



ARTIGO ORIGINAL

Paulo Cesar Corrêa¹
Gabriel Henrique Horta de Oliveira^{2*}
Ana Paula Lelis Rodrigues de Oliveira²
André Luis Duarte Goneli³
Marley Garcia Silva⁴

Condições ambientais seguras para o armazenamento de folhas de fumo

Safe environmental conditions for storage of tobacco leaves

¹ Universidade Federal de Viçosa – UFV,
Departamento de Engenharia Agrícola, Av. PH
Rolfes, s/n, 36570-000, Viçosa, MG, Brasil
² Instituto Federal do Sudeste de Minas Gerais,
Câmpus Manhuaçu, BR 116, km 589,8, Distrito
Realeza, 36905-000, Manhuaçu, MG, Brasil
³ Universidade Federal da Grande Dourados,
Rodovia Dourados - Itahum, Km 12, Cidade
Universitária, Caixa Postal 533, 79804-970,
Dourados, MS, Brasil
⁴ Instituto Federal de Brasília, Câmpus Gama,
Lote 01, DF 480, Setor de Múltiplas Atividades,
72429-005, Brasília, DF, Brasil

***Autor Correspondente:**

E-mail: gabriel.oliveira@ifsudestemg.edu.br

PALAVRAS-CHAVE

Nicotiana tabacum L.
Modelagem matemática
Propriedades termodinâmicas

KEYWORDS

Nicotiana tabacum L.
Mathematical modeling
Thermodynamic properties

RESUMO: As propriedades da água e sua relação com os componentes dos produtos agrícolas afetam os procedimentos pós-colheita, sendo estas relacionadas pelas isotermas de sorção. O modelo de Guggenheim–Anderson–de Boer (GAB) é usualmente utilizado para descrever as isotermas devido aos seus parâmetros relacionarem aspectos físicos do processo. Assim, objetivou-se com este trabalho obter as isotermas de desorção de folhas de fumo (*Nicotiana tabacum* L.), bem como determinar as propriedades termodinâmicas deste processo. O teor de água de equilíbrio (X_{eq}) das folhas de fumo foi obtido por meio do método dinâmico em diferentes temperaturas (15, 25, 35, 45 e 55 °C) e umidades relativas (10, 20, 40, 60 e 75%) do ar. Os dados experimentais de X_{eq} foram ajustados ao modelo de GAB, no qual representou adequadamente as isotermas. Para uma isoterma, o X_{eq} aumentou com o incremento de umidade relativa e diminuiu com o aumento da temperatura do ar a um valor de umidade relativa constante. O teor de água da monocamada aumentou e os valores dos parâmetros restantes do modelo de GAB decresceram com o aumento da temperatura, indicando que a condição do ar afetou a interação entre a multicamada e a água livre. As propriedades termodinâmicas calculadas foram a energia de ativação, a entalpia, a entropia e a energia livre de Gibbs. A energia de ativação foi de 0,3172 kJ kg⁻¹. As propriedades remanescentes decresceram com o aumento do teor de água de equilíbrio.

ABSTRACT: Water properties and its relation with agricultural compounds affect post-harvest procedures, being correlated to sorption isotherms. Guggenheim–Anderson–de Boer (GAB) model is usually used to describe isotherms due to the physical aspects of its parameters. Thus, this work aimed to acquire desorption isotherms of tobacco leaves (*Nicotiana tabacum* L.), and to determine thermodynamic properties of this process. Equilibrium moisture content (X_{eq}) of tobacco leaves was obtained by dynamic method in different temperatures (15, 25, 35, 45 and 55 °C) and relative humidities (10, 20, 40, 60 and 75%) of the air. Experimental data of X_{eq} was fitted to GAB model, in which adequately represented the isotherms. To an isotherm, X_{eq} increased with relative humidity increment and decreased with air temperature increase at a constant value of relative humidity. Monolayer moisture content increased and remaining parameter values of GAB model decreased with temperature increase, indicating that air condition affected the interaction between multilayer and free moisture. Thermodynamic properties calculated were activation energy, enthalpy, entropy and Gibbs free energy. Activation energy was 0.3172 kJ kg⁻¹. Remaining properties decreased with equilibrium moisture content increase.

1 Introdução

Folhas de fumo são ricas em compostos antioxidantes polifenólicos, em que o ácido clorogênico é o maior constituinte (Chen et al., 2007), estando presente também os ácidos caféicos e quínicos (Wooten et al., 2006). Este ácido é conhecido por aliviar doenças do fígado e da vesícula biliar (Liu et al., 2010) e segundo Santos et al. (2006), o ácido clorogênico é útil para o tratamento de coceiras, inflamações, tosse, espirros, náusea e vômitos causados por hepatite C e infecções oriundos da tuberculose. As folhas de fumo também apresentam alto teor de nicotina (Hossain & Salehuddin, 2013), sendo este um alcaloide, em que seu uso é considerado como promissor para aplicações na medicina (Jin et al., 2013).

Os produtos agrícolas requerem vários processos pós-colheita com a finalidade de prevenir e minimizar as perdas que ocorrem durante a sua comercialização. Especificamente para as plantas medicinais, busca-se reduzir ao mínimo as perdas dos princípios ativos de interesse, dos óleos essenciais e dos compostos que visam agregar sabor ou aroma aos alimentos e bebidas (Oliveira et al., 2013). Dentre os processos pós-colheita, destacam-se a secagem e o armazenamento.

No Brasil, é comum a secagem de plantas medicinais ser realizada à sombra sob pleno sol ou em estufa (Oliveira et al., 2013). Este procedimento é indispensável para a conservação desses produtos e posterior utilização, mas os produtores e profissionais que trabalham com folhas de fumo não possuem dados de modo a assegurar que este produto chegará ao teor de água seguro para seu correto armazenamento, em razão das diferentes condições ambientais de cada região.

Dessa forma, para o correto armazenamento e consequente manutenção da qualidade do produto estocado, o conhecimento das isotermas de sorção é indispensável. Estas descrevem a relação de equilíbrio entre o teor de água e a umidade relativa (UR) do ambiente envolvido, que se iguala à atividade de água do produto quando no equilíbrio. Estas isotermas são únicas para cada produto e são utilizadas para a melhor compreensão das variações do teor de água do material. Conhecendo-se essas possíveis variações de teor de água durante o armazenamento, prever alterações na composição química do material se torna possível. Portanto, a determinação das isotermas de sorção auxilia na avaliação da qualidade dos fitoterápicos, uma vez que, segundo Souza et al. (2013), esta avaliação abrange a manutenção de sua composição química e atividade farmacológica durante o período de validade.

Diferentes modelos matemáticos com diferentes vantagens são utilizados para descrever as isotermas de sorção: modelos cinéticos baseados na monocamada (modelo de BET), modelos cinéticos baseados na multicamada (modelo de GAB), modelos semi-empíricos (Ferro-Fontan, Henderson, Halsey, etc) e modelos empíricos (Smith, Oswin, etc). O modelo de GAB foi recomendado pelo *European Project Group COST 90* (Wolf et al., 1985) como uma equação fundamental para a caracterização da sorção de água em alimentos. A vantagem deste modelo com relação aos demais é o seu embasamento teórico e por apresentar parâmetros com significado físico, e a sua adequabilidade em descrever os dados experimentais de atividade de água entre 0,10 e 0,90.

Para o avanço no desenvolvimento de secadores, incluindo os cálculos da energia requerida durante este processo e a compreensão das propriedades da água na superfície de alimentos são alguns dos itens que, segundo Corrêa et al. (2012), o estudo das propriedades termodinâmicas fornecem informações úteis com relação às interações entre as moléculas de água e os componentes que compõe o produto.

Devido a importância do estudo da higroscopicidade de produtos agrícolas e o fato de raro serem os estudos termodinâmicos na literatura especializada do processo de dessorção de folhas de fumo, este trabalho teve como objetivo determinar e modelar as isotermas de dessorção desse produto utilizando o modelo de GAB e determinar as propriedades termodinâmicas relativas à dessorção.

2 Material e Métodos

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

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

O teor de água inicial do produto foi determinado pelo método gravimétrico, utilizando-se estufa a 105 ± 3 °C, durante 24 h, até peso constante, em três repetições de acordo com Brasil (2005). O teor de água inicial médio das folhas de fumo foi de 87% (b.u.).

As condições de equilíbrio foram obtidas com diferentes temperaturas (15, 25, 35, 45 e 55 °C) e umidades relativas (10, 20, 40, 60 e 75%) do ar com a utilização de uma unidade condicionadora de atmosfera, “Aminco-Air”. Este equipamento permite controlar a temperatura e umidade relativa, empregando-se o fluxo de ar de $10 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \text{ m}^{-2}$. A temperatura e a umidade relativa do ar foram monitoradas com o auxílio de um psicrômetro instalado perto das bandejas que continham as amostras.

Foram utilizados cerca de 1 kg da meeira da parte aérea das plantas para cada teste experimental (temperatura/umidade relativa) com cinco repetições. A espessura do produto nas bandejas foi de aproximadamente 4 cm. As bandejas contendo o produto foram pesadas periodicamente durante o experimento, sendo atingido o equilíbrio higroscópico quando a variação de massa das bandejas não fosse maior que 0,01 g em três leituras consecutivas.

Os dados obtidos de equilíbrio higroscópico foram utilizados para ajustar o modelo de GAB (Equação 1) para descrever as isotermas de dessorção de folhas de fumo.

$$X_{eq} = \frac{X_m CK a_w}{(1 - K a_w)(1 - K a_w + CK a_w)} \quad (1)$$

em que: X_{eq} = teor de água de equilíbrio, % base seca (b.s.); X_m = teor de água da monocamada, % b.s.; C, K = constantes de ajuste do modelo que são relacionadas, respectivamente, às propriedades da monocamada e multicamadas, adimensionais; e, a_w = atividade de água, decimal.

Os dados experimentais do equilíbrio higroscópico de folhas de fumo foram utilizados para ajustar ao modelo de GAB e os parâmetros deste modelo foram estimados usando uma regressão não-linear pelo método de aproximação Gauss-Newton que minimiza a soma de quadrados dos erros em uma série de etapas iterativas.

O ajuste do modelo foi analisado baseado nos valores de erro médio relativo (MRE), desvio padrão da estimativa (SEE) e pela análise de resíduos, de acordo com as Equações 2 e 3.

$$MRE = \frac{100}{n} \sum \frac{|Y - \hat{Y}|}{Y} \quad (2)$$

$$SDE = \sqrt{\frac{\sum (Y - \hat{Y})^2}{GL}} \quad (3)$$

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

As propriedades termodinâmicas energia de ativação (E_a), entropia diferencial (ΔS), entalpia diferencial (ΔH), energia livre de Gibbs (ΔG) e a relação entalpia-entropia, referentes ao processo de dessecamento de folhas de fumo, foram obtidas utilizando as Equações de 4 a 9, com um intervalo de confiança de (1- α)100% para a temperatura isocinética, conforme descrito por Corrêa et al. (2012).

$$X_m = A_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT_k}\right) \quad (4)$$

$$\ln a_w = \pm \left(\frac{\Delta H_{st}}{RT_k} - \frac{\Delta S}{R} \right) \quad (5)$$

$$\Delta H = \Delta H_{st} - \Delta H_{vap} \quad (6)$$

$$\Delta G = \pm RT_k \ln(a_w) \quad (7)$$

$$T_B = \hat{T}_B \pm t_{m-2, \alpha/2} \sqrt{Var(T_B)} \quad (8)$$

$$T_{hm} = \frac{n}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{T_i}\right)} \quad (9)$$

em que: A_0 = fator pré-exponencial, % b.s.; E_a = energia de ativação, kJ kg⁻¹; R = constante universal para vapor de água, 0,462 kJ kg⁻¹ K⁻¹; T_k = temperatura, K; ΔH_{st} = calor isostérico de sorção, kJ kg⁻¹; ΔS = entropia diferencial de sorção, kJ kg⁻¹ K⁻¹; ΔH = entalpia diferencial de sorção, kJ kg⁻¹; ΔH_{vap} = calor latente de vaporização de água pura, kJ kg⁻¹; ΔG = energia livre de Gibbs, kJ kg⁻¹; T_B = temperatura isocinética, K; m = número de pares de dados de entalpia e entropia; t = valor da tabela t em (m-2) graus de liberdade; T_{hm} = temperatura média harmônica, K; e n = número de temperaturas utilizadas.

Os valores positivos e negativos nas equações expressam a direção da transferência de calor, que por sua vez é associado com a espontaneidade do processo estudado. Portanto, para o presente estudo, um valor negativo corresponde ao processo de dessecamento.

3 Resultados e Discussão

Os parâmetros estimados da equação de Guggenheim-Anderson-Boer (GAB) e os parâmetros estatísticos utilizados para analisar o grau de ajuste deste modelo estão apresentados na Tabela 1.

Os valores de R² foram elevados (>98,4%) (Tabela 1), entretanto, a eficácia de modelos não-lineares não deve ser analisada somente pelo coeficiente de determinação. Sendo assim, calcularam-se os valores de MRE e SEE, sendo estes baixos. De acordo com Mohapatra & Rao (2005), valores de MRE abaixo de 10% são indicativos de um bom ajuste do modelo aos dados observados experimentalmente, sendo este requisito satisfeito em todas as temperaturas analisadas no presente trabalho. Já para a análise do desvio padrão da estimativa, quanto menor o valor de SEE, melhor será a capacidade do

Tabela 1. Valores dos parâmetros estimados e do erro médio relativo (MRE), do desvio padrão da estimativa (SEE), do coeficiente de determinação (R²) e da distribuição dos resíduos do modelo de GAB para folhas de fumo em diferentes temperaturas.

Table 1. Parameters estimated values and mean relative error (MRE), standard error of estimate (SEE), determination coefficient (R²) values and residue distribution of GAB model for tobacco leaves at different temperatures.

Parâmetros	Temperatura (°C)				
	15	25	35	45	55
X_m (% b.s.)	4,4213	4,1432	4,2117	4,2876	6,3434
C	29,6806	10,7339	6,9934	4,9485	2,0458
K	1,0889	1,0752	0,9801	0,9369	0,7701
R ² (%)	99,22	98,82	98,76	98,41	98,41
P (%)	6,60	9,69	5,90	9,12	7,95
SE (% b.s.)	0,72	0,81	0,59	0,60	0,69
Distribuição dos resíduos	Aleatória	Aleatória	Aleatória	Aleatória	Aleatória

modelo de descrever o fenômeno estudado. Ademais, para a correta análise do ajuste do modelo, deve-se observar a distribuição dos resíduos, uma vez que se a mesma apresentar uma distribuição tendenciosa, o modelo não representa bem os dados experimentais, apesar de outros parâmetros estatísticos alegarem o contrário. A distribuição dos resíduos foi aleatória em todas as temperaturas, como pode ser observada para a temperatura de 45 °C (Figura 1), de modo a exemplificar a análise de resíduos.

As diferenças entre os valores observados experimentalmente e os estimados pelo modelo ajustado (resíduos), representados como uma função dos níveis estimados, possibilita avaliar como o modelo prediz os valores da variável em análise. De acordo com Corrêa et al. (2014), apesar desta ser uma avaliação subjetiva, um modelo é considerado aceitável se os valores residuais se encontram em uma zona horizontal perto de zero formando distribuições aleatórias. Caso os resíduos formem figuras geométricas, este seria um indicativo de que o modelo subestima ou superestima a condição real em determinada região avaliada. Podem também indicar a tendência do modelo a se acumular em um ponto fora do eixo, sendo a distribuição de seus resíduos considerada tendenciosa e, portanto, o modelo é inadequado para representar o processo estudado.

A vantagem do modelo de GAB em vista aos demais é que seus parâmetros tem significado físico dos processos que ocorrem durante a secagem, possibilitando assim o estudo mais detalhado de transferência de calor e massa, como explicitado abaixo.

O teor de água da monocamada indica a quantidade de moléculas de água que são fortemente adsorvidas em locais específicos da superfície do alimento. Os valores deste parâmetro no presente trabalho tiveram a tendência inicial de diminuir com o aumento da temperatura (Tabela 2); entretanto, para a

temperatura de 55 °C houve um incremento notável em sua magnitude. Este fato indica uma alteração física e/ou química importante nas folhas de fumo submetidas a esta temperatura, como por exemplo, o rompimento a nível celular devido à alta temperatura, levando a um aumento de zonas ativas de sorção.

O teor de água da monocamada é reconhecida como o valor mais seguro de teor de água para o armazenamento do produto. Caso os produtos sejam armazenados a estes valores, os mesmos poderão permanecer com maior qualidade por um maior período de tempo. Valores abaixo do teor de água da monocamada possibilitam a redução de reações que deterioram o produto, de incidência de ataques de insetos e menor taxa de respiração do produto (Oliveira et al., 2010). Os valores de atividade de água que correspondem aos valores de teor de água da monocamada para as folhas de fumo estão apresentados na Tabela 2.

A constante K corresponde à diferença no potencial químico entre a multicamada e a água livre (Duggan et al., 2008). Este parâmetro tendeu a decrescer com o aumento da temperatura (Tabela 1), em razão de maiores níveis de

Tabela 2. Teor de água da monocamada (X_m) e sua atividade de água correspondente para o armazenamento seguro de folhas de fumo.

Table 2. Monolayer moisture content (X_m) and its correspondent water activity for safe storage of tobacco leaves.

Temperatura (°C)	X_m (% b.s.)	a_w
15	4,4213	0,142
25	4,1432	0,217
35	4,2117	0,280
45	4,2876	0,331
55	6,3434	0,534

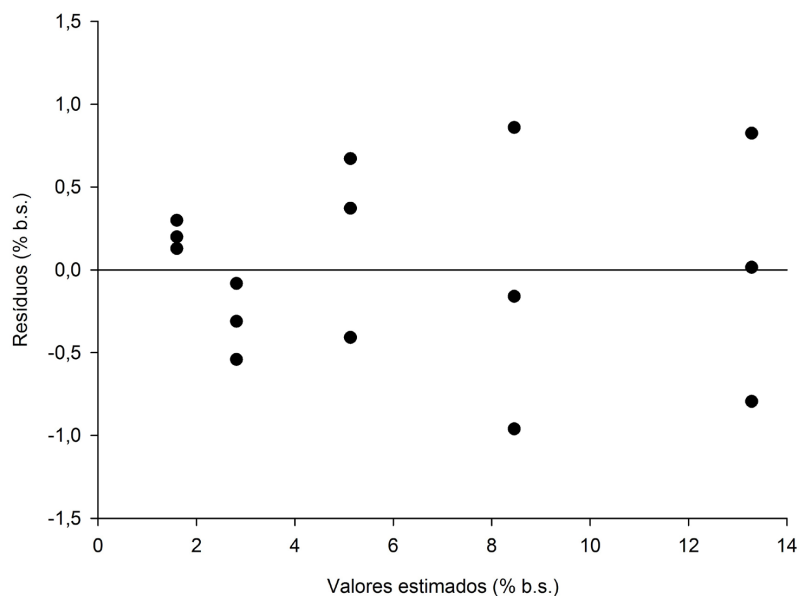


Figura 1. Exemplo de distribuição aleatória dos resíduos do modelo de GAB (45 °C) considerada neste trabalho.

Figure 1. Example of residue distribution of GAB model (45 °C) considered in the present work.

temperatura acarretarem em rápida dessecção e transição de moléculas de água entre a multicamada e a água livre.

A constante C do modelo de GAB está associada às diferenças de potencial químico entre a monocamada e as camadas superiores (Timmermann et al., 2001). Este parâmetro decresceu com o aumento da temperatura (Tabela 1). Essa tendência é devido à diminuição da energia de ligação na primeira camada com o aumento da temperatura (Oliveira et al., 2010). A constante C do modelo de GAB também indica o tipo de isoterma a que o produto pertence, de acordo com a classificação de Brunauer et al. (1940). Tendo em vista essa classificação e os valores de C na Tabela 1, conclui-se que as isotermas de dessecção de folhas de fumo são do tipo II para todas as temperaturas utilizadas ($C > 2$).

A forma das isotermas do tipo II é causada pelos efeitos da lei de Raoult, por efeitos capilares e interações na água superficial (Labuza & Altunakar, 2007). Nestas isotermas, duas regiões são proeminentes: a primeira entre atividade de água de 0,2 a 0,4 e outra região com atividade de água entre 0,6 e 0,7. De acordo com Labuza & Altunakar (2007), essas regiões são resultado de efeitos físicos e químicos, como por exemplo, a formação de multicamadas e preenchimento de pequenos poros na menor região, seguida de “inchamento” dos poros maiores e dissolução de solutos na região superior. Pela Figura 2, observa-se que as isotermas de dessecção de folhas de fumo, independentemente da temperatura analisada, seguem essa predisposição.

Nota-se que para cada isoterma (Figura 2) houve aumento do teor de água com a elevação da atividade de água. Além disso, todas as isotermas apresentaram a forma sigmoideal. Esta forma é característica de materiais amórficos ricos em componentes hidrofílicos (Al-Muhtaseb et al., 2004).

A atividade de água na região de 0,2 a 0,4 é devida à água estrutural, com fortes ligações de hidrogênio, e água de monocamada, adsorvida por grupos polares e hidrofílicos dos componentes do produto (Oliveira et al., 2010). Nesta fase, a água estrutural não está disponível devido à alta energia necessária

para romper as ligações, observando-se baixa ou nenhum desenvolvimento de insetos e fungos. Estes autores reportam que o desenvolvimento de fungos é freado com valores de teor de água abaixo do limite superior da região de multicamadas. Entre 0,6 e 0,7 de atividade de água ocorrem conexões entre as diversas camadas com a primeira camada de água por meio de ligações de hidrogênio. Acima de 0,7 de atividade de água, as moléculas de água são facilmente armazenadas em espaços vazios do produto devido a uma região capilar. Isso acaba por facilitar o acesso à água, tornando o produto susceptível ao ataque de insetos e fungos.

O teor de água de folhas de fumo decresce com o aumento da temperatura, em uma atividade de água constante. Este fato se deve pela redução do número de locais disponíveis para as moléculas de água se ligarem, resultado das alterações físicas e/ou químicas devidas à temperatura, uma vez que a temperatura afeta a mobilidade das moléculas de água.

A energia de ativação para o processo de dessecção de folhas de fumo foi de $0,3172 \text{ kJ kg}^{-1}$. Como a energia de ativação é aquela em que relata o valor mínimo necessário para que o processo em estudo ocorra, a dessecção de folhas de fumo só ocorrerá quando uma energia maior do que a relatada for alcançada.

De acordo com McMinn & Magee (2003), o correto entendimento da magnitude da entalpia diferencial em um dado teor de água fornece um indicativo do estado das moléculas de água que estão contidas no produto, servindo de parâmetro para o estado físico, químico e biológico do produto em dada condição de armazenamento. A Figura 3 apresenta os valores de entalpia diferencial de dessecção de folhas de fumo em função do teor de água.

Pode-se observar que em menores níveis de teor de água, maior energia é necessária para remover água do produto. Moreira et al. (2008) trabalhando com frutos de nespereira e marmelo observaram a mesma tendência dos valores de ΔH . Estes autores explicam que uma possível causa seria de que em estágios iniciais de dessecção, existem locais polares

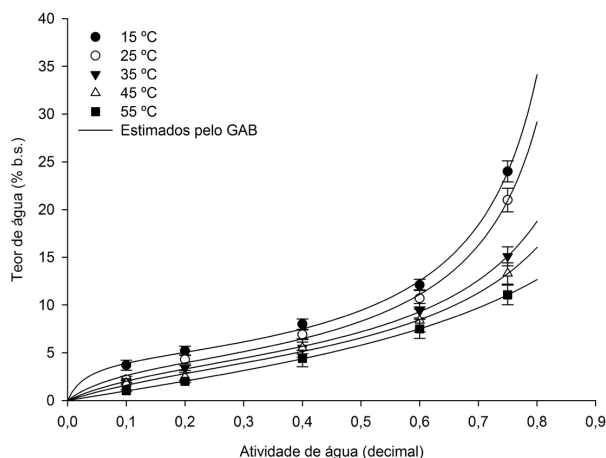


Figura 2. Isotermas de dessecção de folhas de fumo obtidas pelo modelo de GAB para as temperaturas de 15, 25, 35, 45 e 55 °C.

Figure 2. Desorption isotherms of tobacco leaves obtained by GAB model for temperatures of 15, 25, 35, 45 and 55 °C.

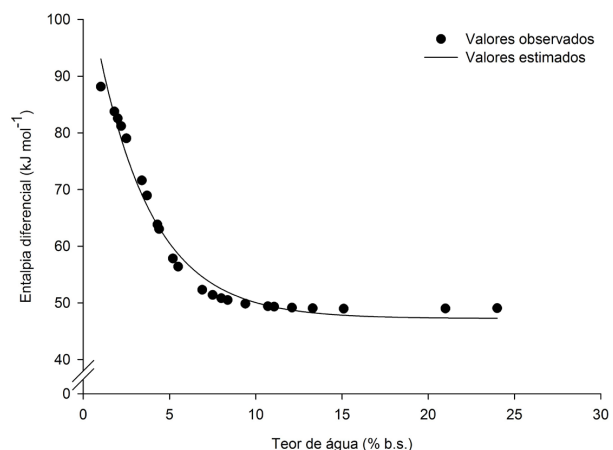


Figura 3. Entalpia diferencial de dessecção de folhas de fumo em função do teor de água.

Figure 3. Differential enthalpy of desorption of tobacco leaves in function of moisture content.

altamente ativos na superfície do produto que está coberto por moléculas de água, formando assim a camada monomolecular. Al-Muhtaseb et al. (2004) relatam que estas camadas requerem maiores quantidades de energia para remover as moléculas de água do produto. A tendência observada na Figura 3 também foi reportada para folhas de erva cidreira (Argyropoulos & Müller, 2014) e folhas de laranjeira (Bejar et al., 2012).

Na Figura 4 estão apresentados os valores de entropia diferencial de desorção de folhas de fumo, e nota-se que esta propriedade é dependente do teor de água, sendo a tendência similar aos valores de ΔH .

Os valores de entropia diferencial diminuíram com o aumento do teor de água. Resultados similares foram reportados com pó de amido Al-Muhtaseb et al. (2004), milho (Oliveira et al., 2010) e folhas de caqui (Martínez-Las Heras et al., 2014).

Como ΔS de um material é proporcional ao número de locais disponíveis de sorção em dado nível de energia (Madamba et al., 1996), indicativo da mobilidade das moléculas de água no material, esta tendência de diminuição é esperada, uma vez que em elevados teores de água há menores quantidades de locais disponíveis de sorção por estes já estarem preenchidos com moléculas de água. Dessa forma, uma menor mobilidade das moléculas de água é necessária para que a desorção aconteça.

A Tabela 3 contém as equações de regressão de ΔH e ΔS do presente trabalho, bem como seus respectivos valores de coeficiente de determinação.

A energia livre de Gibbs está relacionada ao trabalho necessário para tornar as camadas do produto disponíveis para a sorção (Nkolo Meze'e et al., 2008); assim, em maiores valores de teor de água, haverá menos locais disponíveis para a sorção no produto. Dessa forma, os valores de ΔG corroboram com o esperado, uma vez que em maiores valores de teor de água há uma menor necessidade de trabalho para tornar os locais disponíveis para a sorção, uma vez que os mesmos já se encontram disponíveis. Este fato é observado pelos menores valores de ΔG na Figura 5.

O decréscimo dos valores de energia livre de Gibbs, tanto com o aumento de temperatura como com o aumento do teor de água, também foram reportados por Oliveira et al. (2010) e Martínez-Las Heras et al. (2014). Os valores positivos deste parâmetro também são esperados, uma vez que o sinal positivo caracteriza reações endergônicas, ou seja, reações que requerem energia proveniente do ambiente. Nota-se também que por volta de 15% de teor de água o produto tende a apresentar valores próximos, independente da temperatura, mantendo esta característica com o aumento do teor de água.

De modo a facilitar a obtenção dos valores de ΔG para a desorção de folhas de fumo, a Equação 10 abaixo pode ser utilizada para a faixa de temperatura (15 a 55 °C) do presente trabalho:

$$\Delta G = -9,1105T + 878,9442 \exp(0,0002T - 0,2423X) \quad R^2 = 88,32 \% \quad (10)$$

Com relação à teoria de compensação entalpia-entropia, os valores encontrados de temperatura harmônica e temperatura isocinética foram respectivamente de 307,5 K e 368,2 ± 3,61 K. A compensação química linear só existe se a temperatura isocinética for diferente da média harmônica da temperatura, caso do presente estudo, confirmando assim, esta teoria para a desorção de folhas de fumo.

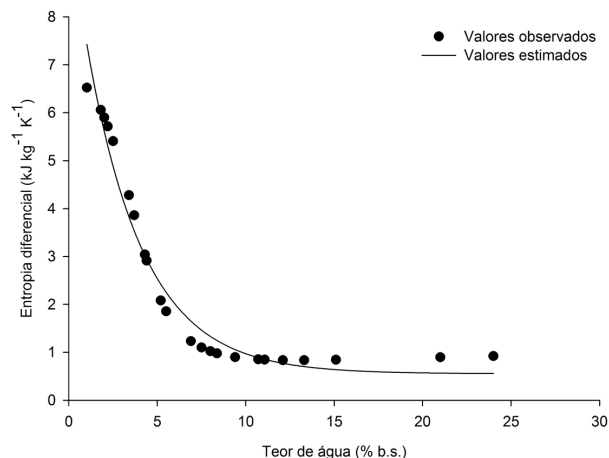


Figura 4. Entropia diferencial de desorção de folhas de fumo em função do teor de água.

Figure 4. Differential entropy of desorption of tobacco leaves in function of moisture content.

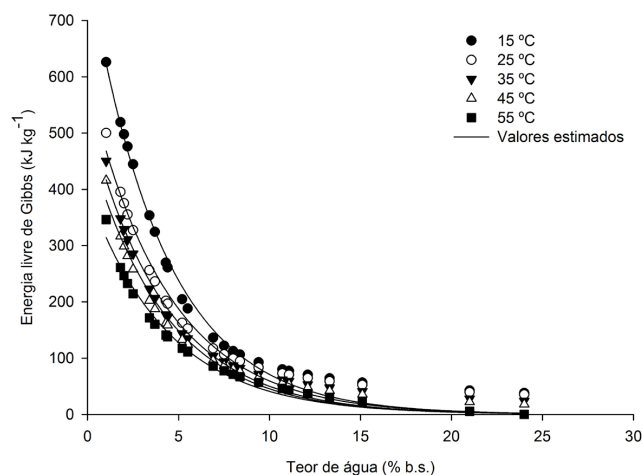


Figura 5. Valores observados e estimados de energia livre de Gibbs para o processo de desorção de folhas de fumo em função do teor de água.

Figure 5. Observed and estimated values of Gibbs free energy for desorption process of tobacco leaves in function of moisture content.

Tabela 3. Equações de regressão de entalpia diferencial (ΔH) e entropia diferencial (ΔS) em função do teor de água (X), bem como seus respectivos coeficientes de determinação (R^2).

Table 3. Regression equations of differential enthalpy (ΔH) and differential entropy (ΔS) in function of moisture content (X), and its respective determination coefficients (R^2).

Propriedade Termodinâmica	Equação	R^2
ΔH (kJ mol ⁻¹)	$\Delta H = 47,2492^* + 62,8648^* \exp(-0,3109^* X)$	97,86
ΔS (kJ kg ⁻¹ K ⁻¹)	$\Delta S = 0,5528 + 9,4474^* \exp(-0,3120^* X)$	96,81

* p valor < 0,01.

4 Conclusões

O modelo de GAB se ajustou aos dados experimentais de dessecção de folhas de fumo nas condições ambientais utilizadas no presente trabalho. Os parâmetros do modelo de GAB se alteram em função da temperatura e as propriedades termodinâmicas do processo de dessecção em função do teor de água, possibilitando o cálculo de energia necessária nesse processo e uma melhor compreensão da interação das moléculas de água com os componentes de folhas de fumo. O aumento do teor de água de fumo acarreta no decréscimo de entalpia diferencial, entropia diferencial e energia livre de Gibbs.

Referências

AL-MUHTASEB, A. H.; MCMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. Water sorption isotherms of starch powders. Part 1: mathematical description of experimental data. *Journal of Food Engineering*, v. 61, p. 297–307, 2004.

ARGYROPOULOS, D.; MÜLLER, J. Effect of convective-, vacuum- and freeze drying on sorption behaviour and bioactive compounds of lemon balm (*Melissa officinalis* L.). *Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants*, v. 1, p. 59–69, 2014.

BEJAR, A. K.; MIHOUBI, N. B.; KECHAOU, N. Moisture sorption isotherms – Experimental and mathematical investigations of orange (*Citrus sinensis*) peel and leaves. *Food Chemistry*, v. 132, p. 1728–1735, 2012.

BRASIL. *Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos*. 4ª ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2005. 1018 p.

BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; TELLER, E. On a theory of Van der Waals adsorption of gases. *Journal of the American Chemical Society*, v. 62, p. 1723–1732, 1940.

CHEN, Y.; YU, Q. J.; LI, X.; LUO, Y.; LIU, H. Extraction and HPLC characterization of chlorogenic acid from tobacco residuals. *Separation Science and Technology*, v. 42, n. 15, p. 3481–3492, 2007.

CORRÊA, P. C.; BOTELHO, F. M.; BOTELHO, S. C. C.; GONELI, A. L. D. Isotermas de sorção de água de frutos de *Coffea canephora*. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 18, n. 10, p. 1047–1052, 2014.

CORRÊA, P. C.; OLIVEIRA, G. H. H.; SANTOS, E. S. Thermodynamic properties of agricultural products processes. In: ARANA, I. (Ed.). *Physical properties of foods: Novel measurement techniques and applications*. Boca Raton: CRC Press, 2012. p. 131–141.

DUGGAN, E.; NORONHA, N.; O'RIORDAN, E. D.; O'SULLIVAN, M. Effect of resistant starch on the water binding properties of imitation cheese. *Journal of Food Engineering*, v. 84, p. 108–115, 2008.

HOSSAIN, A. M.; SALEHUDDIN, S. M. Analytical determination of nicotine in tobacco leaves by gas chromatography–mass spectrometry. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 6, p. 275–278, 2013.

JIN, H. J.; SUI, H. X.; WANG, Y. N.; GAO, F. G. Nicotine up-regulated 4-1BBL expression by activating Mek-PI3K pathway augments the

efficacy of bone marrow-derived dendritic cell vaccination. *Journal of Clinical Immunology*, v. 33, p. 246–254, 2013.

LABUZA, T. P.; ALTUNAKAR, B. Water Activity Prediction and Moisture Sorption Isotherms. In: BARBOSA-CÁNOVAS, G. V.; FONTANA JR, A. J.; SCHMIDT, S. J.; LABUZA, T. P. (Eds.). *Water Activity in Foods: Fundamentals and Applications*. Ames: Blackwell Publishing Professional, 2007. p. 109–154.

LIU, Q. M.; YANG, X. M.; ZHANG L.; MAJETICH, G. Optimization of ultrasonic-assisted extraction of chlorogenic acid from *Folium eucommiae* and evaluation of its antioxidant activity. *Journal of Medicinal Plants Research*, v. 4, n. 23, p. 2503–2511, 2010.

MARTÍNEZ-LAS HERAS, R.; HEREDIA, A.; CASTELLÓ, M. L.; ANDRÉS, A. Moisture sorption isotherms and isosteric heat of sorption of dry persimmon leaves. *Food Bioscience*, v. 7, p. 88–94, 2014.

MCMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. Thermodynamic properties of moisture sorption of potato. *Journal of Food Engineering*, v. 60, p. 155–157, 2003.

MOHAPATRA, D.; RAO, P. S. A thin layer drying model of parboiled wheat. *Journal of Food Engineering*, v. 66, p. 513–518, 2005.

MOREIRA, R.; CHENLO, F.; TORRES, M. D.; VALLEJO, N. Thermodynamic analysis of experimental sorption isotherms of loquat and quince fruits. *Journal of Food Engineering*, v. 88, p. 514–521, 2008.

OLIVEIRA, G. H. H.; CORRÊA, P. C.; ARAÚJO, E. F.; VALENTE, D. S. M.; BOTELHO, F. M. Desorption isotherms and thermodynamic properties of sweet corn cultivars (*Zea mays* L.). *International Journal of Food Science and Technology*, v. 45, p. 546–554, 2010.

OLIVEIRA, M. T. R.; BERBERT, P. A.; MARTINAZZO, A. P. Avaliação de modelos matemáticos na descrição das curvas de secagem por convecção de *Pectis brevipedunculata* (Gardner) Sch. Bip. *Revista Brasileira de Plantas Medicinais*, v. 15, n. 1, p. 1–12, 2013.

SANTOS, M. D.; ALMEIDA, M. C.; LOPES, N. P.; SOUZA, G. E. P. Evaluation of the anti-inflammatory, analgesic and anti-pyretic activities of the natural polyphenol, chlorogenic acid. *Biological and Pharmaceutical Bulletin*, v. 29, n. 11, p. 2236–2240, 2006.

SOUZA, C. R. F.; RAMOS, D. N.; CORTÉS-ROJAS, D. F.; OLIVEIRA, W. P. Stability testing and shelf life prediction of a spouted bed dried phytopharmaceutical preparation from *Maytenus ilicifolia*. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 91, n. 11, p. 1847–855, 2013.

TIMMERMANN, E. O.; CHIRIFE, J.; IGLESIAS, H. A. Water sorption isotherms of foods and foodstuffs: BET or GAB parameters? *Journal of Food Engineering*, v. 48, p. 19–31, 2001.

WOLF, W.; SPIESS, W. E. L.; JUNG, G. Standardization of isotherm measurements (COST-project 90 and 90 bis). In: SIMATOS, D.; MULTON, J. L. (Eds.). *Properties of water in foods in relation to quality and stability*. Dordrecht: Martinus Nijhoff, 1985. p. 661–679.

WOOTEN, J. B.; CHOUCANE, S.; MCGRATH, T. E. Tobacco Smoke Constituents Affecting Oxidative Stress. In: HALLIWELL, B. B.; POULSEN, H. E. (Eds.). *Cigarette Smoke and Oxidative Stress*. New York: Springer Publishing Company, 2006. p. 5–46.

Contribuição dos autores: Marley Garcia Silva, Ana Paula Lelis Rodrigues de Oliveira e Gabriel Henrique Horta de Oliveira realizaram o experimento, a análise dos dados e a escrita científica; Paulo Cesar Corrêa e André Luis Duarte Goneli contribuíram com a revisão bibliográfica, ortográfica e gramatical do trabalho, bem como auxiliaram na escrita científica.

Fonte de financiamento: Não houve fonte de financiamento.

Conflito de interesse: Os autores declaram não haver conflito de interesse.