidade do ar de 0,3 (FC1) para 0,9 m/s (FC3), mantendo-se a temperatura à 50°C, não afetou a velocidade de secagem, sendo que as curvas são praticamente coincidentes, evidenciando que as condições do escoamento não afetam o processo e que a secagem é controlada pelos mecanismos internos, que dependem fortemente da temperatura e da estrutura do material.

Comparadas com a estufa de convecção natural, as taxas de secagem no secador de leito fixo são mais elevadas. As taxas máximas encontradas para os ensaios de secagem em leito fixo em camada fina a 50°C e 70°C foram respectivamente de 0,014 min⁻¹ (ensaio FC1), superior em 56% ao ensaio em estufa, e 0,049 min⁻¹ (FC2), superior em 96% ao ensaio realizado em estufa. Isso ocorre porque as configurações de escoamento do ar de secagem e a forma de contato com o material são diferentes. Enquanto na secagem em estufa de convecção natural o ar circula nas vizinhanças da amostra como resultado da ação de forças de empuxo e o calor é

gradualmente transferido para o seu interior, na secagem em camada fina as folhas são distribuídas formando um leito fixo que é percolado pela corrente de ar, o que favorece o contato entre as fases e, por conseguinte, resulta em maiores taxas de transferência de calor e massa.

Na Tabela 4.3 são apresentados os resultados para a variável resposta do planejamento fatorial, ou seja, o tempo consumido para reduzir o adimensional de umidade até um valor próximo de 0,03.

Tabela 4.3. Tempo de secagem no secador de leito fixo em camada fina.

Ensaio	T _{ar} [°C]	v _{ar} [m/s]	t [min]
FC1	50	0,3	420
FC2	70	0,3	95
FC3	50	0,9	450
FC4	70	0,9	85
FC5*	60	0,6	170
FC6*	60	0,6	140
FC7*	60	0,6	170

* pontos centrais do planejamento

Fonte: Acervo pessoal.

Observa-se na Tabela 4.3 que o tempo de secagem variou entre 85 (ensaio FC4) e 450 min (ensaio FC3). Além disso, a proximidade entre os tempos de secagem observados nos pontos centrais (ensaios FC5/FC6/FC7) indica uma boa reprodutibilidade dos dados experimentais.

A Tabela 4.4 apresenta os efeitos das variáveis independentes e sua interação para o tempo de secagem, admitindo um limite de confiança de 95% (p-valor < 0,05). As variáveis que apresentaram influência estatisticamente significativa estão destacadas em negrito.

Tabela 4.4. Efeitos das variáveis independentes no tempo de secagem no secador de leito fixo em camada fina.

Variáveis	Efeito	Erro padrão	t(3)	p-valor	-95% Limite de confiança	+95% Limite de confiança
Média	268,57	29,77	7,34	0,0052	123,83	313,31
T_{ar} [°C]	-345,00	78,76	-4,38	0,0220	-595,66	-94,342
v _{ar} [m/s]	10,00	78,76	0,13	0,9070	-240,66	260,66
T*v	-20,00	78,76	-0,25	0,8160	-270,66	230,66

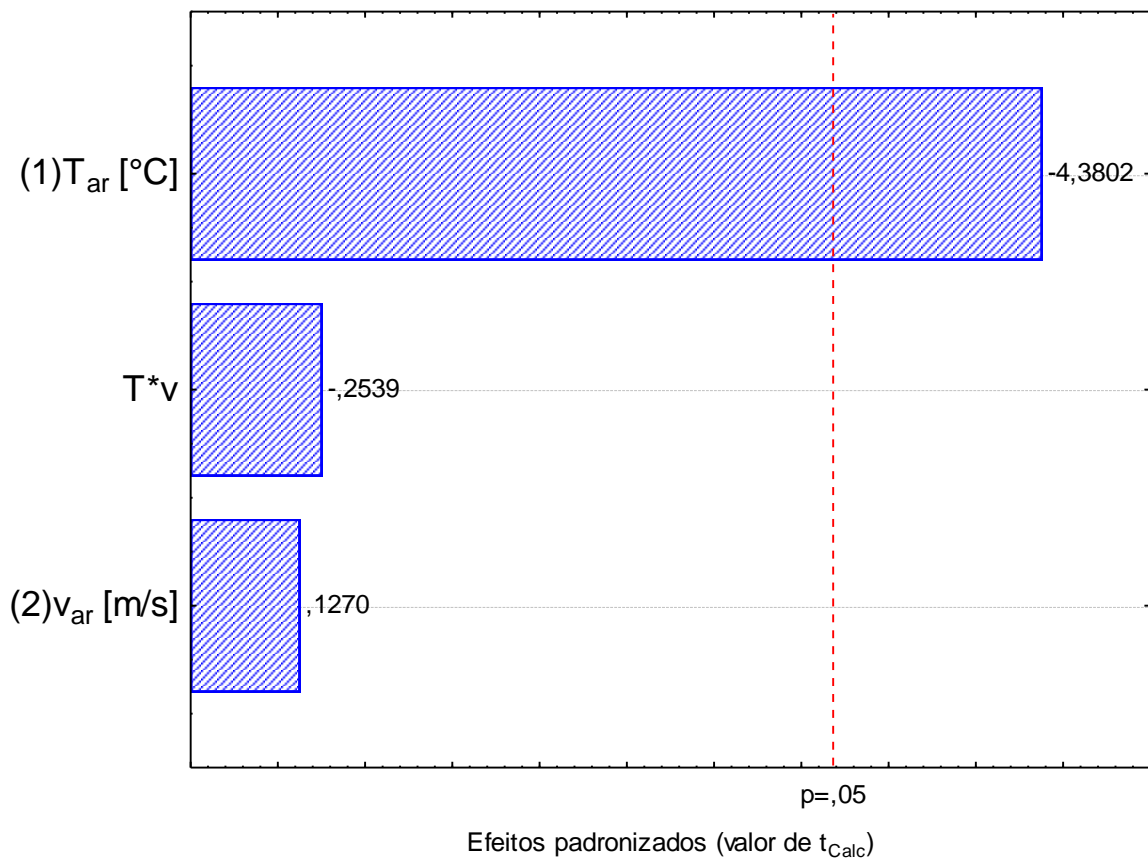
Nota: % da variação explicada (R²):86,53;

Fonte: Acervo pessoal.

De acordo com a Tabela 4.4, a temperatura é a única variável que possui p-valor $< 0,05$, apresentando, portanto, influência estatisticamente significativa, o que corrobora a discussão apresentada na análise da Figura 4.2. Baseando-se nos valores dos efeitos encontrados, a temperatura possui efeito negativo, indicando que o aumento da mesma resulta em menor tempo de secagem, o que é esperado uma vez que o aumento da temperatura do ar de secagem implica em fornecimento de maiores taxas de energia.

O diagrama de Pareto mostrado na Figura 4.3, ilustrar esses resultados.

Figura 4.3. Diagrama de Pareto para o tempo de secagem.



Fonte: Acervo pessoal.

O diagrama de Pareto, mostra, baseado nos valores obtidos pelo teste t, a significância dos efeitos. Os valores encontrados à esquerda da linha tracejada correspondem aos efeitos da velocidade do ar e da interação entre as variáveis ($T*v$), confirmando que a interação não apresenta influência estatisticamente significativa (p-valor $> 0,05$) no tempo de secagem, para as condições adotadas no planejamento. Esses resultados reforçam que os mecanismos internos de transferência de massa controlam o processo de secagem das folhas de aroeira.

Foi testada também a significância do modelo estatístico obtido a partir do planejamento fatorial, utilizando a análise da ANOVA, conforme a Tabela 4.5.

Tabela 4.5. ANOVA para o tempo de secagem.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F_{calc}	p-valor	F_{tab}
Regressão	119525,00	3	39841,67	6,42	0,08	29,46
Resíduos	18610,71	3	6203,57			
Falta de ajuste	18010,71					
Erro puro	600,00					
Total	138135,71	6				

Fonte: Acervo pessoal.

Observa-se um coeficiente de determinação de 86,53%, o que sugere um ajuste apenas razoável do modelo aos dados experimentais. Além disso verificou-se através do teste F uma regressão não significativa, com o $F_{calc} < F_{tab}$. Por esta razão, o modelo estatístico não é considerado adequado para obtenção das superfícies de resposta e curvas de contorno e não será apresentado.

4.2.4 Secagem em tambor rotativo: influência das variáveis de processo

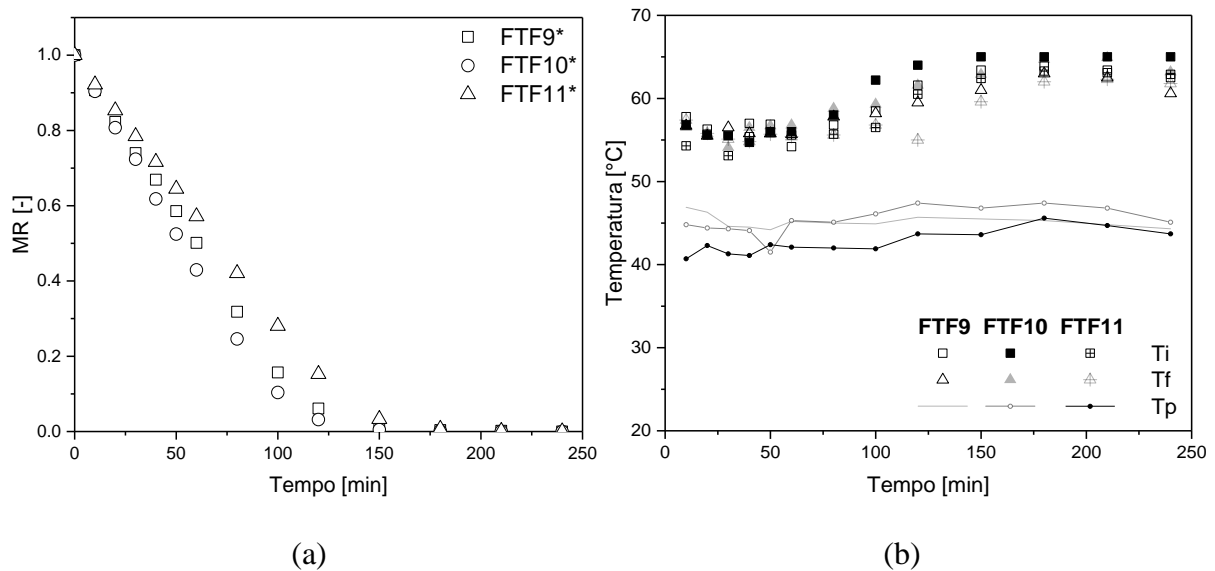
Nos itens 4.2.2 e 4.2.3 foi avaliada a secagem da folha de aroeira em estufa de convecção natural e em secador de leito fixo em camada fina a diferentes temperaturas e velocidades do ar. Os resultados mostraram influência significativa apenas da temperatura no processo de secagem.

No secador de tambor rotativo é possível variar, além da temperatura e velocidade do ar, a massa de folhas e a velocidade de rotação do tambor, o que perfaz um total de 4 variáveis independentes. Para avaliar como esse conjunto de variáveis influencia as taxas de secagem, foram feitos ensaios para as condições descritas no planejamento experimental fracionário 2^{4-1} (Tabela 3.2, item 3.4.3.4), com 8 pontos fatoriais e três repetições no ponto central.

Além da redução da umidade das folhas, durante os ensaios também foram medidas as temperaturas no interior do tambor (T_i), das folhas (T_f) e da parede do tambor (T_p) em função do tempo de secagem, com o objetivo de avaliar o comportamento dinâmico dessas temperaturas durante a secagem no tambor.

Na Figura 4.4 são apresentados os dados de redução de umidade em função do tempo e os dados das temperaturas (T_i , T_f e T_p) em função do tempo para os três ensaios realizados no ponto central do planejamento fracionário, com o objetivo de verificar a reprodutibilidade dos dados. A temperatura da superfície da folha (T_f) foi medida com o termômetro infravermelho e a temperatura T_i foi lida no termopar inserido no interior do leito, que está em contato preferencialmente com a fase gasosa.

Figura 4.4. (a) Dados experimentais do adimensional de umidade em função do tempo: temperatura 60°C , velocidade $0,6\text{ m/s}$, massa 150g e velocidade de rotação 6 rpm (FTF9, FTF10, FTF11); (b) Dados de temperatura no interior do tambor (T_i), da folha (T_f) e da parede do tambor (T_p) em função do tempo de secagem nos ensaios FTF9, FTF10, FTF11.



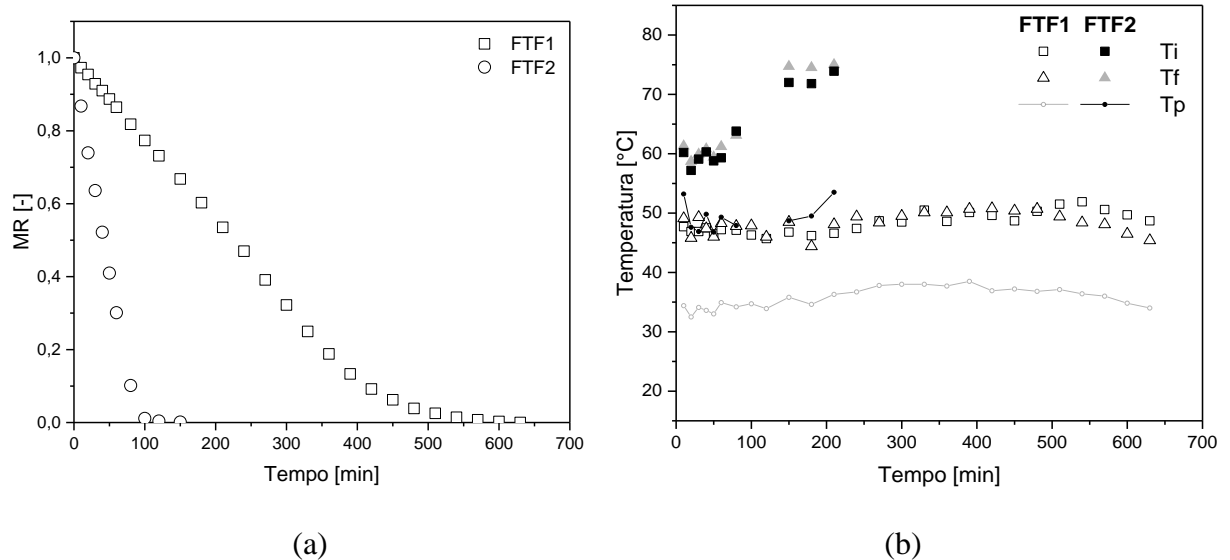
Fonte: Acervo pessoal.

Conforme pode ser observado na Figura 4.4(a), as curvas de secagem para os ensaios do ponto central apresentam diferenças entre si, com os maiores desvios iguais a $9,06\%$, um valor próximo dos observados nos ensaios realizados em estufa de convecção natural. Vários fatores contribuem para dificultar a reprodutibilidade entre diferentes ensaios, como as diferenças naturalmente associadas às características do material que compõe as amostras (como tamanho e formato), o encolhimento e as mudanças na estrutura foliar sofridas durante a secagem e a variabilidade das condições ambientes. Por exemplo, nota-se na Figura 4.4(b) que a temperatura da parede do secador variou entre os ensaios, o que resulta em diferentes taxas de troca de calor com o ambiente e variações nas temperaturas T_i e T_f entre as triplicatas. Nota-se ainda que a temperatura T_i no tempo $t=0$ é próxima de 60°C , cai cerca de 5°C no período inicial da secagem e quando a taxa de remoção de umidade é alta a umidade da folha já foi significativamente reduzida, a partir de aproximadamente 75 min , ela volta a aumentar,

mantendo-se entre 60 e 65°C. Observa-se, portanto, que os valores de temperatura no final da secagem, próximos a 65°C, estão acima da temperatura do ar na entrada, 60°C. O ajuste da temperatura do ar na entrada do secador é feito manualmente no início do experimento através do variador de voltagem e está sujeito à oscilações devido à alterações nas condições ambientes e na rede elétrica, que somadas às incertezas experimentais nas medidas de temperatura efetuadas com o termômetro de infravermelho podem explicar essa discrepância, que foi observada também em outros ensaios efetuados a temperaturas acima de 60°C. Em geral, a temperatura da superfície da folha (T_f) acompanha de perto a variação da temperatura T_i , evidenciando um bom contato entre o ar de secagem e as folhas dentro do tambor.

A seguir serão apresentados os gráficos comparativos que ilustram o comportamento da redução de umidade e variação das temperaturas para algumas condições avaliadas. Na Figura 4.5 são apresentados os ensaios FTF1 e FTF2, nos quais variou-se a temperatura do ar de secagem (50 e 60°C) e a velocidade de rotação do tambor (3 e 9 rpm).

Figura 4.5.(a) Dados experimentais do adimensional de umidade em função do tempo: $T_{ar} = 50^\circ\text{C}$, $v_{ar} = 0,3 \text{ m/s}$, $m = 100 \text{ g}$ e $r = 3 \text{ rpm}$ (FTF1) e $T_{ar} = 70^\circ\text{C}$, $v_{ar} = 0,3 \text{ m/s}$, $m = 100 \text{ g}$ e $r = 9 \text{ rpm}$ (FTF2); (b) Dados de temperatura no interior do tambor (T_i), da folha (T_f) e da parede do tambor (T_p) em função do tempo de secagem.



Fonte: Acervo pessoal.

Observa-se, pela Figura 4.5(a), que o ensaio FTF1, com temperatura de 50°C, atingiu o equilíbrio dinâmico ao final de 600 min de secagem, enquanto que no ensaio FTF2, com temperatura de 70°C, o equilíbrio foi alcançado depois de aproximadamente 150 min de secagem, quando o valor de MR é igual a 0,0014, o que representa uma redução de cerca de 80% no tempo de secagem.

Embora os ensaios FTF1 e FTF2 tenham sido efetuados com diferentes rotações do tambor, nas duas condições foi observada boa mistura e movimentação das folhas. Tendo sido constatado nos ensaios em estufa e camada fina uma influência significativa da temperatura do ar na velocidade de secagem, é razoável assumir que o aumento expressivo na taxa de remoção de umidade pode ser atribuído à elevação da temperatura. Esse comportamento é corroborado pela constatação, nos ensaios realizados na estufa e em camada fina, que a secagem das folhas de aroeira ocorre predominantemente no período de taxa decrescente e é controlada por mecanismos internos de transporte de umidade, os quais são favorecidos pelo aumento da temperatura.

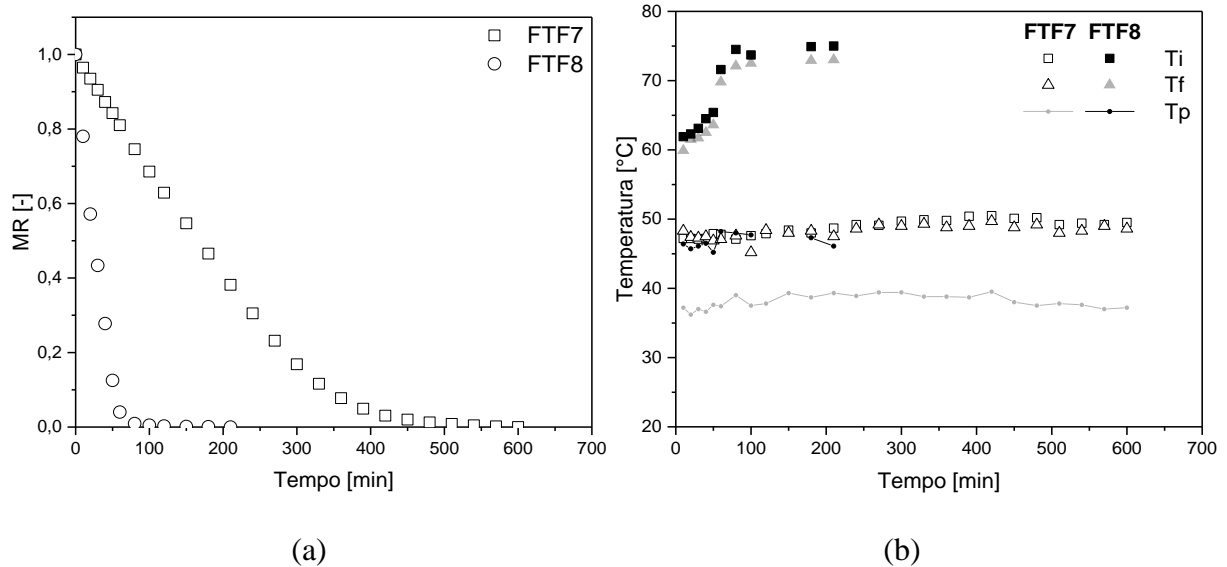
A Figura 4.5(b) apresenta o comportamento das temperaturas T_i , T_f e T_p ao longo da secagem nos dois ensaios. No ensaio FTF1, T_f variou entre 44,4 e 50,8°C, enquanto a T_i variou entre 45,7 e 51,9°C, portanto no final da secagem ambas permaneceram próximas à temperatura de entrada do ar (50°C). A temperatura da parede, T_p , manteve-se em média igual a 35,6°C.

Para o ensaio FTF2, no intervalo de 100 min observa-se que T_f variou entre 58,7 e 63,1°C, enquanto a T_i variou entre 57,2 e 63,8°C. Ao final desse tempo as folhas já tinham umidade próxima de zero e a energia fornecida passou a ser utilizada no aquecimento das folhas em razão disso T_f passa a aumentar até atingir valores próximos de 75°C. Assim, como nos ensaios da Fig. 4.4, observa-se no final desse ensaio, uma temperatura de saída (75°C) maior do que a temperatura de entrada, 70°C, pelas razões já mencionadas. Para essa condição T_p manteve-se em média, igual a 49,8°C, sendo que o ambiente se encontrava próximo a 30°C, portanto ocorreu maior dissipação de energia para o ambiente.

Nos ensaios FTF3 e FTF4, que também mostram o efeito da temperatura somado ao da velocidade de rotação, os resultados obtidos foram semelhantes aos apresentados e discutidos para os ensaios FTF1 e FTF2 (ver Figura 8.1 no ANEXO A).

Na Figura 4.6 estão apresentados os resultados dos ensaios FTF7 e FTF8, nos quais também foram variadas a temperatura do ar de secagem e a velocidade de rotação do tambor, mas agora com uma massa inicial de folhas igual a 200 g e velocidade do ar igual a 0,9 m/s.

Figura 4.6. (a) Dados experimentais do adimensional de umidade em função do tempo: Tar = 50°C, v_{ar} = 0,9m/s, m = 200g e r = 3rpm (FTF7) e Tar = 70°C, v_{ar} = 0,9m/s, m = 200g e r = 9rpm (FTF8); (b) Dados de temperatura no interior do tambor (Ti), da folha (Tf) e da parede do tambor (Tp) em função do tempo de secagem.



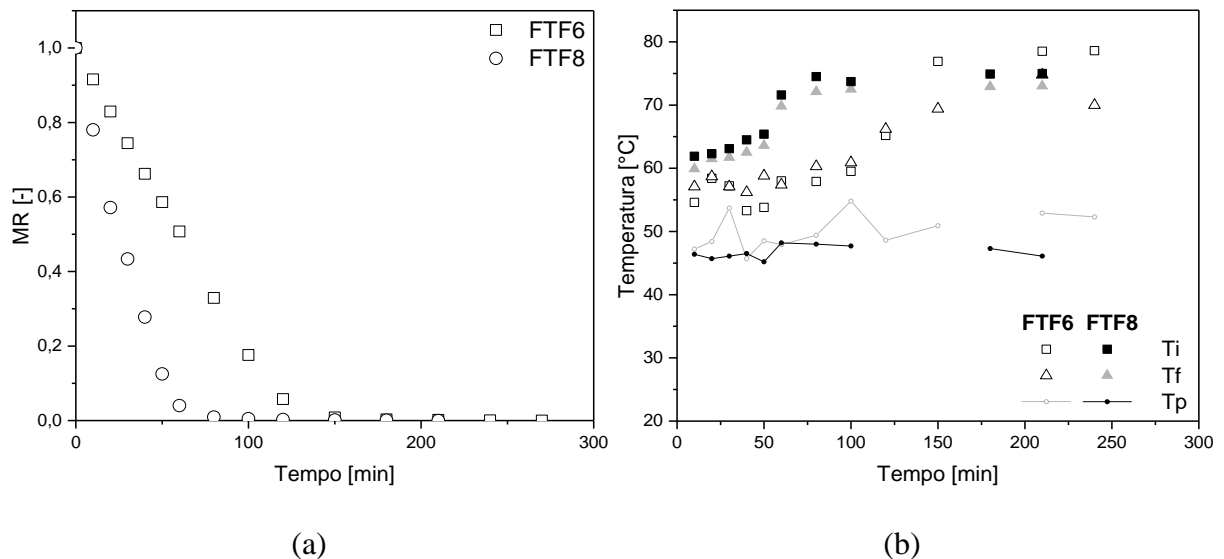
Fonte: Acervo pessoal.

Para o ensaio FTF7, a 50°C, o comportamento da curva de secagem foi similar ao discutido anteriormente para o ensaio FTF1, com uma pequena redução no tempo de secagem, que aqui foi igual a 570 min. Considerando que a massa inicial de folhas é maior do que no ensaio FTF1, o aumento da taxa de fornecimento de energia devido à maior vazão de ar fornecido pode ter contribuído para a pequena variação no tempo de secagem entre os ensaios FTF1 e FTF7. As temperaturas T_i e T_f permaneceram estáveis durante o processo, em valores um pouco inferiores a 50°C.

No ensaio FTF8, a 70°C, o tempo requerido para a secagem foi o similar ao do FTF2, cerca de 150 min. Diferente do ensaio FTF2, em que as temperaturas T_f e T_i se mantiveram em um patamar constante próximo de 60°C durante a secagem, aqui essas temperaturas mostraram tendência de aumento. T_f aumentou de 59,9°C até 69,8°C (no tempo $t=60$ min), até estabilizar em um patamar próximo de 75°C entre 100 e 150 min, mantendo-se ligeiramente inferior ao valor de T_f no final do processo. A mesma discrepância encontrada no ensaio FTF2 entre as temperaturas de entrada e saída podem ser observadas no ensaio FTF8. Em relação ao ensaio FTF2, aqui temos uma maior massa inicial de folhas, consumindo mais energia para elevar sua temperatura do valor inicial até a temperatura do gás. Assim, no curto tempo de secagem, apenas uma parcela da energia fornecida foi consumida na evaporação da umidade.

A contribuição da velocidade do ar de secagem no processo pode ser avaliada na Figura 4.7, que mostra os ensaios FTF6 e FTF8, conduzidas a 70°C com 200 g de folhas, nos quais foram variadas a velocidade do ar de secagem e a velocidade de rotação do tambor. Ressalta-se que, apesar da alteração na velocidade de rotação do tambor, nos dois ensaios foi observada boa movimentação das folhas, sem evidências de que o padrão de mistura tenha sido alterado entre os ensaios.

Figura 4.7. (a) Dados experimentais do adimensional de umidade em função do tempo: $T_{ar} = 70^{\circ}C$, $v_{ar} = 0,3m/s$, $m = 200g$ e $r = 3rpm$ (FTF6) e $T_{ar} = 70^{\circ}C$, $v_{ar} = 0,9m/s$, $m = 200g$ e $r = 9rpm$ (FTF8); (b) Dados de temperatura no interior do tambor (T_i), da folha (T_f) e da parede do tambor (T_p) em função do tempo de secagem.



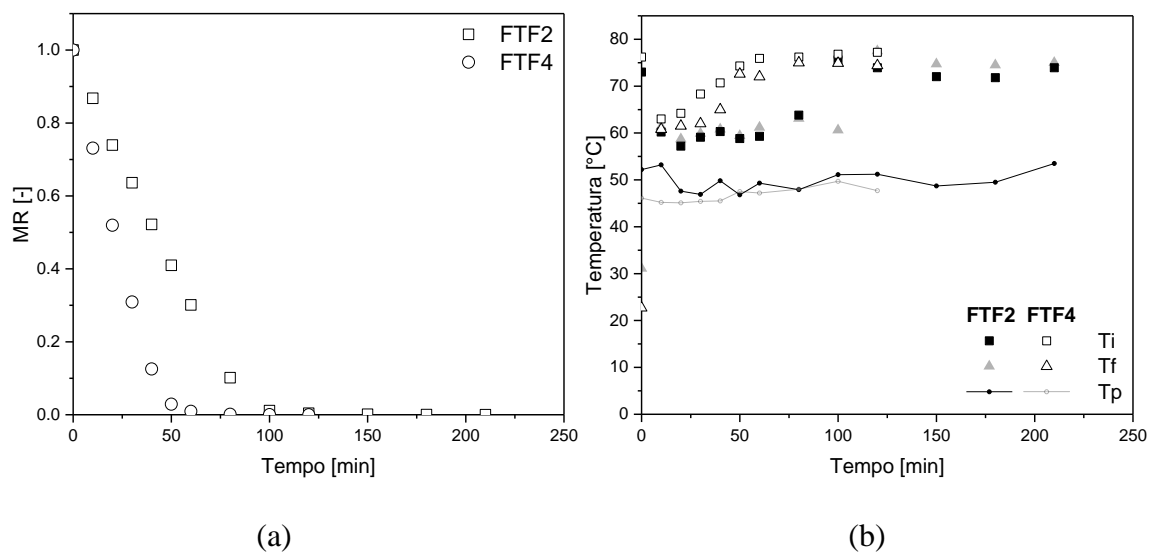
Fonte: Acervo pessoal.

Nota-se na Figura 4.7(a) que as curvas cinéticas apresentam diferenças significativas, com menores taxas de secagem no ensaio FTF6 e redução no tempo de secagem de 210 min no ensaio FTF 6 para cerca de 150 min no ensaio FTF8. Como a mudança na velocidade de rotação do tambor não alterou de forma significativa o padrão de mistura das folhas essa diferença poderia, em uma primeira análise, ser atribuída ao aumento da velocidade do ar de secagem de 0,3 para 0,9 m/s. Contudo, na avaliação da cinética de secagem em camada fina, em que v_{ar} variou de 0,3 a 0,9 m/s e T_{ar} entre 50 e 70°C não foi observada influência significativa da velocidade do ar na taxa de secagem. Além disso, as curvas de cinética de secagem tanto em estufa como em camada-fina apresentaram apenas o período de secagem a taxa decrescente, o que indica que a remoção de umidade é limitada por mecanismos internos de transporte. Dessa forma não se esperava que as taxas de secagem apresentassem dependência da velocidade ou vazão do ar.

Ao observar a Fig. 4.7(b) pode-se notar que no intervalo de 0 a 150 min, as temperaturas T_f e T_p no ensaio FTF6 foram significativamente menores do que as do ensaio FTF 8, apesar de ambos os ensaios terem sido efetuados com o ar de entrada a 70°C . Isso pode ter ocorrido porque no nível baixo de velocidade do ar ($0,3\text{ m/s}$) a tela do tambor rotativo atua como um anteparo e reduz a vazão de ar que chega efetivamente no interior do tambor, limitando o fornecimento de energia. Assim, as temperaturas T_f e T_i atingem valores mais baixos em comparação com o ensaio FTF8. Isso é observado desde o início da secagem, mas as diferenças aumentam ao longo do tempo e apenas no final do processo, quando as folhas já estão quase secas, as temperaturas tendem a se aproximar da temperatura do ar na entrada. Por exemplo, T_f aumentou de $59,9^\circ\text{C}$ até $73,7^\circ\text{C}$ no intervalo de 10 a 150 min no ensaio FTF 8, e nesse mesmo intervalo variou de $57,1$ até $60,2^\circ\text{C}$ para o ensaio FTF6. No ensaio FTF6 a temperatura da parede T_p também oscilou de forma mais intensa. As menores temperaturas locais no ensaio FTF6 em relação ao FTF8 podem justificar as menores taxas de secagem para esse ensaio.

Padrões similares de comportamento dos dados de redução de umidade e de temperaturas podem ser observados comparando-se os ensaios FTF2 e FTF4 (Figura 4.8(a) e Figura 4.8(b)), a 70°C , com $m=100\text{g}$, em que foram variadas v_{ar} e a velocidade de rotação. Nesse caso, as diferenças entre as temperaturas T_f nos dois ensaios foram inicialmente pequenas mas alcançaram valores superiores a 10°C entre 50 e 100 min.

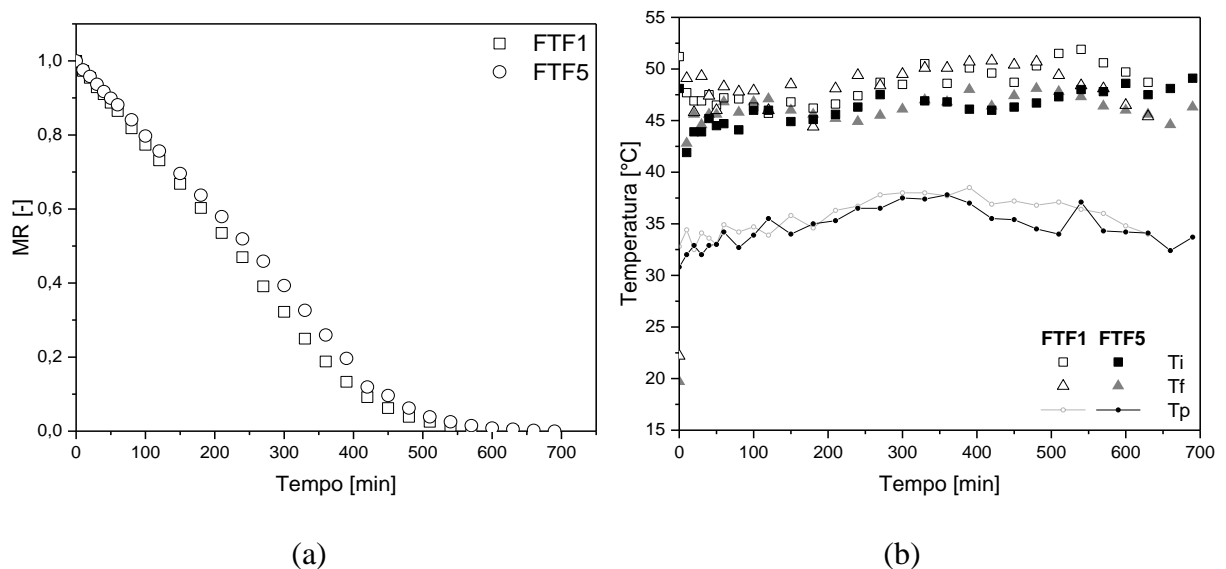
Figura 4.8. (a) Dados experimentais do adimensional de umidade em função do tempo: $T_{\text{ar}} = 70^\circ\text{C}$, $v_{\text{ar}} = 0,3\text{ m/s}$, $m = 100\text{g}$ e $r = 9\text{rpm}$ (FTF2) e $T_{\text{ar}} = 70^\circ\text{C}$, $v_{\text{ar}} = 0,9\text{ m/s}$, $m = 100\text{g}$ e $r = 3\text{rpm}$ (FTF4); (b) Dados de temperatura no interior do tambor (T_i), da folha (T_f) e da parede do tambor (T_p) em função do tempo de secagem.



A comparação entre os ensaios equivalentes no nível baixo de temperatura (50°C), FTF1 e FTF3, bem como FTF5 e FTF7, respectivamente com massas de 100 e 200 g, também mostram a existência de uma região em que as temperaturas T_i e T_f nos ensaios com $v_{\text{ar}}=0,3$ m/s permaneceram inferiores aos valores observados nos ensaios com $v_{\text{ar}}=0,9$ m/s (ver Figura 8.2 e Figura 8.3 no ANEXO A). Os limites de velocidade do ar e temperaturas foram fixados com base nos ensaios em camada-fina, com o intuito de comparar os resultados. Contudo, as condições de operação no tambor e na camada-fina são muito diferentes em aspectos como o volume de folhas processado, as resistências do sistema ao escoamento do ar e interação com o ambiente. Os resultados sugerem que no tambor rotativo a velocidade nominal de 0,3 m/s, calculada com base na vazão medida na linha e na área da seção de entrada, não corresponde à velocidade do ar em contato com as folhas no seu interior e que, na condição de menor vazão, a energia fornecida limita o aquecimento do material e reduz as taxas de secagem.

Na Figura 4.9 estão apresentados os ensaios FTF1 e FTF5, a 50°C e 0,3 m/s, nos quais variam a massa de folhas e a velocidade de rotação do tambor, sendo o ensaio FTF1 com níveis baixos de massa e rotação (100 g e 3 rpm) e o FTF5 com níveis altos de massa e rotação (200 g e 9 rpm).

Figura 4.9. (a) Dados experimentais do adimensional de umidade em função do tempo: $T_{\text{ar}} = 50^{\circ}\text{C}$, $v_{\text{ar}} = 0,3$ m/s, $m = 100\text{g}$ e $r = 3\text{rpm}$ (FTF1) e $T_{\text{ar}} = 50^{\circ}\text{C}$, $v_{\text{ar}} = 0,3$ m/s, $m = 200\text{g}$ e $r = 9\text{rpm}$ (FTF5); (b) Dados de temperatura no interior do tambor (T_i), da folha (T_f) e da parede do tambor (T_p) em função do tempo de secagem.



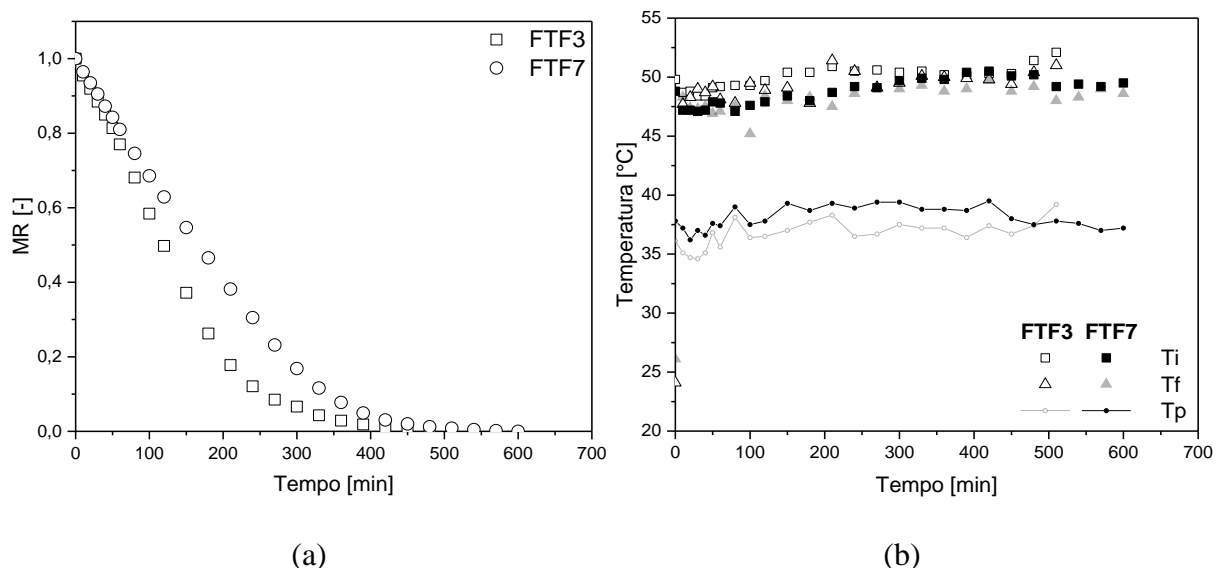
Fonte: Acervo pessoal.

Como é mostrado na Figura 4.9(a), as curvas de redução de umidade dos ensaios FTF5 e FTF1 estão próximas, as diferenças são menores do que as observadas nas repetições dos

pontos centrais, indicando que o aumento da massa e da velocidade de rotação tiveram pouca influência na taxa de redução de umidade para as condições avaliadas. Os dados de temperaturas em função do tempo mostram que no ensaio FTF5, realizado com massa de 200g e 3 rpm as temperaturas T_i e T_f são um pouco inferiores do que as observadas no ensaio FTF1, possivelmente devido à maior massa de material, que requer mais energia para aquecimento. Essas diferenças foram pequenas e não resultaram em alterações significativas nas taxas de secagem. Nos dois ensaios a temperatura da parede, T_p , flutuou em relação a um valor médio, assim como foi observado no ensaio FTF6, com a mesma velocidade do ar (0,3 m/s). As curvas de cinética de secagem dos ensaios FTF4 e FTF8, obtidas a 70°C com $v_{ar}=0,9$ m/s e com as mesmas combinações dos níveis de massa e velocidade de rotação mostraram resultados similares (ver Figura 8.5 no ANEXO A).

A influência da massa de folhas também pode ser observada na Figura 4.10 com os ensaios FTF3 e FTF7, realizados a 50°C com $v_{ar}=0,9$ m/s, sendo que no ensaio FTF3 foi testada a combinação com o nível baixo de massa e nível alto de rotação (100 g e 9 rpm) e no FTF7 a combinação oposta (200 g e 3 rpm).

Figura 4.10. (a) Dados experimentais do adimensional de umidade em função do tempo: $T_{ar} = 50^\circ\text{C}$, $v_{ar} = 0,9$ m/s, $m = 100$ g e $r = 9$ rpm (FTF3) e $T_{ar} = 50^\circ\text{C}$, $v_{ar} = 0,9$ m/s, $m = 200$ g e $r = 3$ rpm (FTF7); (b) Dados de temperatura no interior do tambor (T_i), da folha (T_f) e da parede do tambor (T_p) em função do tempo de secagem.



Fonte: Acervo pessoal.

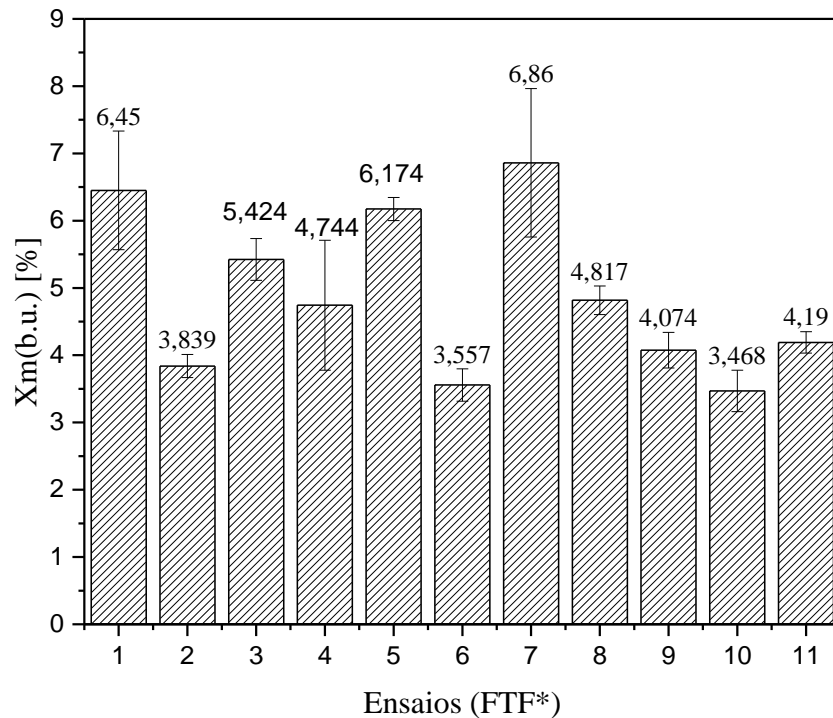
Analisando-se a Figura 4.10(a), observa-se uma diferença maior entre as curvas do que a observada na Figura 4.9. Os dados mostram que a combinação de nível alto para a massa e nível baixo de velocidade de rotação resultou em uma secagem 90 minutos mais lenta. A

diferença entre as duas curvas, contudo, pode ser considerada próxima da que foi observada entre as réplicas da Figura 4.4. A Figura 4.10(b) mostra um comportamento similar ao do caso anterior para a variação das temperaturas T_f e T_i . Uma diferença observada ao comparar-se os ensaios FTF7 e FTF5, ambos com massa de 200 g, é que no ensaio FTF5 ocorreu uma elevação das temperaturas T_f e T_i nos primeiros 50 min da secagem. Isso possivelmente deve-se ao fato de que no período inicial a taxa de secagem é alta e consome uma parcela considerável de energia, o que explica a queda da temperatura do ar e o aquecimento mais lento das folhas. No ensaio FTF7 a maior velocidade do ar (0,9 m/s) resulta em maior taxa de fornecimento de calor e esse efeito não foi observado.

As curvas cinéticas dos ensaios FTF2 e FTF6, realizados a 70°C com combinações similares dos níveis de massa e velocidade de rotação ao discutido para a Figura 4.10 apresentaram o mesmo comportamento da Figura 4.10(a) (ver Figura 8.4 no ANEXO A).

A Figura 4.11 mostra a variação da umidade final em base úmida para cada ensaio realizado no planejamento fatorial fracionário. Nota-se que os valores de umidade estão adequados para o armazenamento, uma vez que são inferiores ao máximo recomendado para armazenamento seguro de folhas medicinais e aromáticas (cerca de 11% em base úmida) (Mujumdar, 2006), com valores mais baixos para os ensaios FTF2, FTF6 e FTF10.

Figura 4.11. Umidade final em base úmida (X_f (b.u.) [%]) dos ensaios realizados em tambor rotativo com parede perfurada.



Nota: * representa a numeração do ensaio fatorial fracionário.

Fonte: Acervo pessoal.

Para complementar a discussão foi realizada a análise estatística do planejamento fatorial fracionário. O delineamento experimental escolhido, do tipo fracionário com resolução IV, tem como limitação o fato de que na análise ANOVA os efeitos principais de uma variável não são estimados isoladamente, mas estão acompanhados de efeitos de interações de 2ª ordem entre os três fatores restantes. Contudo, quando os efeitos de interações de 2ª ordem ou superiores podem ser considerados desprezíveis, o planejamento é útil para uma avaliação preliminar dos efeitos dos diferentes fatores e níveis do processo visando uma posterior otimização, com um número de experimentos reduzido (Rodrigues e Iemma, 2009).

Na Tabela 4.6 estão apresentados os resultados encontrados para o planejamento realizado no tambor rotativo utilizando como variáveis resposta o tempo de secagem, tendo-se adotado como critério o tempo no qual o adimensional de umidade (MR) alcançava um valor o mais próximo possível de 0,002.

Tabela 4.6. Resultados do planejamento experimental para o tempo na secagem no tambor rotativo com parede perfurada.

Ensaio	T _{ar} [°C]	v _{ar} [m/s]	m [g]	r [rpm]	t [min]
FTF1	50	0,3	100	3	600
FTF2	70	0,3	100	9	150
FTF3	50	0,9	100	9	480
FTF4	70	0,9	100	3	80
FTF5	50	0,3	200	9	660
FTF6	70	0,3	200	3	210
FTF7	50	0,9	200	3	570
FTF8	70	0,9	200	9	150
FTF9*	60	0,6	150	6	210
FTF10*	60	0,6	150	6	180
FTF11*	60	0,6	150	6	210

Nota: * pontos centrais.

Fonte: Acervo pessoal.

Ao analisar os tempos encontrados, observa-se uma variação entre 80 min (FTF4) e 660 min (FTF5) e boa proximidade entre os pontos centrais para o tipo de material analisado, indicando boa reprodutibilidade entre os ensaios. A Tabela 4.7 apresenta a influência dos efeitos das variáveis independentes e suas interações para o tempo de secagem, admitindo um limite de confiança de 90% (p-valor < 0,1). As variáveis que apresentaram efeito estatisticamente significativos estão destacadas em negrito.

Tabela 4.7. Efeitos das variáveis independentes e suas interações no tempo de secagem da folha de aroeira no tambor rotativo com parede perfurada.

Variáveis	Efeito	Erro padrão	t(3)	p-valor	-90% Limite de confiança	+90% Limite de confiança
Média	318,18	42,00	7,58	0,0048	219,34	417,02
T_{ar} [°C]	-430,00	98,50	-4,37	0,0222	-661,81	-198,19
v _{ar} [m/s]	-85,00	98,50	-0,86	0,4516	-316,81	146,81
m [g]	70,00	98,50	0,71	0,5286	-161,81	301,81
r [rpm]	-5,00	98,50	-0,05	0,9627	-236,81	226,81
T*v	20,00	98,50	0,20	0,8521	-211,81	251,81
T*m	-5,00	98,50	-0,05	0,9627	-236,81	226,81
T*r	10,00	98,50	0,10	0,9255	-221,81	241,81

Nota: % variação explicada (R²): 87,16.

Fonte: Acervo pessoal.

Entre as variáveis principais, os fatores que mais influenciaram no tempo, com as maiores estimativas dos efeitos, foram nessa ordem a temperatura (T_{ar}), a velocidade do ar (v_{ar}) e a massa de folhas (m). A velocidade de rotação do tambor apresentou isoladamente o menor

efeito principal e maior p-valor (0,9627). As interações de primeira ordem entre a temperatura e as demais variáveis também não se mostraram significativas, de onde se pode inferir que interações de ordem mais alta também não são relevantes. Com base nos resultados optou-se por excluir a velocidade de rotação em uma nova análise, já que dentre as variáveis testadas ela apresentou o menor efeito principal e maior p-valor. Pela mesma razão, os termos das interações entre as variáveis também foram eliminados. Assim, a Tabela 4.8 apresenta as estimativas das variáveis de maior influência no tempo de secagem, com seus respectivos valores de efeito, erro padrão, teste t, p-valor e os intervalos de confiança. As variáveis que apresentam efeito estatisticamente significativo estão destacadas em negrito.

Tabela 4.8. Estimativa dos principais efeitos das variáveis no tempo de secagem da folha de aroeira no tambor rotativo com parede perfurada.

Variáveis	Efeito	Erro padrão	t(7)	p-valor	-90% Limite de confiança	+90% Limite de confiança
Média	318,18	27,75	11,46	0,0000	265,60	370,77
T_{ar} [°C]	-430,00	65,10	-6,61	0,0003	-553,32	-306,68
v _{ar} [m/s]	-85,00	65,10	-1,31	0,2329	-208,32	38,32
m [g]	70,00	65,10	1,08	0,3178	-53,32	193,32

Nota: % variação explicada (R²): 86,92.

Fonte: Acervo pessoal.

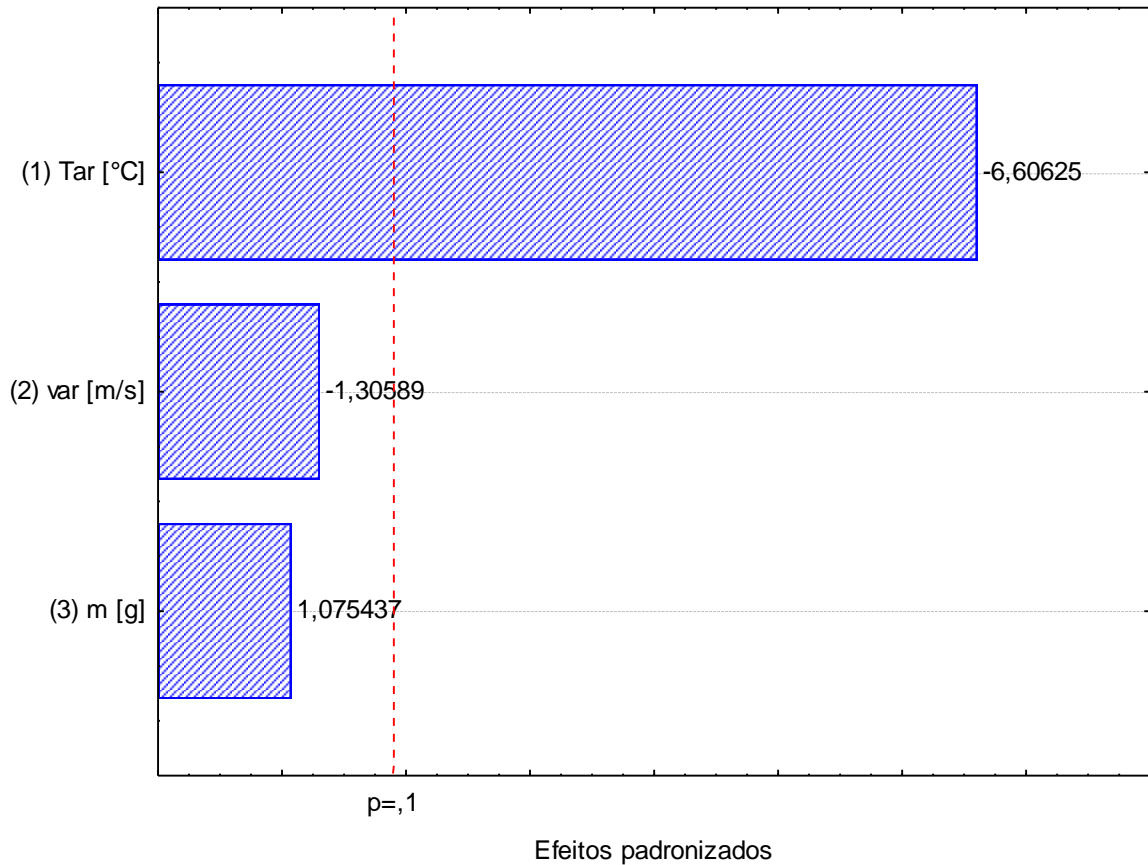
Pelos resultados apresentados na Tabela 4.8, juntamente com o diagrama de Pareto (Figura 4.12) nota-se que a temperatura do ar de secagem é a única variável com efeito estatisticamente significativo sobre o tempo de secagem, para um intervalo de confiança de 90% (p-valor $\leq 0,1$), sendo a única entre as variáveis cujo efeito encontra-se localizado à direita do limiar da significância (p-valor $\leq 0,1$). Baseando-se nos valores dos efeitos encontrados, a temperatura possui efeito negativo, indicando que o aumento da temperatura resulta em menor tempo de secagem. Esse resultado concorda com os observados para as curvas cinéticas, nas quais ao utilizar a temperatura de 70°C, são observadas maiores taxas de secagem.

Nota-se ainda na Tabela 4.8 que, nas faixas investigadas, a velocidade do ar e a massa de folhas não apresentaram influência estatisticamente significativa para o tempo de secagem, para um intervalo de confiança de 90% (p-valor $\leq 0,1$).

Embora não tenham sido estatisticamente significativas na análise de regressão, as curvas cinéticas apresentaram diferenças para algumas condições em que os níveis de velocidade do ar ou de massa do material foram variados (conforme foi discutido na análise das Figura 4.8, Figura 4.9 e Figura 4.10). Os resultados apontam para a necessidade de um

planejamento com maior número de níveis para investigar em maiores detalhes o efeito dessas variáveis.

Figura 4.12. Diagrama de Pareto para o tempo de secagem.



Fonte: Acervo pessoal.

Além da análise em função do tempo como variável resposta, foi avaliada também a influência das variáveis no parâmetro de cor a^*/b^* da folha, conforme a Tabela 4.9. Esta razão é comumente utilizada como critério para avaliação de deterioração da cor das plantas e, quanto maior o valor, mais intensa a deterioração (ARSLAN *et al.*, 2010; RAHIMMALEK E GOLi, 2013; ROSANOVA, 2017).

Tabela 4.9. Resultados do planejamento experimental para o parâmetro colorimétrico a^*/b^* na secagem no tambor rotativo com parede perfurada.

Ensaio	T _{ar} [°C]	v _{ar} [m/s]	m [g]	r [rpm]	a*/b* [-]
FTF1	50	0,3	100	3	-0,09 ± 0,11
FTF2	70	0,3	100	9	0,14 ± 0,02
FTF3	50	0,9	100	9	-0,05 ± 0,04
FTF4	70	0,9	100	3	0,12 ± 0,03
FTF5	50	0,3	200	9	-0,22 ± 0,05
FTF6	70	0,3	200	3	0,13 ± 0,02
FTF7	50	0,9	200	3	-0,12 ± 0,08
FTF8	70	0,9	200	9	0,13 ± 0,02
FTF9*	60	0,6	150	6	0,12 ± 0,03
FTF10*	60	0,6	150	6	0,10 ± 0,02
FTF11*	60	0,6	150	6	0,13 ± 0,02
<i>In natura</i>					-0,51±0,07

Fonte: Acervo pessoal.

De forma geral o processo de secagem contribuiu para aumentar a razão a^*/b^* , uma vez que foi encontrado $-0,51 \pm 0,07$ para a folha *in natura*. Os valores da razão a^*/b^* variaram entre $-0,22 \pm 0,05$ (Ensaio FTF5) e $0,14 \pm 0,02$ (FTF2) e possuem boa proximidade entre os pontos centrais, indicando uma boa reprodutibilidade dos ensaios. A Tabela 4.10 apresenta a influência dos efeitos das variáveis principais e suas interações para o parâmetro de cor da folha, admitindo um limite de confiança de 90% (p -valor $< 0,1$). As variáveis que apresentaram efeito estatisticamente significativos estão destacados em negrito.

Tabela 4.10. Efeitos das variáveis independentes e suas interações na razão a^*/b^* de secagem da folha de aroeira no tambor rotativo com parede perfurada.

Variáveis	Efeito	Erro padrão	t(3)	p-valor	-90% Limite de confiança	+90% Limite de confiança
Média	0,03	0,03	1,19	0,3208	-0,03	0,10
T_{ar} [°C]	0,25	0,07	3,71	0,0340	0,09	0,41
v _{ar} [m/s]	0,03	0,07	0,48	0,6627	-0,13	0,19
m [g]	-0,05	0,07	-0,76	0,5034	-0,21	0,11
r [rpm]	-0,01	0,07	-0,10	0,9250	-0,16	0,15
T*v	-0,04	0,07	-0,63	0,5740	-0,20	0,12
T*m	0,05	0,07	0,77	0,4986	-0,11	0,21
T*r	0,02	0,07	0,34	0,7577	-0,14	0,18

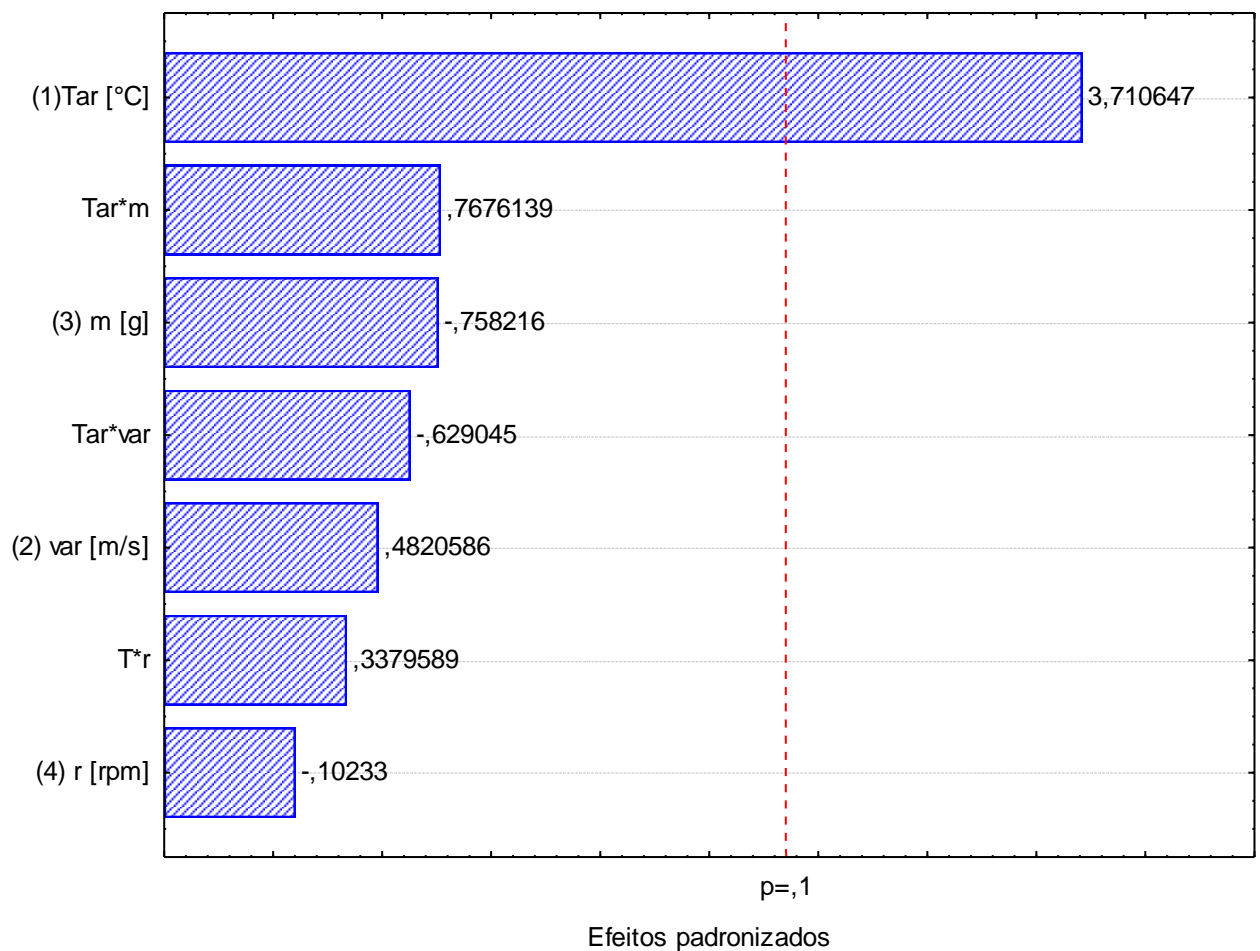
Nota: % variação explicada (R²): 83,94.

Fonte: Acervo pessoal.

Assim como foi observado no planejamento para o tempo de secagem, a velocidade de rotação foi a variável que apresentou menor efeito e maior p -valor (0,9250) entre as variáveis

principais, e, portanto, pode ser eliminada da ANOVA. Entre as demais variáveis e suas interações, nota-se que a temperatura do ar de secagem é a única que exerce efeito estatisticamente significativo na razão a^*/b^* , para um intervalo de confiança de 90% (p -valor $\leq 0,1$). O diagrama de Pareto, Figura 4.13, ilustra esse resultado. Conforme apresentado na Tabela 4.10, a temperatura possui efeito positivo, indicando que o aumento da mesma contribui para o aumento do valor da razão a^*/b^* . O aumento do valor de a^*/b^* foi observado para todas os ensaios de secagem e foi mais expressivo para os ensaios realizados a 70°C.

Figura 4.13. Diagrama de Pareto para a razão a^*/b^* de secagem.

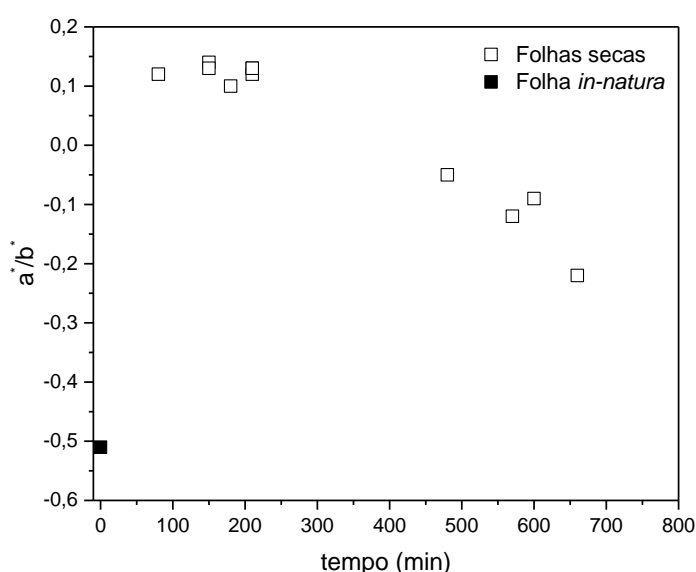


A razão a^*/b^* também pode ser correlacionada com o tempo de secagem, como mostra a Figura 4.14.

Nota-se que os valores mais altos de a^*/b^* foram observados para os menores tempos de secagem, nos quais a temperatura do ar foi de 60 ou 70°C. Os valores negativos, mais próximos do obtido para a folha *in-natura* ($a^*/b^* = -0,51$) foram alcançados sempre na secagem a 50°C. A menor deterioração foi observada para o ensaio FTF5, com $v_{ar} = 0,3$ m/s, 200 g de folhas e

rotação de 9 rpm ($a^*/b^* = -0,22$). É interessante observar que, dentre as condições testadas, essa combinação de fatores resultou em temperaturas mais brandas para as folhas durante a secagem, pois a temperatura T_f oscilou entre 43°C no início da secagem e 48°C próximo ao final (Figura 4.9(b)). Isso pode ter contribuído para a melhor preservação da cor, apesar do longo tempo de secagem (660 min).

Figura 4.14. Razão a^*/b^* em função do tempo de secagem para as condições do planejamento experimental fracionário.



Fonte: Acervo pessoal

Durante os ensaios, a deterioração da cor foi identificada também pela perda mais intensa da coloração verde (quantificada através do parâmetro a^*) e aumento do tom amarelado (quantificado pelo aumento do parâmetro b^*). Os maiores aumentos nesses parâmetros aconteceram principalmente para os ensaios realizados a 70°C, e corroboram com a resposta estatística do planejamento. Uma intensa perda da cor verde também foi observada por Rahimmalek e Goli (2013) ao realizar a secagem em estufa a 70°C do tomilho, que segundo o autor pode ser justificada pela degradação da clorofila nas células foliares.

Nas fotos mostradas na Figura 4.15 podem ser comparadas as folhas secas no ensaio FTF6 a 70°C e as folhas secas no ensaio FTF5, a 50°C. É evidente que as folhas do ensaio FTF6 apresentaram a coloração mais amarelada e menos verde em relação às folhas do ensaio FTF5.

Também é possível observar que a aparência uniforme do material, corroborando que o secador possibilitou uma secagem homogênea.

Figura 4.15. Cor das folhas após o processo de secagem (a) Ensaio FTF5 com $a^*/b^* = -0,22 \pm 0,05$; (b) Ensaio FTF6 com $a^*/b^* = 0,13 \pm 0,02$.



Fonte: Acervo pessoal.

Em geral foi verificada uma tendência de aumento dos parâmetros a^* e b^* , associados respectivamente à diminuição da coloração verde e aumento do tom amarelo para a secagem de folhas de aroeira. Tal comportamento também foi observado na literatura para a secagem em leito fixo em camada fina de folhas de oliveira para temperatura variando entre 45,9 e 74,1°C (CAGLIARI, 2017) e para a secagem de folhas de menta em tambor rotativo utilizando dois padrões de temperaturas distintos, sendo um constante a 36°C e outro entre 36 e 37°C com picos de elevação para 52-58°C, durante 15 min (TARHAN *et al.*, 2010).

Os objetivos de um planejamento fracionário são identificar a importância relativa dos efeitos principais, verificar a possibilidade de eliminar os fatores que sejam menos relevantes e definir novas faixas de estudo para as variáveis em um novo planejamento (RODRIGUES E IEMMA, 2005). De acordo com as análises efetuadas, a temperatura foi o fator de maior significância na deterioração da cor das folhas e a operação em temperaturas próximas de 50°C mostrou-se mais conveniente para a preservação da cor apesar do aumento significativo do tempo de secagem.

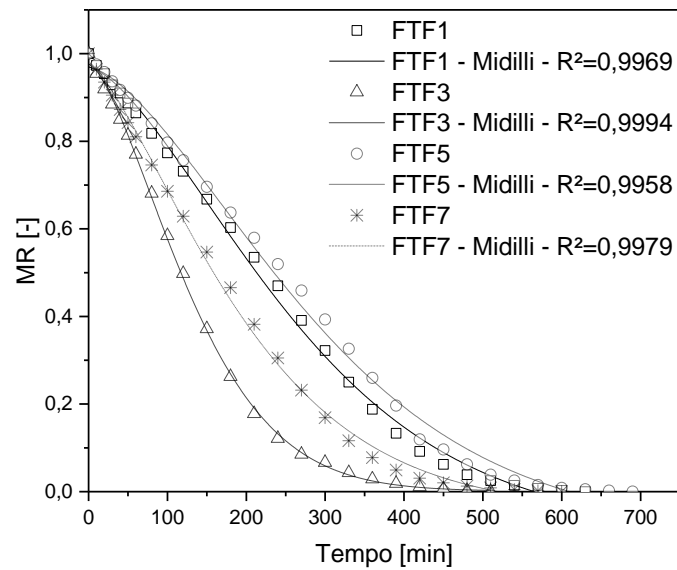
4.2.5 Ajustes de equações para a cinética de secagem no tambor rotativo

Os resultados obtidos mostraram que o secador de tambor rotativo nas condições testadas é adequado para secagem de folhas de aroeira, pois foi possível reduzir a umidade até valores muito baixos, obtendo-se um material efetivamente seco, com boa mistura do material e secagem homogênea. Dessa forma, foi realizado o ajuste dos dados de umidade adimensional em função do tempo obtidos a partir do planejamento fatorial fracionário às equações semi-empíricas apresentadas na Tabela 2.2. Os parâmetros ajustados (k , a , b , n) das equações semi-empíricas, juntamente com o coeficiente de determinação (R^2), a raiz quadrada do erro médio ($RMSE$) e o teste do qui-quadrado (X^2) são apresentados no ANEXO B.

Ao analisar os critérios estatísticos R^2 , $RMSE$ e X^2 , observou-se que as equações apresentaram coeficientes de determinação (R^2) superiores à 0,9000 para todos os ajustes realizados e variaram entre 0,9460 e 0,9994. O $RMSE$ variou entre 0,0097 e 0,0879 e o X^2 variou entre 0,0001 e 0,0077. Esses valores indicam um bom ajuste das equações aos dados experimentais para as condições estudadas. Entretanto, dentre as equações utilizadas, a equação de *Midilli* (Tabela 9.5) foi a que apresentou o melhor ajuste, com $R^2 > 0,9924$; $RMSE < 0,0321$ e $X^2 < 0,0010$, o que indica que esta equação é adequada para descrever as curvas de redução de umidade da folha de aroeira no tambor rotativo.

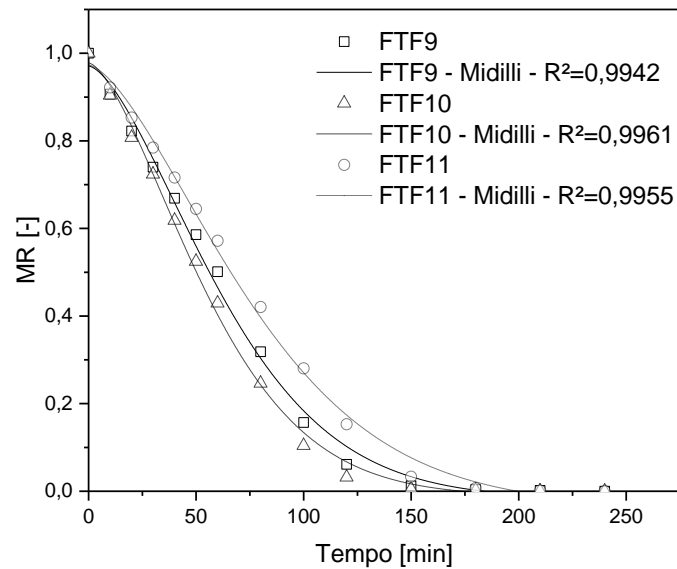
O melhor ajuste a equação de *Midilli* também foi observado por Goneli *et al.* (2014) para a secagem da folha de aroeira em estufa com ventilação forçada, por Doymaz (2014) para a secagem em camada fina de folhas de louro utilizando um secador do tipo bandeja e por Lima-Corrêa *et al.* (2017) para a secagem da folha de manjeriço em leito fixo em camada fina. As curvas mostradas nas Figura 4.16, Figura 4.17 e Figura 4.18 mostram os dados experimentais de adimensional de umidade em função do tempo e os valores preditos pela equação de *Midilli*, agrupados em ensaios de 50, 60 e 70°C.

Figura 4.16. Adimensional de umidade em função do tempo de secagem e valores preditos para a equação de Midilli, para os ensaios realizados a 50°C, FTF1 (50°C, 0,3m/s,100g e 3rpm), FTF3 (50°C, 0,9m/s,100g e 9rpm), FTF5 (50°C, 0,3m/s,200g e 9rpm) e FTF7 (50°C, 0,9m/s,200g e 3rpm).



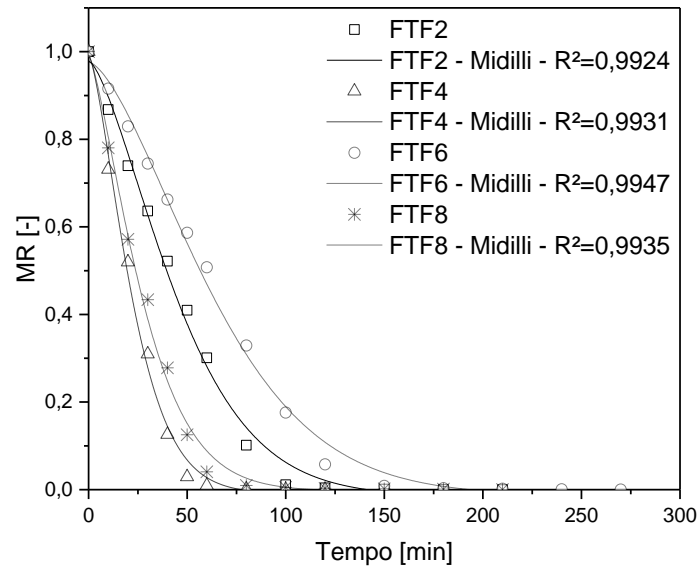
Fonte: Acervo pessoal.

Figura 4.17. Adimensional de umidade em função do tempo de secagem e valores preditos para a equação de Midilli, para os ensaios realizados a 60°C, FTF9/FTF10/FTF11 (60°C, 0,6m/s,150g e 6rpm).



Fonte: Acervo pessoal.

Figura 4.18. Adimensional de umidade em função do tempo de secagem e valores preditos para a equação de *Midilli* para os ensaios realizados a 70°C, FTF2 (70°C, 0,3m/s,100g e 9rpm), FTF4 (70°C,0,9m/s,100g e 3rpm), FTF6 (70°C, 0,3m/s,200g e 3rpm) e FTF8 (70°C, 0,9m/s,200g e 9rpm);



Fonte: Acervo pessoal.

4.3 PLANEJAMENTO DCCR

Nessa etapa será executado um delineamento experimental baseado em um planejamento fatorial do tipo composto central e avaliada a possibilidade dos resultados serem usados para identificar uma condição ótima de operação no tambor rotativo que simultaneamente reduza o tempo de secagem e a deterioração de cor, e preserve ao máximo a concentração de compostos fenólicos e a atividade antioxidante.

4.3.1 Análise de regressão e superfícies de resposta

Conforme observado, o planejamento fatorial fracionário é útil para identificar a importância relativa dos efeitos nas variáveis resposta e as variáveis a serem incluídas nos próximos delineamentos experimentais, mas não é adequado para realizar a otimização de um processo (CALADO; MONTEGOMERY, 2003). Com isso, nesta etapa do trabalho foi realizado um delineamento composto central rotacional (DCCR) para três variáveis independentes, visando avaliar os efeitos da temperatura do ar, velocidade do ar e massa de

folhas sobre o tempo de secagem, parâmetro de cor a^*/b^* , concentração de compostos fenólicos (CFT) e atividade antioxidante (AA).

Para o procedimento de otimização optou-se por fixar a velocidade de rotação do tambor em 3 rpm, uma vez que no planejamento fracionário a mesma não apresentou influência estatisticamente significativa na deterioração da cor. Tendo em vista a forte deterioração da cor observada na secagem a temperaturas acima de 60°C, optou-se por limitar a temperatura de secagem entre 50 e 60°C e manteve-se os intervalos das demais variáveis. Assim, para os níveis -1,68 e +1,68 do planejamento DCCR foram adotados os valores de 50 e 60°C para a temperatura do ar, de 0,30 e 0,90 m/s para a velocidade do ar e de 100 e 200 g para a massa das folhas. A partir desses foram estimados os valores das variáveis no ponto central, $T_{ar}=55$ °C, $v_{ar}=0,60$ m/s, $m=150$ g, e nos níveis -1 e +1, respectivamente iguais a $T_{ar}=52$ °C, $v_{ar}=0,42$ m/s, $m=120,24$ g e $T_{ar}=58$ °C, $v_{ar}=0,78$ m/s, $m=179,76$ g.

Os resultados obtidos nos ensaios experimentais estão apresentados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11. Resultados do tempo de secagem, parâmetro de cor a^*/b^* , CFT e AA obtidos a partir dos ensaios realizados utilizando o DCCR.

Ensaio	T_{ar} [°C]	v_{ar} [m/s]	m [g]	t [min]	a^*/b^* [-]	CFT [mg EAG/g bs]	AA [%]
FTR1	52,0	0,42	120,24	420	-0,111±0,031	21,39±0,79	83,13±0,03
FTR2	52,0	0,42	179,76	450	-0,102±0,029	17,54±0,80	73,27±2,23
FTR3	52,0	0,78	120,24	360	-0,051±0,024	14,73±0,48	54,20±17,60
FTR4	52,0	0,78	179,76	390	-0,073±0,043	19,02±0,48	75,83±0,84
FTR5	58,0	0,42	120,24	240	-0,013±0,019	18,75±0,74	75,65±5,13
FTR6	58,0	0,42	179,76	270	-0,019±0,023	14,79±0,46	60,84±0,36
FTR7	58,0	0,78	120,24	180	0,096±0,014	24,86±0,52	84,14±7,18
FTR8	58,0	0,78	179,76	240	0,039±0,029	15,94±0,23	68,52±1,22
FTR9	50,0	0,60	150,00	600	-0,100±0,053	23,13±0,69	87,49±1,97
FTR10	60,0	0,60	150,00	180	0,102±0,025	17,63±0,72	76,33±3,45
FTR11	55,0	0,30	150,00	360	-0,018±0,015	15,81±0,61	65,89±3,22
FTR12	55,0	0,90	150,00	240	0,067±0,016	20,08±0,78	79,28±1,91
FTR13	55,0	0,60	100,00	240	-0,024±0,017	15,35±0,73	63,87±5,84
FTR14	55,0	0,60	200,00	330	-0,114±0,046	19,30±0,31	85,34±0,72
FTR15	55,0	0,60	150,00	300	-0,032±0,024	18,55±0,50	74,51±2,23
FTR16	55,0	0,60	150,00	300	0,034±0,029	13,73±0,96	57,10±5,56
FTR17	55,0	0,60	150,00	300	0,035±0,024	16,42±0,61	72,02±1,70
<i>In natura</i>					-0,51±0,07	243,74±8,85	89,55±0,71

Fonte: Acervo pessoal.

Conforme apresentado na Tabela 4.11, verificou-se que os tempos de secagem variaram entre 180 min (Ensaio FTR7 e FTR10) e 600 min (FTR9), o parâmetro de cor variou entre -

0,111 (Ensaio FTR1) e 0,102 (Ensaio FTR10), o CFT variou entre 13,73 mg EAG/g.bs (Ensaio FTR16) e 24,86 mg EAG/g.bs (Ensaio FTR7) e a AA variou entre 54,20% (Ensaio FTR3) e 87,49% (Ensaio FTR9).

Pelos dados obtidos, observa-se que, de forma geral, o processo de secagem contribuiu para o aumento no valor da razão a^*/b^* e para a diminuição da concentração de compostos fenólicos e da atividade antioxidante, uma vez que foram encontrados valores de $a^*/b^* = 0,51 \pm 0,07$, $CFT = 243,74 \pm 8,85$ mg EAG/g.bs e $AA = 89,55 \pm 0,1$ para os extratos obtidos a partir da folha *in natura*. El-Massry *et al.* (2009) reportaram $35,00 \pm 0,75\%$ para a concentração de compostos fenólicos e $84,1 \pm 3,2\%$ para a AA em extratos obtidos a partir de folhas *in-natura* da espécie *S. terebinthifolius* cultivadas no Egito. Uliana *et al.* (2016) obtiveram um valor de $221,63 \pm 2,58$ mg EAG/g extrato cru em extratos etanólicos obtidos a partir de folhas secas em estufa a 50°C. Os trabalhos consultados na literatura para o teor de compostos fenólicos obtidos em extratos de folhas *in-natura* ou secas reportam valores em unidades diferentes das utilizadas nesse trabalho, o que impossibilitou a comparação.

De acordo com a literatura, os compostos fenólicos com atividade antioxidante nas folhas de aroeira *in-natura* incluem principalmente ácidos fenólicos e flavonoides, mas a composição relativa de alguns compostos é fortemente alterada após a secagem (EL-MASSRY *et al.*, 2009). A composição de extratos etanólicos obtidos a partir das folhas de aroeira *in-natura* inclui compostos como a quercetina e os ácidos cafeico, siringíco, cumárico, elágico e gálico (ULIANA *et al.*, 2016 EL-MASSRY *et al.*, 2009).

Para a análise estatística da resposta tempo de secagem, foi utilizado como critério o menor adimensional de umidade que compreendesse as condições trabalhadas experimentalmente, sendo essa razão próxima à 0,001. Admitindo um limite de confiança de 95% ($p\text{-valor} < 0,05$), a Tabela 4.12 apresenta o resultado da regressão das variáveis temperatura, velocidade do ar e massa no tempo de secagem, assim como os valores obtidos para o erro padrão, teste t e o p-valor e intervalo de confiança. Os coeficientes estatisticamente significativos estão destacados em negrito na Tabela 4.12.

Tabela 4.12. Coeficientes de regressão, erro padrão, test t, p-valor e intervalo de confiança para o tempo de secagem no MR igual a 0,001.

Variáveis	Coeficiente de regressão	Erro padrão	t(7)	p-valor	-95% Limite de confiança	+95% Limite de confiança
Média	300,50	16,52	18,19	0,0000	261,44	339,56
T_{ar} [°C] (L)*	-102,25	7,76	-13,18	0,0000	-120,59	-83,90
T_{ar} [°C] (Q)**	30,10	8,54	3,52	0,0097	9,91	50,29
v_{ar} [m/s] (L)*	-30,15	7,76	-3,89	0,0060	-48,50	-11,81
v _{ar} [m/s] (Q)**	-1,72	8,54	-0,20	0,8457	-21,91	18,47
m [g] (L)*	22,07	7,76	2,84	0,0249	3,72	40,41
m [g] (Q)**	-7,03	8,54	-0,82	0,4376	-27,22	13,16
T _{ar} [°C] (L)* e v _{ar} [m/s] (L)*	3,75	10,14	0,37	0,7223	-20,22	27,72
T _{ar} [°C] (L)* e m [g] (L)*	3,75	10,14	0,37	0,7223	-20,22	27,72
v _{ar} [m/s] (L)* e m [g] (L)*	3,75	10,14	0,37	0,7223	-20,22	27,72

Nota: *L refere-se ao termo linear do modelo estatístico;

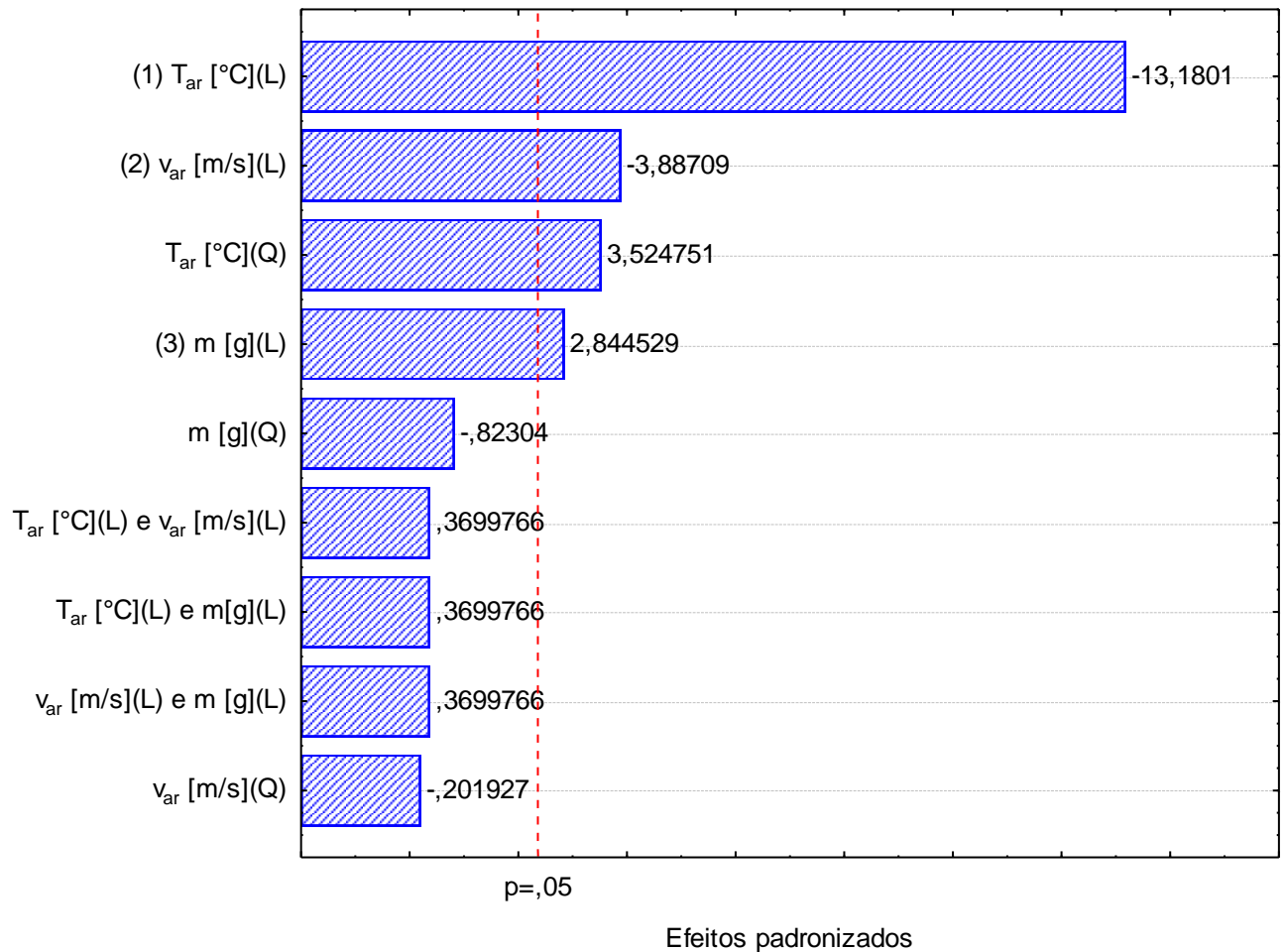
**Q refere-se ao termo quadrático do modelo estatístico;

% variação explicada R² = 96,84.

Fonte: Acervo pessoal.

Através da Tabela 4.12 verifica-se que os efeitos linear e quadrático da temperatura e os efeitos lineares da velocidade do ar e massa de folhas apresentaram influência estatisticamente significativa no tempo de secagem da folha de aroeira. Com o auxílio do diagrama de Pareto (Figura 4.19) é possível confirmar a significância das variáveis citadas, onde os efeitos significativos localizam-se à direita do limiar de significância (p-valor<0,05).

Figura 4.19. Diagrama de Pareto para a influência das variáveis independentes no tempo de secagem da folha de aroeira em tambor rotativo com parede perfurada.



Fonte: Acervo pessoal.

Conforme apresentado na Tabela 4.12 os efeitos lineares da temperatura, da velocidade e da massa e o termo quadrático da temperatura foram significativos, com p -valor $< 0,05$, para o tempo de secagem. Baseando-se nos valores dos coeficientes encontrados, verifica-se que o termo linear da temperatura e da velocidade do ar possuem coeficientes negativos, indicando que o aumento da temperatura ou da velocidade resultam em um menor tempo de secagem. Já a massa apresenta coeficiente positivo, indicando um aumento do tempo de secagem para maiores quantidades de folha. O efeito do termo quadrático da temperatura é positivo, contudo a contribuição desse termo é bem inferior à da temperatura linear. Embora não tenham sido identificadas como estatisticamente significativas no delineamento experimental fracionário, os efeitos da velocidade do ar e da massa de folhas no tempo de secagem são fisicamente consistentes quando se considera o processo de secagem no tambor rotativo. O aumento da

vazão de ar implica em maior taxa de fornecimento de energia e a redução da massa de folhas em uma menor quantidade de água a ser removida.

A equação (4.1), ajustada com base na ANOVA, descreve o tempo de secagem previsto pelo modelo em função das variáveis codificadas, considerando os termos estatisticamente significativos apresentados na Tabela 4.12.

$$t = 300,50 - 102,25 * T + 30,10 * T^2 - 30,15 * v + 22,07 * m \quad (4.1)$$

onde t corresponde ao tempo de secagem, T a temperatura do ar, v a velocidade do ar e m a massa de folha, com todas as variáveis na forma codificada.

A Tabela 4.13 mostra a análise da variância (ANOVA) do planejamento para o tempo de secagem de forma a avaliar a qualidade do modelo de regressão obtido pelo planejamento.

Tabela 4.13. ANOVA para o tempo de secagem.

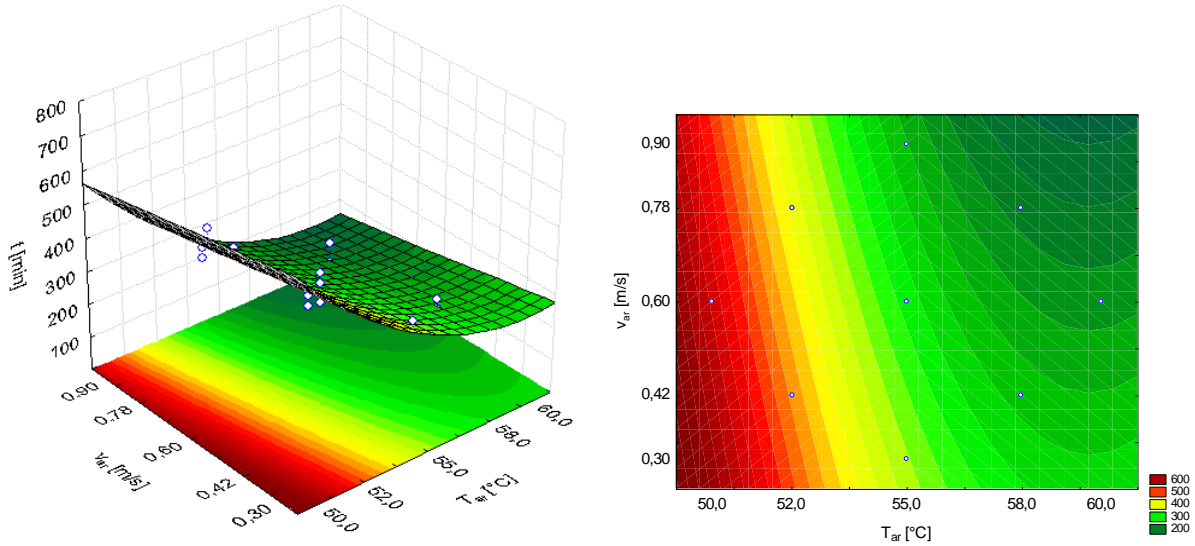
Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F_{calc}	p-valor	F_{tab}
Regressão	176152,8	8	22019,10	30,62	0,0000	3,44
Resíduos	5753,1	8	719,14			
Falta de ajuste	5753,1					
Erro puro	0,0					
Total	181905,9	16				

% variação explicada $R^2 = 96,84$.

Fonte: Acervo pessoal.

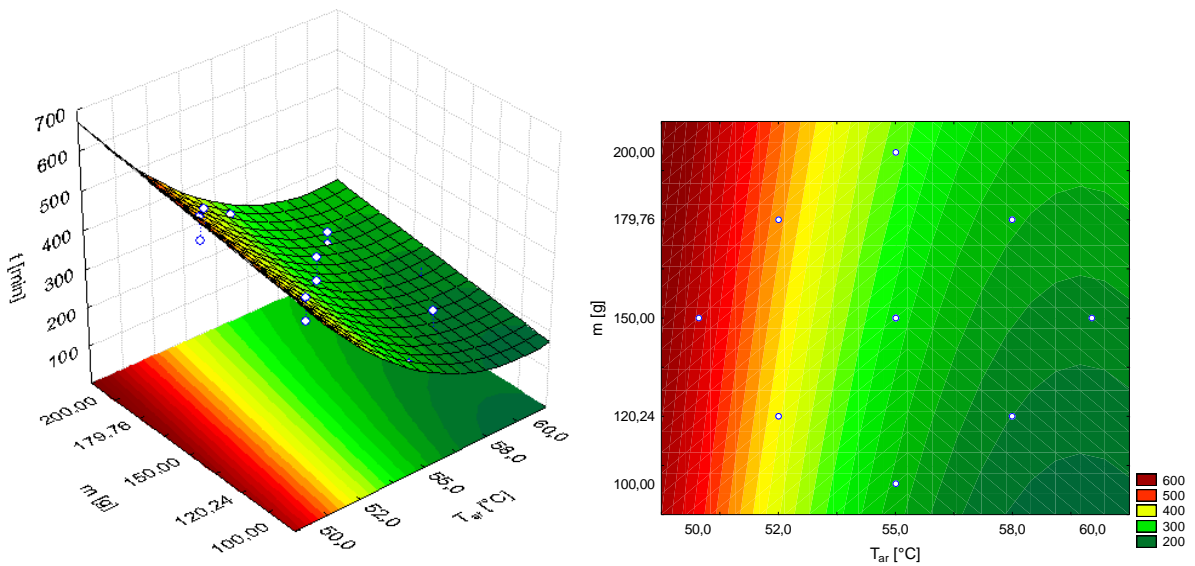
O F-calculado (30,62) foi maior que o F-tabelado (3,44) e a porcentagem de variação explicada pelo coeficiente de determinação de erro do modelo foi de $R^2 = 96,94\%$, sendo considerado satisfatório. Esses resultados indicam que o modelo apresenta uma regressão significativa, com bom ajuste aos dados experimentais. Assim, verifica-se que o modelo de regressão obtido pode ser utilizado para gerar as superfícies de resposta e as curvas de contorno, as quais foram obtidas a partir da variação de duas variáveis independentes, mantendo-se a terceira variável no valor central. As curvas e superfícies de resposta são mostradas nas Figura 4.21, Figura 4.22 e Figura 4.22, e permitem analisar as interações entre as variáveis na resposta (t) e identificar uma região de trabalho que reduza o tempo de secagem.

Figura 4.20. Superfície de resposta e curva de contorno do tempo de secagem em função da temperatura do ar e velocidade do ar, para uma massa de folhas de 150 g.



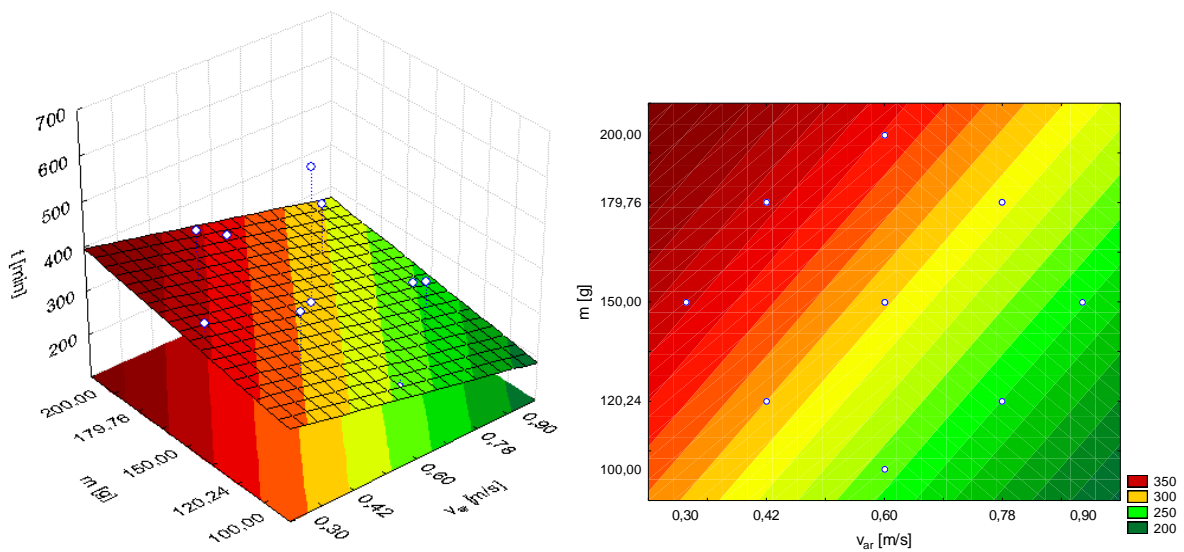
Fonte: Acervo pessoal.

Figura 4.21. Superfície de resposta e curva de contorno do tempo de secagem em função da temperatura do ar e massa de folhas para uma velocidade de 0,6 m/s.



Fonte: Acervo pessoal.

Figura 4.22. Superfície de resposta e curva de contorno do tempo de secagem em função da velocidade do ar e massa de folhas para uma temperatura de 55°C.



Fonte: Acervo pessoal.

De modo geral, observa-se nas Figura 4.20, Figura 4.21 e Figura 4.22 que os menores tempos de secagem são encontrados para temperaturas superiores a 55,0°C, velocidade superiores a 0,60 m/s, combinadas a uma massa de folhas inferior a 120g, que correspondem às condições com maior taxa de fornecimento de energia por unidade massa de material.

A análise de regressão foi efetuada em seguida para avaliar a influência estatística das variáveis nos parâmetros de qualidade, quantificados por meio dos parâmetros de cor a^*/b^* , CFT e AA.

Com os dados do parâmetro de cor a^*/b^* apresentados na Tabela 4.11, foi realizada a análise estatística, admitindo um limite de confiança de 95% ($p\text{-valor} < 0,05$). A Tabela 4.14 apresenta os dados de regressão das variáveis temperatura, velocidade do ar e massa, assim como os valores obtidos para o erro padrão, teste t, o p-valor e intervalo de confiança. Os coeficientes estatisticamente significativos estão destacados em negrito na Tabela 4.14.

Tabela 4.14. Coeficientes de regressão, erro padrão, test t, p-valor e intervalo de confiança para o parâmetro de cor a^*/b^* .

Variáveis	Coeficiente de regressão	Erro padrão	t(7)	p-valor	-95% Limite de confiança	+95% Limite de confiança
Média	0,01	0,02	0,86	0,4168	-0,02	0,05
T_{ar} [°C] (L)*	0,06	0,01	8,07	0,0001	0,04	0,07
T_{ar} [°C] (Q)**	-0,01	0,01	-0,89	0,4040	-0,03	0,01
v_{ar} [m/s] (L)*	0,03	0,01	4,15	0,0043	0,01	0,05
v_{ar} [m/s] (Q)**	0,00	0,01	0,19	0,8583	-0,02	0,02
m [g] (L)*	-0,02	0,01	-2,35	0,0511	-0,03	0,00
m [g] (Q)**	-0,03	0,01	-4,06	0,0048	-0,05	-0,01
T_{ar} [°C] (L)* e v_{ar} [m/s] (L)*	0,01	0,01	1,06	0,3254	-0,01	0,03
T_{ar} [°C] (L)* e m [g] (L)*	-0,01	0,01	-0,68	0,5162	-0,03	0,02
v_{ar} [m/s] (L)* e m [g] (L)*	-0,01	0,01	-1,10	0,3087	-0,03	0,01

Nota: *L refere-se ao termo linear do modelo estatístico;

**Q refere-se ao termo quadrático do modelo estatístico;

% variação explicada $R^2 = 93,98$.

Fonte: Acervo pessoal.

De acordo com a Tabela 4.14, os fatores que influenciaram na deterioração da cor da folha foram os termos lineares de temperatura e velocidade e o termo quadrático da massa, uma vez que apresentaram coeficientes de regressão estatisticamente significativos ($p\text{-valor} < 0,05$). Analisando os coeficientes encontrados, a temperatura e a velocidade apresentam coeficientes positivos, indicando que o aumento da temperatura e da velocidade resultam em uma maior deterioração da cor da folha, enquanto o coeficiente do termo quadrático da massa é negativo, indicando que o aumento da massa, promove uma menor deterioração de cor. Para uma massa constante, o aumento da temperatura e da velocidade do ar resulta em maior taxa de fornecimento de calor, o que favorece a deterioração. Para uma dada temperatura e velocidade do ar, o aumento da massa reduz a quantidade de calor transferida para as folhas, e pode também contribuir para reduzir o contato das folhas com o ar de secagem. Ao avaliar a variação do parâmetro ΔE na secagem da folha de louro Soltani *et al.* (2021) também observaram a influência dos termos lineares da temperatura e da velocidade do ar de secagem na deterioração da cor do material.

O modelo estatístico com os termos estatisticamente significativos obtidos a partir da regressão dos dados é representado pela equação (4.2):

$$a^*/b^* = 0,60 * T + 0,03 * v - 0,03 * m^2 \quad (4.2)$$

onde a^*/b^* corresponde ao parâmetro de cor, T é a temperatura do ar, v é a velocidade do ar e m a massa de folhas, todas as variáveis na forma codificada.

A avaliação do modelo estatístico dado pela equação (4.2) foi realizada por meio da análise de variância (ANOVA) do planejamento para o parâmetro de cor a^*/b^* e está apresentada na Tabela 4.15.

Tabela 4.15. ANOVA para o parâmetro de cor a^*/b^* .

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F_{calc}	p-valor	F_{tab}
Regressão	0,0746	8	0,0093	15,6132	0,0004	3,44
Resíduos	0,0048	8	0,0006			
Falta de ajuste	0,0018					
Erro puro	0,0030					
Total	0,0794	16				

Nota: % variação explicada (R^2) = 93,98;

Fonte: Acervo pessoal.

A ANOVA indicou uma porcentagem de variação explicada de 93,98% e F-calculado (30,62) maior que o F-tabelado (3,44) sendo considerado um bom ajuste. Esses valores sugerem que esse modelo é adequado para avaliar a deterioração da cor frente as variáveis de temperatura, velocidade e massa. Desta maneira, a partir do modelo estatístico foi gerada a superfície de resposta e as curvas de contorno, a partir da variação de duas variáveis independentes, mantendo-se a terceira variável no ponto central. As Figura 4.23, Figura 4.24 e Figura 4.25 permitem visualizar as interações entre as variáveis na resposta (a^*/b^*) e identificar as regiões onde a razão a^*/b^* atinge valores menores.

Figura 4.23. Superfície de resposta e curvas de contorno do parâmetro de cor a^*/b^* em função da temperatura e velocidade do ar de secagem para uma massa de 150g.

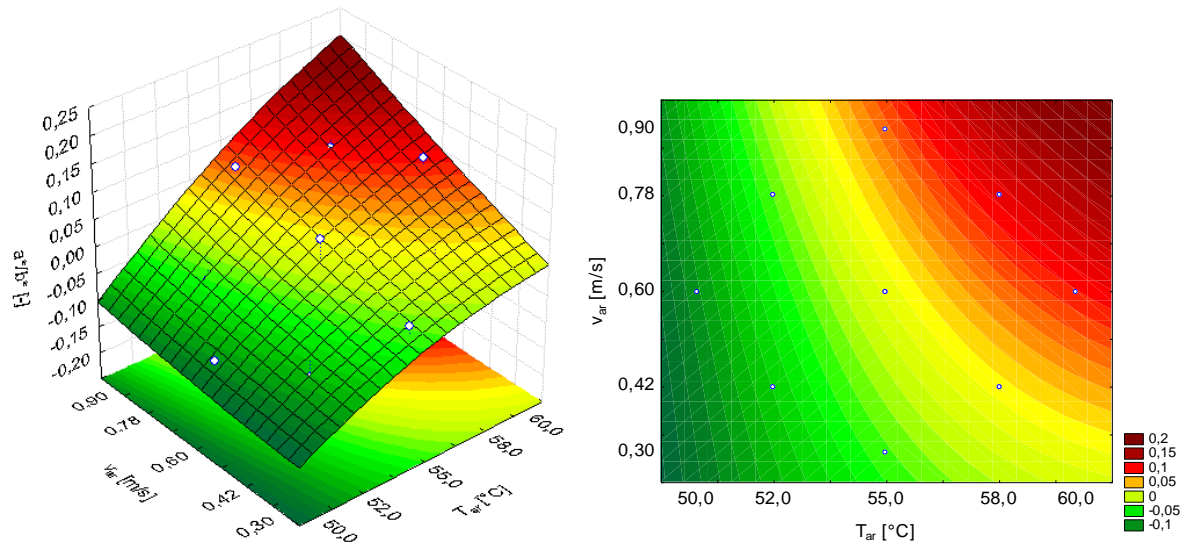


Figura 4.24. Superfície de resposta e curvas de contorno do parâmetro de cor a^*/b^* em função da temperatura do ar de secagem e da massa para uma velocidade de 0,6m/s.

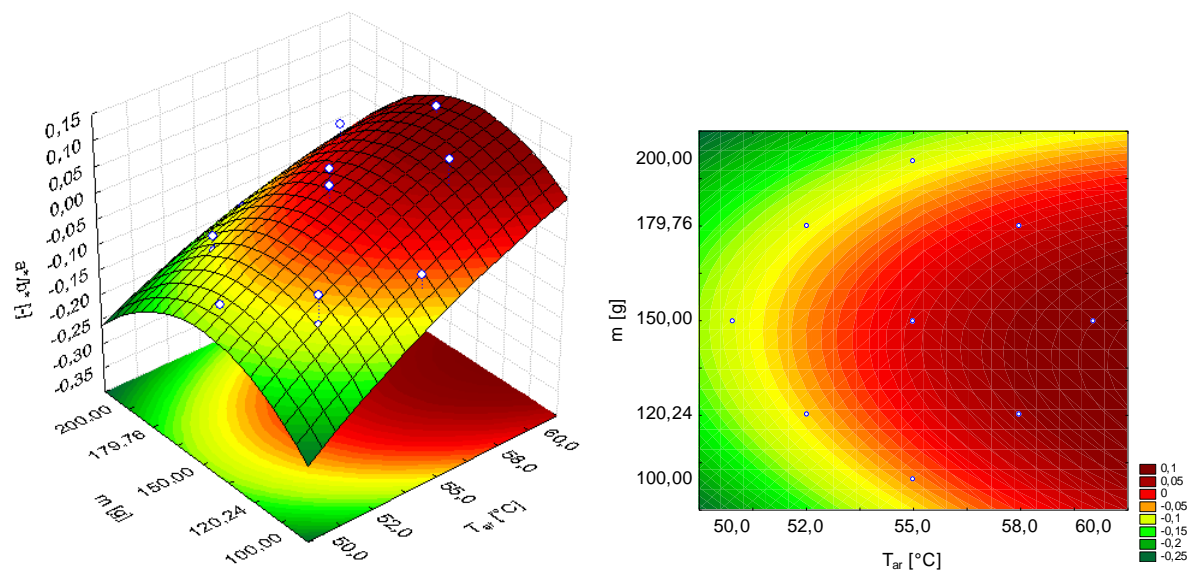
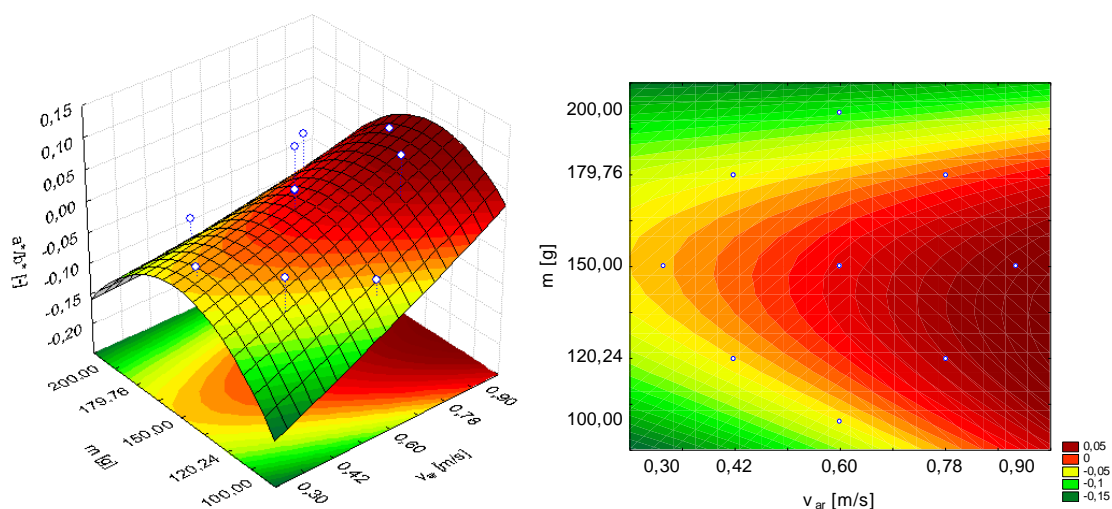


Figura 4.25. Superfície de resposta e curvas de contorno do parâmetro de cor a^*/b^* em função da velocidade do ar de secagem e da massa para uma temperatura de 55°C.



Na Figura 4.23 observa-se que a menor deterioração é observada na região de temperaturas inferiores a 53,0°C, em toda a faixa de velocidade do ar. Devido aos efeitos quadráticos da massa de folhas, na Figura 4.24 são observadas duas regiões com menores valores de a^*/b^* situadas nos extremos da superfície de resposta. Uma delas está localizada na região com temperaturas inferiores a 52,0°C e massa maior do que 179,76g e outra na região com temperaturas inferiores a 52,0°C e massa inferior a 120,24g. Já na Figura 4.25 a menor deterioração é observada nas regiões com massa superior a 179,76g e velocidade inferior a 0,6 m/s e na massa inferior a 120,24g e velocidade inferior a 0,42 m/s.

Para os compostos fenólicos totais e atividade antioxidante, não foi possível obter um modelo estatístico confiável baseado na análise de regressão, dado que essas variáveis apresentaram $R^2 < 70\%$ e $F\text{-calculado} < F\text{-tabelado}$ para um limite de confiança de 95% ($p\text{-valor} < 0,05$) (ver Tabela 10.1, Tabela 10.2, Tabela 10.3 e Tabela 10.4 no ANEXO C). Desta maneira, não foi possível verificar a influência significativa das variáveis temperatura, velocidade e massa sobre as respostas.

Sabe-se que tanto os compostos associados à cor como os constituintes fenólicos são termicamente sensíveis. Na secagem de folhas de oliveira, Erbay e Icier (2009) avaliaram a temperatura do ar, velocidade do ar e tempo de secagem na redução da concentração de compostos fenólicos e atividade antioxidante dos extratos obtidos a partir das folhas. Os autores constataram que não apenas a temperatura, mas também a interação entre temperatura e tempo

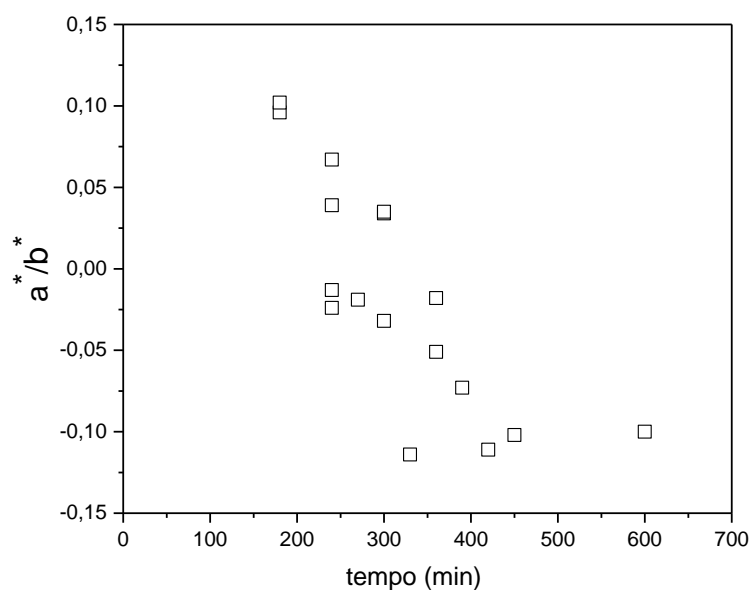
de secagem foram fatores estatisticamente significativos (p -valor $<0,01$) para explicar a perda de compostos fenólicos e da atividade antioxidante dos extratos.

As Figura 4.26 e Figura 4.27 mostram, respectivamente, a razão a^*/b^* das folhas de aroeira em função do tempo de secagem e os valores de TCF e AA dos extratos em função do tempo de secagem, de acordo com os dados da Tabela 4.11. Os pontos nessas figuras foram obtidos em diferentes condições de temperatura, velocidade do ar e massa de folhas, mas independentemente disso, os maiores tempos de secagem foram obtidos sob menores temperaturas do ar.

Na Figura 4.26 nota-se uma clara tendência de redução do parâmetro a^*/b^* com o aumento do tempo de secagem. Os pontos que apresentaram razão $a^*/b^* \leq -0,100$ foram observados nos tempos de 330 min, 420 min e 600 min (ensaios FTR14, FTR1 e FTR9), conduzidos respectivamente nas temperaturas de 55°C, 52°C e 50°C.

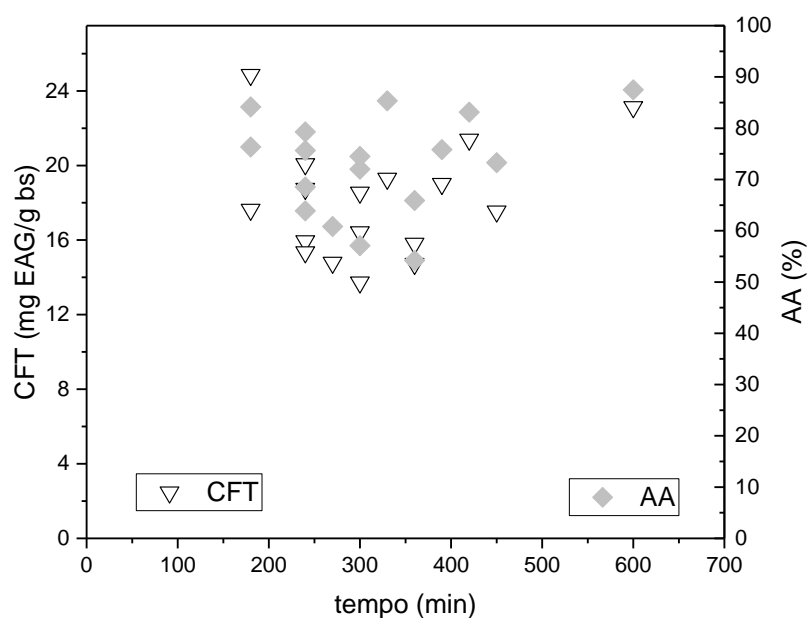
Por outro lado, os dados dos parâmetros CFT e AA mostrados na Figura 4.27 apresentam uma dispersão significativa, sem uma tendência perceptível de variação em relação ao tempo de secagem. É interessante observar que os valores de AA acima de 85,0 %, relativamente próximos ao da folha *in-natura* (que é próximo de 90,0 %), foram obtidos nos tempos de 330 min e 600 min, coincidindo com as condições em que a cor foi bem preservada. O tempo de 600 min também corresponde a uma condição em que o valor de CFT está acima da média das demais condições testadas, igual a aproximadamente 23 mg GAE/ g bs.

Figura 4.26. Resultados do parâmetro de cor a^*/b^* em função do tempo de secagem para os dados do planejamento DCCR.



Fonte: Acervo pessoal.

Figura 4.27. Resultados de CFT e AA em função do tempo de secagem para os dados do planejamento DCCR.

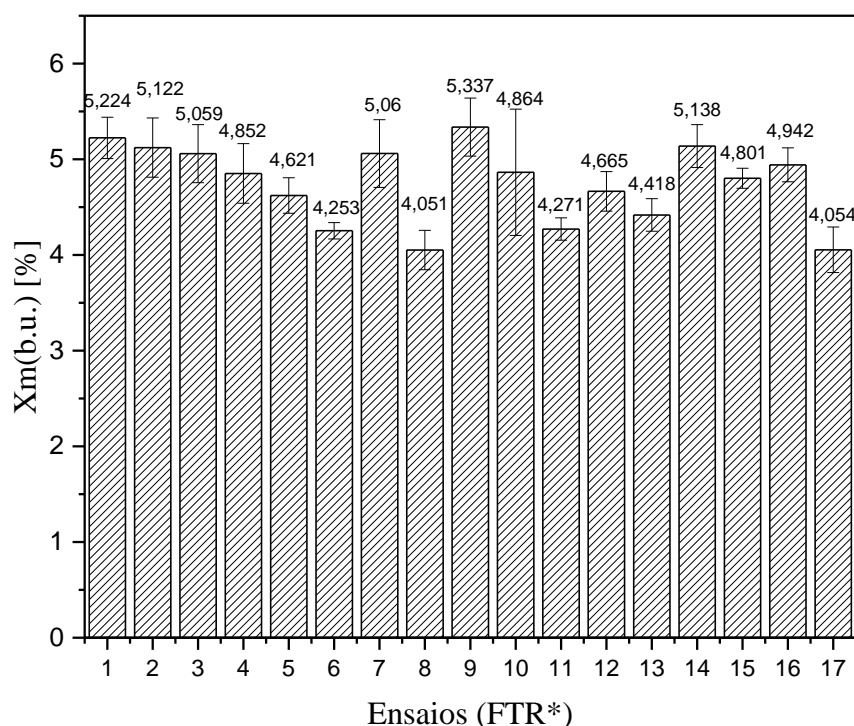


Fonte: Acervo pessoal.

A Figura 4.28 mostra a variação da umidade final em base úmida para cada ensaio do DCCR. Observa-se que os valores de umidade estão adequados para o armazenamento, visto que são inferiores ao máximo recomendado para armazenamento seguro de folhas medicinais

e aromáticas (cerca de 11% em base úmida) (Mujumdar, 2006). Nota-se valores mais baixos para os ensaios FTR8, FTR17, FTR6 e FTR11 e mais elevados para os ensaios FTR2, FTR14, FTR1 e FTR9, respectivamente.

Figura 4.28. Umidade final em base úmida (X_f (b.u.) [%]) dos ensaios realizados em tambor rotativo com parede perfurada



Nota: * representa a numeração do ensaio do planejamento DCCR.

Fonte: Acervo pessoal.

4.3.2 Otimização

Uma vez que não foi possível gerar modelos estatísticos confiáveis para as variáveis CFT e AA com o planejamento utilizado, o procedimento de otimização foi realizado visando diminuir o tempo de secagem e o valor do parâmetro a^*/b^* . Assim, a otimização foi efetuada através da função desejabilidade para as variáveis tempo e razão a^*/b^* ,

A Tabela 4.16 apresenta os valores dos limites inferior (LI) e superior (LS), além do valor médio para as respostas, assim como os parâmetros s e t da função de desejabilidade.

Tabela 4.16. Parâmetros utilizados na otimização.

Resposta	<i>LI</i>	Média	<i>LS</i>	<i>s</i>	<i>t</i>
t [min]	180 (0)	390 (1)	600 (0)	10	10
a^*/b^* [-]	-0,112(1)	-0,012 (0)	0,102 (0)	10	10

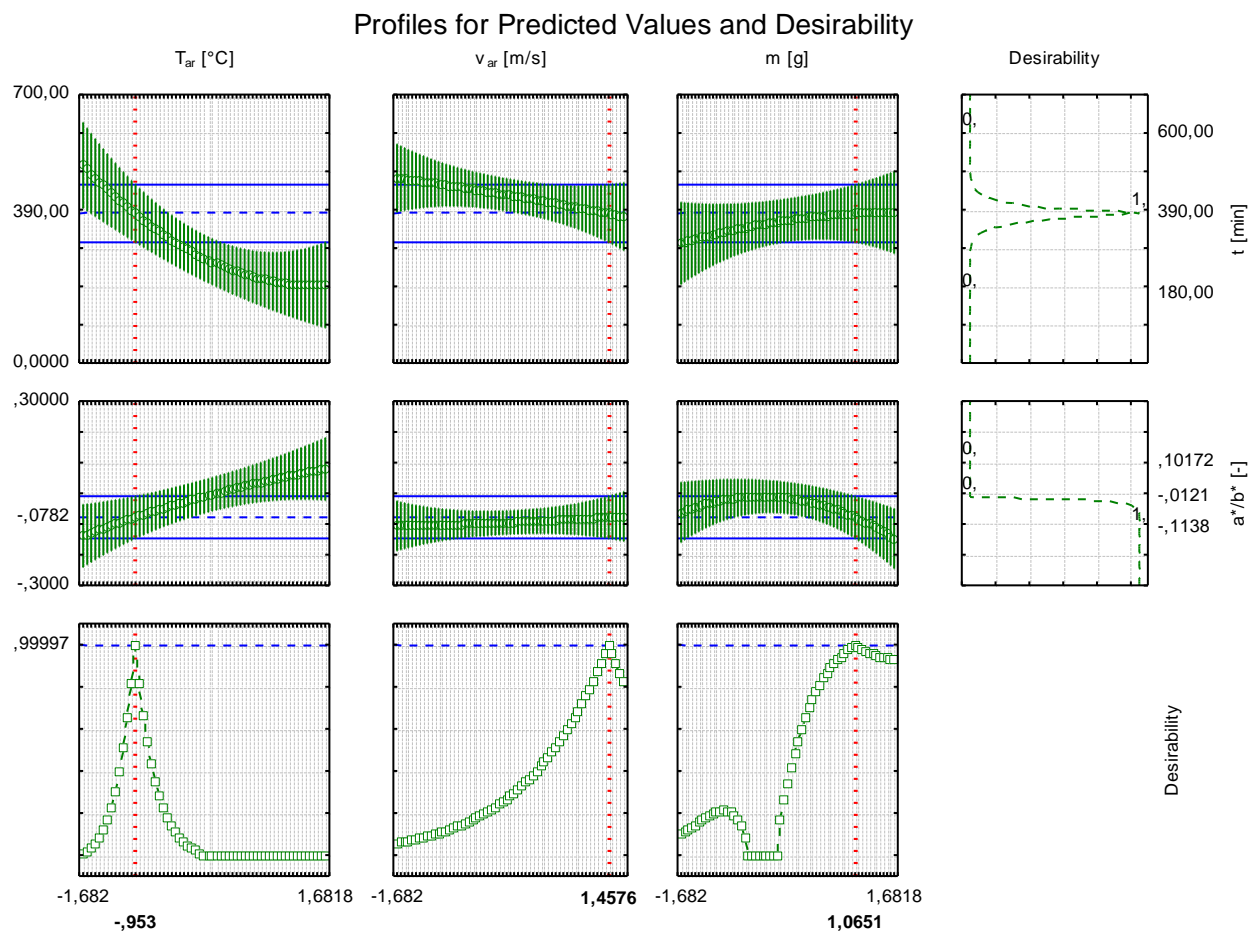
Fonte: Acervo pessoal.

O valor 1 atribuído para os limites inferiores corresponde ao valor considerado muito desejável para as duas variáveis analisadas e o valor 0 é considerado totalmente indesejável. Nota-se que as respostas consideradas sofrem efeitos opostos da temperatura do ar, pois o aumento da temperatura reduz o tempo de secagem mas prejudica a conservação da cor, o que dificulta a obtenção de um valor próximo de 1 para a desejabilidade global. Portanto, para efeito da análise, foi definida a média do tempo como o valor desejável.

Os valores de *s* e *t* foram escolhidos com base no relatado por Vera Candiotti *et al.* (2014). Segundo os autores, valores baixos não requerem estar estritamente perto do valor desejado, podendo atingir diversas possibilidades de respostas. Por outro lado, valores mais elevados implicam em uma desejabilidade baixa, a menos que a resposta chegue muito perto do alvo. Portanto, para este trabalho, optou-se por utilizar valores altos para os parâmetros *s* e *t*.

Na Figura 4.29 são apresentados os resultados da otimização para as respostas obtidas a partir do DCCR (Tabela 4.11). Os valores da temperatura, velocidade do ar e massa estão apresentados na forma codificada.

Figura 4.29 Resultados da otimização por função desejabilidade.



Fonte: Acervo pessoal.

Conforme observado na Figura 4.29, no gráfico localizado na terceira linha da primeira coluna, o valor da desejabilidade global (D) foi de 0,99 para a condição ótima. Com relação as condições ótimas de secagem, a temperatura do ar foi de -0,953 (52,3°C), a velocidade do ar foi de 1,4576 (0,86 m/s) e a massa foi de 1,0651 (181,67g), conforme a linha tracejada em vermelho. Para estas condições, as respostas obtidas são 390 min para o tempo de secagem e -0,0782 para o parâmetro a^*/b^* , conforme evidenciam as linhas contínuas em azul.

Com os resultados obtidos pela otimização, tem-se que para a secagem da folha de aroeira em tambor rotativo com parede perfurada, a temperatura do ar de secagem de 52,3°C, a velocidade do ar de 0,86 m/s e a massa de 181,67g é a que proporciona uma combinação do menor tempo de secagem (390 min) associado a uma menor deterioração da cor (-0,0782), dentro das condições experimentais utilizadas neste trabalho.

5 CONCLUSÕES

Com base nos objetivos propostos, pode-se concluir que:

As folhas de aroeira *in-natura* foram caracterizadas através da determinação das dimensões, umidade, cor, concentração de compostos fenólicos e atividade antioxidante. Com relação à concentração de compostos fenólicos totais (CFT) e atividade antioxidante (AA), os valores médios foram $243,74 \pm 8,85$ mg EAG/g.bs e $89,6 \pm 0,71$ %, respectivamente. Enquanto para o parâmetro de cor a^*/b^* , esse valor foi de $-0,51 \pm 0,07$.

Os ensaios de secagem em estufa de convecção natural foram realizados nas temperaturas de 50, 60 e 70°C e, os de camada fina utilizaram as mesmas temperaturas somada as velocidade do ar nas faixas de 0,3, 0,6 e 0,9 m/s. Nas curvas cinéticas ficou evidente que a remoção de umidade é controlada por mecanismos internos de transferência de massa e é fortemente influenciada pela temperatura do ar de secagem, uma vez que não foram identificados efeitos significativos da velocidade ou vazão de escoamento do ar de secagem para as condições estudadas.

A influência das condições operacionais na secagem no tambor rotativo foi inicialmente estudada através de um delineamento experimental fracionário do tipo $2^{(4-1)}$, no qual foram avaliadas a temperatura (50, 60 e 70°C) e velocidade (0,3, 0,6 e 0,9 m/s) do ar de secagem, a massa inicial de folhas (100, 150 e 200g) e a velocidade de rotação do tambor (3, 6 e 9 rpm) na secagem da folha de aroeira. Desses ensaios, as curvas cinéticas, além das temperaturas da folha (T_f), do interior do tambor (T_i) e da parede do tambor (T_p) em função do tempo mostraram que a taxa da secagem no tambor é fortemente dependente da temperatura do ar e em algumas condições, da velocidade do ar e da massa de material. A análise estatística mostrou a temperatura como o único fator estatisticamente significativo ($p < 0,01$) para a estimativa do tempo de secagem e da razão a^*/b^* , que quantifica a deterioração da cor das folhas.

As curvas de umidade em função do tempo foram ajustadas às equações empíricas de cinética de secagem. As equações apresentaram bom ajuste aos dados experimentais para as condições estudadas, dado que apresentaram valores elevados para coeficientes de determinação (0,9460 e 0,9994) e baixos para RMSE (0,097 e 0,0879) e X^2 (0,0001 e 0,0077). Dentre as equações testadas, a equação de *Midilli* foi a que apresentou melhor ajuste ($R^2 > 0,9924$, $RMSE < 0,0321$ e $X^2 < 0,0010$), indicando que a equação é adequada para descrever a cinética de secagem da folha de aroeira.

A partir dos resultados do delineamento fracionário foi efetuado um novo delineamento experimental, do tipo composto central rotacional (DCCR) com 3 fatores, limitando as temperaturas entre 50 e 60°C, fixando a velocidade de rotação do tambor (3 rpm) e mantendo os mesmos valores de velocidade (0,3, 0,6 e 0,9 m/s) e massa (100, 150 e 200g), para avaliar o tempo e os parâmetros de qualidade. Durante os ensaios foi observado o aumento de a^*/b^* e a diminuição da concentração de compostos fenólicos (CFT) e atividade antioxidante (AA) em relação à folha *in natura*. Esses valores variaram entre -0,111 e 0,102 (a^*/b^*), 13,73 e 24,86 mg EAG/g.bs (CFT) e 54,20% e 87,49% (AA).

A análise de regressão mostrou a temperatura, a velocidade do ar e a massa de material como fatores estatisticamente significativos (p -valor < 0,05) para a estimativa do tempo de secagem e da razão a^*/b^* . Dessa forma, foram ajustados modelos estatísticos a partir do qual obteve-se superfícies de resposta e curvas de contorno que permitiram identificar as condições de operação que reduzem o tempo de secagem e a deterioração da cor. Essas regiões situam-se entre $T_{ar} > 55^\circ\text{C}$, $v_{ar} > 0,6$ m/s combinadas a $m < 120$ g, para menores tempos de secagem e, em geral, $T_{ar} < 53^\circ\text{C}$ para menor deterioração.

O procedimento de otimização baseado na função desejabilidade permitiu identificar a temperatura de 52,3°C, velocidade de 0,86m/s e massa de 181,67g como a condição que fornece a combinação ótima de menor tempo de secagem (390 min) e menor deterioração da cor (-0,0782).

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Buscando contribuir para a continuidade da pesquisa iniciada neste trabalho algumas sugestões são descritas a seguir:

- Obter as isotermas de equilíbrio de dessorção das folhas de aroeira;
- Efetuar a análise morfológica da superfície da folha de aroeira antes e após a secagem;
- Realizar a caracterização da composição das folhas assim como dos extratos obtidos de forma a identificar os compostos fenólicos presentes no mesmo;
- Investigar as condições mais adequadas para realizar a extração dos compostos bioativos da folha, como tempo, solvente, temperatura e método de extração;
- Realizar a secagem da folha de aroeira com um novo planejamento experimental o qual acrescente o tempo de secagem como variável independente, a fim de evitar a possível interferência do tempo sobre as variáveis respostas.
- Realizar a validação experimental das condições ótimas de secagem para a folha de aroeira.

7 REFERÊNCIAS

ALAM, M. N.; BRISTI, N. J.; RAFIQUZZAMAN, M. Review on in vivo and in vitro methods evaluation of antioxidant activity. **Saudi Pharmaceutical Journal**, v. 21, n. 2, p. 143–152, 2013.

ALARA, O. R.; ABDURAHMAN, N. H.; UKAEGBU, C. I. Extraction of phenolic compounds: A review. **Current Research in Food Science**, p. 135907, 2021.

ANDRADE, K. S.; PONCELET, D.; FERREIRA, S. R. S. Sustainable extraction and encapsulation of pink pepper oil. **Journal of Food Engineering**, v. 204, p. 38–45, 2017.

ANTONIO, G. D.; TESSER, C. D.; MORETTI-PIRES, R. O. Phytotherapy in primary health care. **Revista de Saúde Pública**, v. 48, n. 3, p. 541–553, 2014.

ARSLAN, D.; ÖZCAN, M. M.; MENGEŞ, H. O. Evaluation of drying methods with respect to drying parameters, some nutritional and colour characteristics of peppermint (*Mentha x piperita* L.). **Energy Conversion and Management**, v. 51, n. 12, p. 2769–2775, 2010.

BABU, A. K. *et al.* Review of leaf drying: Mechanism and influencing parameters, drying methods, nutrient preservation, and mathematical models. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 90, n. March, p. 536–556, 2018.

BALASUNDRAM, N.; SUNDRAM, K.; SAMMAN, S. Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses. **Food Chemistry**, v. 99, n. 1, p. 191–203, 2006.

BARRETO, B. B. *et al.* **Política e Programa Nacional de Plantas Mediciniais e Fitoterápicos**. [s.l: s.n.].

BERBERT-MOLINA, M. A.; SOARES, K. D. J. THIN-LAYER CONVECTIVE DRYING BEHAVIOUR OF BRAZILIAN PEPPERTREE LEAVES SECAGEM EM CAMADA DELGADA DE FOLHAS DE AROEIRA. p. 540–560, 2019.

BRANDÃO, M. G. L. *et al.* Brazilian medicinal plants described by 19th century European naturalists and in the Official Pharmacopoeia. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 120, n. 2, p. 141–148, 2008.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. SECRETARIA DE CIÊNCIA, TECNOLOGIA, I. E I. E. EM S. D. DE A.; ESTRATÉGICOS., F. E I. **Relação Nacional de Medicamentos Essenciais**. Brasília: [s.n.].

BRASIL, M. DA S. **Ministério da Saúde**. Disponível em: <<https://www.gov.br/saude/pt-br/assuntos/noticias/congresso-celebra-10-anos-do-programa-de-plantas-medicinais-e-fitoterapicos-do-sus>>. Acesso em: 24 mar. 2021.

BRITO MARQUES RAMOS, D. DE *et al.* Evaluation of antitumor activity and toxicity of *Schinus terebinthifolia* leaf extract and lectin (SteLL) in sarcoma 180-bearing mice. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 233, n. December 2018, p. 148–157, 2019.

CAMAROTI, J. R. S. L. *et al.* *Sitophilus zeamais* adults have survival and nutrition affected by *Schinus terebinthifolius* leaf extract and its lectin (SteLL). **Industrial Crops and Products**, v. 116, n. February, p. 81–89, 2018.

CANABARRO, N. I. “ SECAGEM CONVECTIVA DE FOLHAS VISANDO A OBTENÇÃO DE COMPOSTOS BIOATIVOS VIA EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA ” “ Secagem convectiva de folhas visando a obtenção de compostos bioativos via extração supercrítica ”. 2019.

CANABARRO, N. I.; MAZUTTI, M. A.; FERREIRA, M. DO C. Drying of olive (*Olea europaea* L.) leaves on a conveyor belt for supercritical extraction of bioactive compounds: Mathematical modeling of drying/extraction operations and analysis of extracts. **Industrial Crops and Products**, v. 136, n. May, p. 140–151, 2019.

CARVALHO, A. C. B. *et al.* The Brazilian market of herbal medicinal products and the impacts of the new legislation on traditional medicines. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 212, n. May 2017, p. 29–35, 2018.

CARVALHO, M. G. *et al.* *Schinus terebinthifolius* Raddi: chemical composition, biological properties and toxicity. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, v. 15, n. 1, p. 158–169, 2013.

COSTA, A. B. S. *et al.* Secagem convectiva de folhas de hortelã comum: Análise com base no ajuste de correlações empíricas, da superfície de resposta e redes neurais. **Acta Scientiarum - Technology**, v. 36, n. 2, p. 271–278, 2014.

DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous Optimization of Several Response Variables. **Journal of Quality Technology**, v. 12, n. 4, p. 214–219, 1980.

DO, A. *et al.* Anatomia foliar comparada de espécies de aroeira: **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, v. 216, n. 3, p. 111–119, 2007.

DUTRA, R. C. *et al.* Medicinal plants in Brazil: Pharmacological studies, drug

discovery, challenges and perspectives. **Pharmacological Research**, v. 112, p. 4–29, 2016.

EL-MASSRRY, K. F. *et al.* Chemical compositions and antioxidant/antimicrobial activities of various samples prepared from *Schinus terebinthifolius* leaves cultivated in Egypt. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 12, p. 5265–5270, 2009.

ERBAY, Z.; ICIER, F. Optimization of hot air drying of olive leaves using response surface methodology. **Journal of Food Engineering**, v. 91, n. 4, p. 533–541, 2009.

_____. A review of thin layer drying of foods: Theory, modeling, and experimental results. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 50, n. 5, p. 441–464, 2010a.

_____. Thin-layer drying behaviors of olive leaves (*Olea europaea* L.). **Journal of Food Process Engineering**, v. 33, n. 2, p. 287–308, 2010b.

FOUST, A. S. **Princípios de Operações Unitárias**, 1982.

FRANKEL, E. N.; MEYER, A. S. The problems of using one-dimensional methods to evaluate multifunctional food and biological antioxidants. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 80, n. 13, p. 1925–1941, 2000.

FREITAS, J. V. DE. **Desenvolvimento de secador tipo cesto rotativo para a secagem de folhas de eucalipto (*Corymbia citriodora*)**. [s.l.] Universidade Federal de São Carlos, 2015.

GILBERT, B.; FAVORETO, R. *Schinus terebinthifolius* Raddi. **Revista Fitos**, v. 6, p. 43–56, 2011.

GOMES, R. B. DE A. *et al.* Residues from the Brazilian pepper tree (*Schinus terebinthifolia* Raddi) processing industry: Chemical profile and antimicrobial activity of extracts against hospital bacteria. **Industrial Crops and Products**, v. 143, n. June 2019, p. 111430, 2020.

GONELI, A. L. D. *et al.* Modelagem matemática e difusividade efetiva de folhas de aroeira durante a secagem. **Pesquisa Agropecuaria Tropical**, v. 44, n. 1, p. 56–64, 2014.

HOLANDA ROSANOVA, A. DE *et al.* A Neural Based Modeling Approach for Drying Kinetics Analysis of Mint Branches and Their Fractions (Leaves and Stems). **Advances in Chemical Engineering and Science**, v. 07, n. 02, p. 154–174, 2017.

KARIMI, F. *et al.* Optimization of an air drying process for *Artemisia absinthium* leaves using response surface and artificial neural network models. **Journal of the Taiwan Institute**

of **Chemical Engineers**, v. 43, n. 1, p. 29–39, 2012.

KARLA SANTANA ANDRADE, J. *et al.* Evaluation of bioactive compounds, phytochemicals profile and antioxidant potential of the aqueous and ethanolic extracts of some traditional fruit tree leaves used in Brazilian folk medicine. **Food Research International**, v. 143, n. March, p. 110282, 2021.

KEEY, R. B. **Drying Principles and Practice**. 1 ed. ed. New York: [s.n.].

KUDRA, T. Energy Performance of Convective Dryers. **Drying Technology**, v. 30, n. 11–12, p. 1190–1198, 2012.

LEITE, P. M.; CAMARGOS, L. M.; CASTILHO, R. O. Recent progress in phytotherapy: A Brazilian perspective. **European Journal of Integrative Medicine**, v. 41, n. August 2020, p. 101270, 2021.

LIMA-CORRÊA, R. DE A. B. *et al.* Thin-layer and vibrofluidized drying of basil leaves (*Ocimum basilicum* L.): analysis of drying homogeneity and influence of drying conditions on the composition of essential oil and leaf colour. **Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants**, v. 7, n. August 2015, p. 54–63, 2017.

MENDONÇA, V. M. *et al.* Fitoterapia Tradicional e Práticas Integrativas e Complementares no Sistema de Saúde do Brasil. **Tema em Saúde**, v. 18, n. 1, p. 51, 2018.

MICKYMARAY, S. Efficacy and mechanism of traditional medicinal plants and bioactive compounds against clinically important pathogens. **Antibiotics**, v. 8, n. 4, 2019.

MINISTÉRIO DA SAÚDE; ANVISA, A. N. DE V. S.-. Farmacopeia Brasileira, 6ª edição - Volume 2. **Farmacopeia Brasileira, 6ª edição**, v. 1, p. 1–739, 2019.

MOURA-COSTA, G. F. *et al.* Antimicrobial activity of plants used as medicinals on an indigenous reserve in Rio das Cobras, Paraná, Brazil. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 143, n. 2, p. 631–638, 2012.

NIST/SEMATECH. **e-Handbook of Statistical Methods**. Disponível em: <<https://www.itl.nist.gov/div898/handbook/index.htm>>. Acesso em: 14 abr. 2021.

OLIVEIRA, V. S. DE *et al.* Aroeira fruit (*Schinus terebinthifolius* Raddi) as a natural antioxidant: Chemical constituents, bioactive compounds and in vitro and in vivo antioxidant capacity. **Food Chemistry**, v. 315, n. April 2019, p. 126274, 2020.

PROCÓPIO, T. F. *et al.* **Schinus terebinthifolius Leaf extract causes midgut**

damage, interfering with survival and development of *Aedes aegypti* larvae **PLoS ONE**, 2015.

RAHIMMALEK, M.; GOLI, S. A. H. Evaluation of six drying treatments with respect to essential oil yield, composition and color characteristics of *Thymys daenensis* subsp. *daenensis*. Celak leaves. **Industrial Crops and Products**, v. 42, n. 1, p. 613–619, 2013.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos**. 2a.Ed. ed. Campinas, SP: [s.n.].

ROSANOVA, A. DE H. **Desenvolvimento de um secador de tambor rotativo para a secagem de folhas condimentares e fitoterápicas**. [s.l.] Universidade Federal de São Carlos, 2017.

ROSAS, E. C. *et al.* Anti-inflammatory effect of *Schinus terebinthifolius* Raddi hydroalcoholic extract on neutrophil migration in zymosan-induced arthritis. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 175, p. 490–498, 2015.

SALVI JUNIOR, A. **Schinus terebinthifolius Raddi: estudo farmacognóstico e investigação da atividade biológica de extratos e frações**. [s.l.] Universidade Estadual Paulista. “Júlio de Mesquita Filho”., 2013.

SANTANA, J. S. *et al.* Isolamento e avaliação do potencial citotóxico de derivados fenólicos de *schinus terebinthifolius raddi* (anacardiaceae). **Quimica Nova**, v. 35, n. 11, p. 2245–2248, 2012.

SANTOS DA ROCHA, P. DOS *et al.* Microbiological quality, chemical profile as well as antioxidant and antidiabetic activities of *Schinus terebinthifolius* Raddi. **Comparative Biochemistry and Physiology Part - C: Toxicology and Pharmacology**, v. 220, n. December 2018, p. 36–46, 2019.

SCHIMITBERGER, V. M. B. *et al.* Volatile compounds profile changes from unripe to ripe fruits of Brazilian pepper (*Schinus terebinthifolia* Raddi). **Industrial Crops and Products**, v. 119, n. April, p. 125–131, 2018.

SILVA, J. H. S. DA *et al.* Anti-*Escherichia coli* activity of extracts from *Schinus terebinthifolius* fruits and leaves. **Natural Product Research**, v. 32, n. 11, p. 1365–1368, 2018.

SILVA, M. M. DA *et al.* *Schinus terebinthifolius*: Phenolic constituents and in vitro antioxidant, antiproliferative and in vivo anti-inflammatory activities. **Brazilian Journal of Pharmacognosy**, v. 27, n. 4, p. 445–452, 2017a.

_____. Schinus terebinthifolius: Phenolic constituents and in vitro antioxidant, antiproliferative and in vivo anti-inflammatory activities. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 27, n. 4, p. 445–452, 2017b.

SOLTANI, A. *et al.* Multi-response optimization of drying process parameters for Laurus Nobilis. **Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants**, v. 22, p. 100302, 2021.

SOYSAL, Y.; ÖZTEKIN, S. Equilibrium moisture content equations for some medicinal and aromatic plants. **Journal of Agricultural and Engineering Research**, v. 74, n. 3, p. 317–324, 1999.

TARHAN, S. *et al.* Product quality and energy consumption when drying peppermint by rotary drum dryer. **Industrial Crops and Products**, v. 32, n. 3, p. 420–427, 2010.

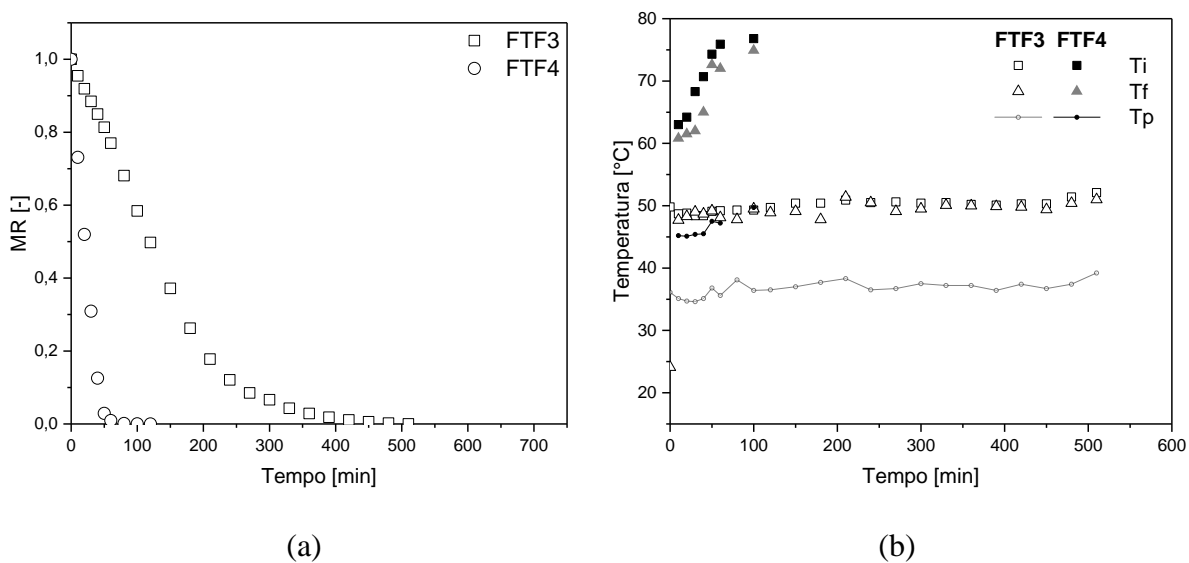
ULIANA, M. P. *et al.* Composition and biological activity of Brazilian rose pepper (Schinus terebinthifolius Raddi) leaves. **Industrial Crops and Products**, v. 83, p. 235–240, 2016.

VERA CANDIOTI, L. *et al.* Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development. **Talanta**, v. 124, p. 123–138, 2014.

8 ANEXO A

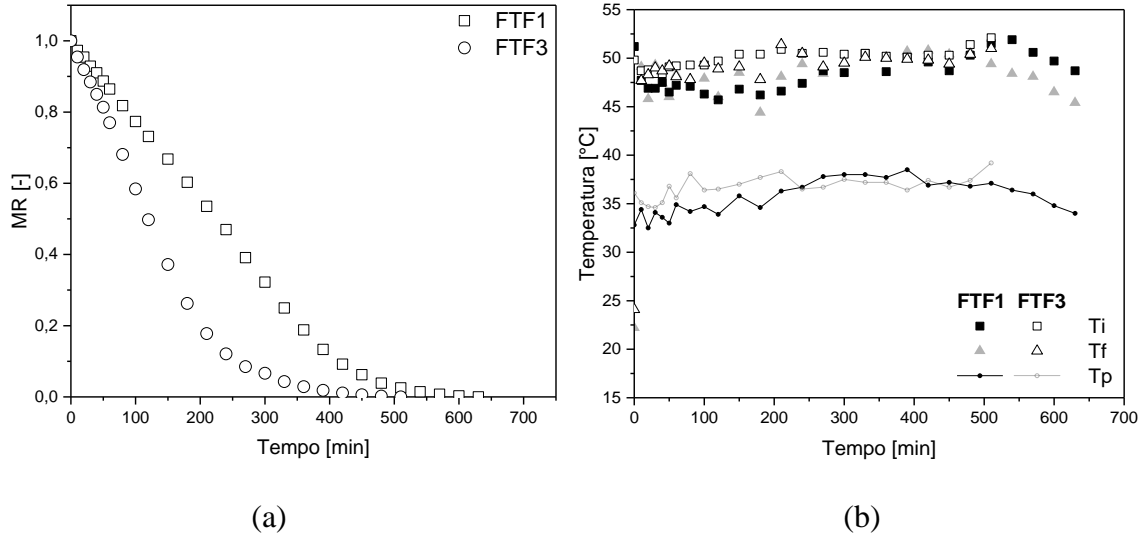
Neste anexo serão apresentadas as figuras de curva de cinética de secagem e temperatura do ar e do interior do tambor ao longo do tempo de secagem, referentes aos ensaios do planejamento fatorial fracionário, apresentados no item 4.2.4.

Figura 8.1. (a) Dados experimentais do adimensional de umidade em função do tempo: $T_{ar} = 50^{\circ}\text{C}$, $var = 0,9 \text{ m/s}$, $m = 100\text{g}$ e $r = 9\text{rpm}$ (FTF3) e $T_{ar} = 70^{\circ}\text{C}$, $var = 0,9 \text{ m/s}$, $m = 100\text{g}$ e $r = 3\text{rpm}$ (FTF4); (b) Dados de temperatura no interior do tambor (T_i), da folha (T_f) e da parede do tambor (T_p) em função do tempo de secagem.



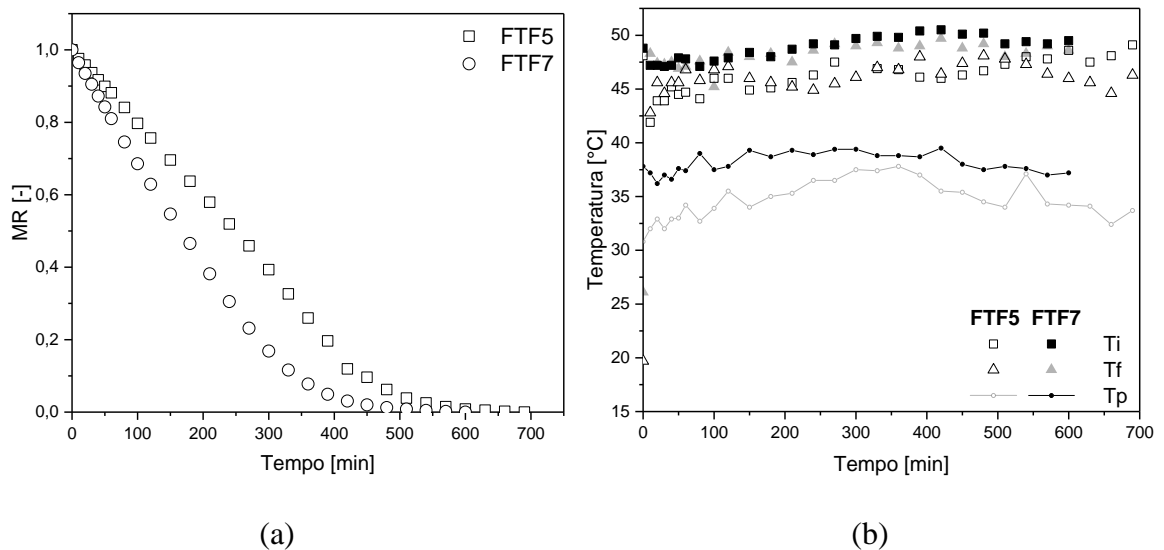
Fonte: Acervo pessoal.

Figura 8.2. (a) Dados experimentais do adimensional de umidade em função do tempo: Tar = 50°C, var = 0,3 m/s, m = 100g e r = 3rpm (FTF1) e Tar = 50°C, var = 0,9 m/s, m = 100g e r = 9rpm (FTF3); (b) Dados de temperatura no interior do tambor (Ti), da folha (Tf) e da parede do tambor (Tp) em função do tempo de secagem.



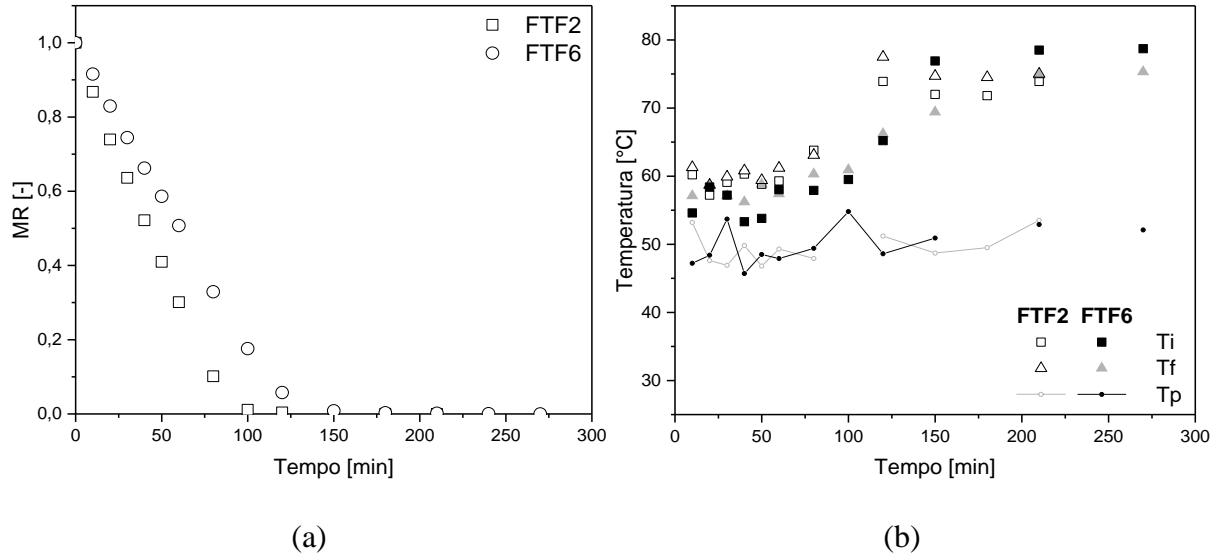
Fonte: Acervo pessoal.

Figura 8.3. (a) Dados experimentais do adimensional de umidade em função do tempo: Tar = 50°C, var = 0,3 m/s, m = 200g e r = 9rpm (FTF5) e Tar = 50°C, var = 0,9 m/s, m = 200g e r = 3rpm (FTF7); (b) Dados de temperatura no interior do tambor (Ti), da folha (Tf) e da parede do tambor (Tp) em função do tempo de secagem.



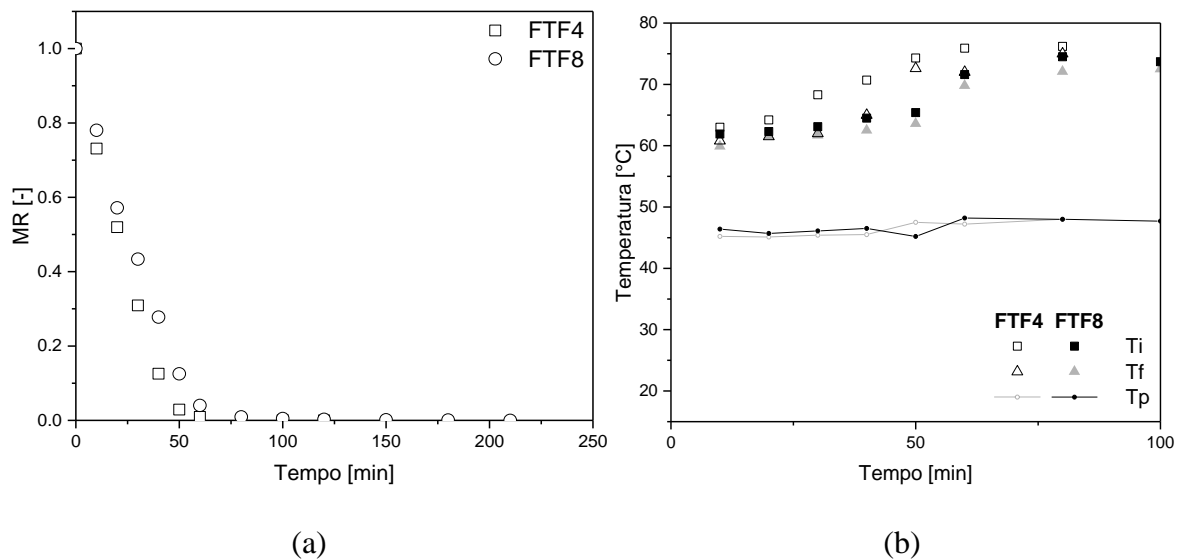
Fonte: Acervo pessoal.

Figura 8.4. (a) Dados experimentais do adimensional de umidade em função do tempo: $T_{ar} = 70^{\circ}\text{C}$, $v_{ar} = 0,3 \text{ m/s}$, $m = 100\text{g}$ e $r = 9\text{rpm}$ (FTF2) e $T_{ar} = 70^{\circ}\text{C}$, $v_{ar} = 0,3 \text{ m/s}$, $m = 200\text{g}$ e $r = 3\text{rpm}$ (FTF6); (b) Dados de temperatura no interior do tambor (T_i), da folha (T_f) e da parede do tambor (T_p) em função do tempo de secagem.



Fonte: Acervo pessoal.

Figura 8.5. (a) Dados experimentais do adimensional de umidade em função do tempo: $T_{ar} = 70^{\circ}\text{C}$, $v_{ar} = 0,9 \text{ m/s}$, $m = 100\text{g}$ e $r = 3\text{rpm}$ (FTF4) e $T_{ar} = 70^{\circ}\text{C}$, $v_{ar} = 0,9 \text{ m/s}$, $m = 200\text{g}$ e $r = 9\text{rpm}$ (FTF8); (b) Dados de temperatura no interior do tambor (T_i), da folha (T_f) e da parede do tambor (T_p) em função do tempo de secagem.



Fonte: Acervo pessoal.

9 ANEXO B

Neste anexo serão apresentadas as tabelas dos parâmetros estimados para as equações de *Lewis*, *Page*, *Page modificado*, *Henderson e Pabis* e *Midilli*.

Tabela 9.1. Parâmetros estimados e testes estatísticos para a equação de cinética de secagem *Lewis* para a secagem da folha de aroeira nas diferentes condições estudadas.

Condição experimental	$k [10^{-4}.s^{-1}]$	R^2	RMSE	χ^2
FTF1	65,20	0,9507	0,0834	0,0070
FTF2	3,33	0,9642	0,0696	0,0048
FTF3	1,12	0,9713	0,0646	0,0042
FTF4	7,01	0,9721	0,0603	0,0036
FTF5	59,80	0,9460	0,0879	0,0077
FTF6	2,31	0,9590	0,0766	0,0059
FTF7	84,50	0,9704	0,0648	0,0042
FTF8	5,54	0,9788	0,0499	0,0025
FTF9	2,33	0,9560	0,0787	0,0062
FTF10	2,61	0,9608	0,0742	0,0055
FTF11	1,98	0,9523	0,0816	0,0067

Fonte: Acervo pessoal.

Tabela 9.2. Parâmetros estimados e testes estatísticos para a equação de cinética de secagem *Page* para a secagem da folha de aroeira nas diferentes condições estudadas

Condição experimental	$k [10^{-6}.s^{-1}]$	n	R^2	RMSE	χ^2
FTF1	79,20	1,4543	0,9914	0,0349	0,0012
FTF2	9,37	1,4439	0,9924	0,0320	0,0010
FTF3	2,11	1,4366	0,9989	0,0129	0,0002
FTF4	0,27	1,4355	0,9945	0,0268	0,0007
FTF5	57,20	1,4740	0,9897	0,0384	0,0015
FTF6	3,74	1,4940	0,9940	0,0292	0,0009
FTF7	2,73	1,3630	0,9957	0,0247	0,0006
FTF8	0,36	1,3580	0,9944	0,0255	0,0007
FTF9	3,78	1,4948	0,9931	0,0312	0,0010
FTF10	4,32	1,4982	0,9955	0,0251	0,0006
FTF11	3,15	1,4881	0,9935	0,0300	0,0009

Fonte: Acervo pessoal.

Tabela 9.3. Parâmetros estimados e testes estatísticos para a equação de cinética de secagem *Page modificado* para a secagem da folha de aroeira nas diferentes condições estudadas

Condição experimental	k [$10^{-4} \cdot s^{-1}$]	n	R ²	RMSE	x ²
FTF1	63,40	1,5798	0,9927	0,0321	0,0010
FTF2	3,29	1,4997	0,9927	0,0315	0,0010
FTF3	1,12	1,4551	0,9989	0,0127	0,0002
FTF4	6,59	1,4745	0,9946	0,0265	0,0007
FTF5	57,80	1,6280	0,9915	0,0348	0,0012
FTF6	2,34	1,5570	0,9943	0,0285	0,0008
FTF7	82,50	1,4150	0,9960	0,0239	0,0006
FTF8	5,32	1,3881	0,9945	0,0253	0,0006
FTF9	2,36	1,5578	0,9934	0,0305	0,0009
FTF10	2,63	1,5519	0,9957	0,0245	0,0006
FTF11	2,01	1,5492	0,9939	0,0292	0,0009

Fonte: Acervo pessoal.

Tabela 9.4. Parâmetros estimados e testes estatísticos para a equação de cinética de secagem *Henderson e Pabis* para a secagem da folha de aroeira nas diferentes condições estudadas.

Condição experimental	k [$10^{-4} \cdot s^{-1}$]	a	R ²	RMSE	x ²
FTF1	71,80	1,0897	0,9610	0,0742	0,0055
FTF2	3,59	1,0739	0,9675	0,0663	0,0044
FTF3	1,24	1,0931	0,9804	0,0533	0,0028
FTF4	7,32	1,0509	0,9718	0,0607	0,0037
FTF5	65,90	1,0929	0,9567	0,0786	0,0062
FTF6	2,55	1,0914	0,9659	0,0699	0,0049
FTF7	92,10	1,0794	0,9775	0,0564	0,0032
FTF8	5,80	1,0509	0,9796	0,0489	0,0024
FTF9	2,56	1,0876	0,9624	0,0728	0,0053
FTF10	2,86	1,0888	0,9671	0,0680	0,0046
FTF11	2,19	1,0914	0,9605	0,0743	0,0055

Fonte: Acervo pessoal.

Tabela 9.5. Parâmetros estimados e testes estatísticos para a equação de cinética de secagem *Midilli* para a secagem da folha de aroeira nas diferentes condições estudadas.

Condição experimental	k [$10^{-6} \cdot s^{-1}$]	a	b [10^{-7}]	n	R ²	RMSE	x ²
FTF1	29,00	0,9695	-0,18	1,5411	0,9969	0,0210	0,0004
FTF2	6,61	0,9787	-0,14	1,4817	0,9924	0,0321	0,0010
FTF3	88,10	0,9759	30,80	1,5287	0,9994	0,0097	0,0001
FTF4	0,27	0,9921	-0,16	1,4341	0,9931	0,0299	0,0009
FTF5	17,60	0,9691	-0,17	1,5773	0,9958	0,0244	0,0006
FTF6	2,03	0,9761	-9,34	1,5613	0,9947	0,0276	0,0008
FTF7	1,67	0,9754	-0,10	1,4049	0,9979	0,0174	0,0003
FTF8	0,33	0,9908	-4,39	1,3675	0,9935	0,0277	0,0008
FTF9	1,80	0,9709	-0,13	1,5766	0,9942	0,0286	0,0008
FTF10	2,55	0,9780	-9,68	1,5572	0,9961	0,0235	0,0006
FTF11	1,68	0,9731	-0,23	1,5521	0,9955	0,0252	0,0006

Fonte: Acervo pessoal.

10 ANEXO C

Neste anexo serão apresentadas as tabelas de coeficiente de regressão, erro padrão, teste t, p-valor, intervalo de confiança e ANOVA para a concentração de compostos fenólicos (CFT) e atividade antioxidante (AA) discutidas.

Tabela 10.1. Coeficientes de regressão, erro padrão, teste t, p-valor e intervalo de confiança para a concentração de compostos fenólicos (CFT).

Variáveis	Coeficiente de regressão	Erro padrão	t(7)	p-valor	-95% Limite de confiança	+95% Limite de confiança
Média	16,25	1,86	8,75	0,0001	11,86	20,65
T _{ar} [°C] (L)*	-0,56	0,87	-0,64	0,5440	-2,62	1,51
T _{ar} [°C] (Q)**	1,40	0,96	1,46	0,1887	-0,87	3,67
v _{ar} [m/s] (L)*	0,68	0,87	0,78	0,4623	-1,38	2,74
v _{ar} [m/s] (Q)**	0,53	0,96	0,56	0,5950	-1,74	2,80
m [g] (L)*	-0,43	0,87	-0,49	0,6402	-2,49	1,64
m [g] (Q)**	0,32	0,96	0,33	0,7517	-1,95	2,59
T _{ar} [°C] (L)* e v _{ar} [m/s] (L)*	1,56	1,14	1,37	0,2142	-1,14	4,25
T _{ar} [°C] (L)* e m [g] (L)*	-1,67	1,14	-1,46	0,1872	-4,36	1,03
v _{ar} [m/s] (L)* e m [g] (L)*	0,40	1,14	0,35	0,7368	-2,30	3,09

Nota: *L refere-se ao termo linear do modelo estatístico;

**Q refere-se ao termo quadrático do modelo estatístico;

% variação explicada R² = 51,83.

Tabela 10.2. ANOVA para CFT.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F _{calc}	p-valor	F _{tab}
Regressão	78,2150	8	9,7769	1,0760	0,4600	3,44
Resíduos	72,6888	8	9,0861			
Falta de ajuste	61,0450					
Erro puro	11,6438					
Total	150,9038	16				

Nota: % variação explicada (R²) = 51,83.

Fonte: Acervo pessoal.

Tabela 10.3. Coeficientes de regressão, erro padrão, test t, p-valor e intervalo de confiança para a atividade antioxidante (AA).

Variáveis	Coeficiente de regressão	Erro padrão	t(7)	p-valor	-95% Limite de confiança	+95% Limite de confiança
Média	68,19	6,05	11,26	0,0000	53,88	82,51
T _{ar} [°C] (L)*	-1,18	2,84	-0,41	0,6918	-7,90	5,55
T _{ar} [°C] (Q)**	3,87	3,13	1,24	0,2564	-3,53	11,27
v _{ar} [m/s] (L)*	0,90	2,84	0,32	0,7602	-5,82	7,63
v _{ar} [m/s] (Q)**	0,57	3,13	0,18	0,8607	-6,83	7,97
m [g] (L)*	1,28	2,84	0,45	0,6668	-5,45	8,00
m [g] (Q)**	1,28	3,13	0,41	0,6938	-6,12	8,68
T _{ar} [°C] (L)* e v _{ar} [m/s] (L)*	5,32	3,72	1,43	0,1954	-3,47	14,10
T _{ar} [°C] (L)* e m [g] (L)*	-5,27	3,72	-1,42	0,1986	-14,06	3,51
v _{ar} [m/s] (L)* e m [g] (L)*	3,84	3,72	1,03	0,3362	-4,95	12,62

Nota: *L refere-se ao termo linear do modelo estatístico;

**Q refere-se ao termo quadrático do modelo estatístico;

% variação explicada R² = 50,62.

Tabela 10.4. ANOVA para AA.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F _{calc}	p-valor	F _{tab}
Regressão	792,3720	8	99,0465	1,0252	0,4864	3,44
Resíduos	772,8770	8	96,6096			
Falta de ajuste	595,6857					
Erro puro	177,1912					
Total	1565,2490	16				

Nota: % variação explicada (R²) = 50,62;

Fonte: Acervo pessoal.