



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia**

**ANDERSON CAGLIARI**

**INFLUÊNCIA DA SECAGEM CONVECTIVA EM LEITO FIXO SOBRE AS  
PROPRIEDADES DA FOLHA DE OLIVEIRA (*Olea europaea* L.)**

**Bagé**  
**2017**

**ANDERSON CAGLIARI**

**INFLUÊNCIA DA SECAGEM CONVECTIVA EM LEITO FIXO SOBRE AS  
PROPRIEDADES DA FOLHA DE OLIVEIRA (*Olea europaea* L.)**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação *Stricto sensu* em Engenharia da Universidade Federal do Pampa – UNIPAMPA, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Gabriela Silveira da Rosa

Co-orientador: Prof. Dr. Marcilio Machado Morais

**Bagé  
2017**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos  
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do  
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais) .

C131i Cagliari, Anderson

INFLUÊNCIA DA SECAGEM CONVECTIVA EM LEITO FIXO SOBRE AS  
PROPRIEDADES DA FOLHA DE OLIVEIRA (Olea europaea L.) /  
Anderson Cagliari.

100 p.

Dissertação(Mestrado)-- Universidade Federal do Pampa,  
MESTRADO EM ENGENHARIAS, 2017.

"Orientação: Gabriela Silveira Rosa".

1. Secagem em leito fixo. 2. Folhas de oliveira. 3.  
Compostos fenólicos. 4. Atividade antioxidante. 5. Isotermas  
de dessorção. I. Título.

ANDERSON CAGLIARI

INFLUÊNCIA DA SECAGEM CONVECTIVA EM LEITO FIXO SOBRE AS  
PROPRIEDADES DA FOLHA DE OLIVEIRA (*Olea europaea* L.)

Dissertação de Mestrado apresentada ao  
Programa de Pós-graduação *Stricto sensu*  
em Engenharia da Universidade Federal  
do Pampa – UNIPAMPA, como requisito  
parcial para obtenção do Título de Mestre  
em Engenharia.

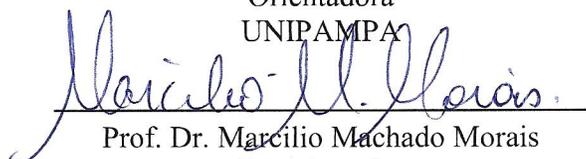
Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Gabriela Silveira  
da Rosa

Co-orientador: Prof. Dr. Marcílio  
Machado Morais

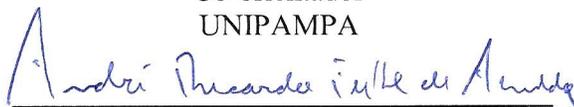
Banca Examinadora



Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Gabriela Silveira da Rosa  
Orientadora  
UNIPAMPA



Prof. Dr. Marcílio Machado Morais  
Co-orientador  
UNIPAMPA



Prof. Dr. André Ricardo Felkl de Almeida  
UNIPAMPA



Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Catarina Motta de Moura  
UNIPAMPA



Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Elizângela Gonçalves de Oliveira  
UFRGS

Dedico este trabalho a todos que de alguma maneira contribuíram para sua realização e aos meus pais Clarice Nicolini Cagliari e Zair Cagliari, pessoas mais importantes da minha vida.

## AGRADECIMENTOS

A todos meus familiares, em especial meus pais, Zair e Clarice, meus irmãos, Raquel, Rafael e Sabrina pelo amor, apoio e incentivo.

A minha orientadora, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Gabriela Silveira da Rosa, pela confiança depositada e competência na orientação, pela disponibilidade no auxílio mesmo em licença e pela amizade e ensinamentos valiosos ao longo desta etapa.

Ao meu Co-Orientador, Prof. Dr. Marcílio Machado Morais, por ter aceitado participar da pesquisa, sua contribuição foi muito importante, e por sua amizade e ensinamentos valiosos.

À professora Miriane Lucas Azevedo pelo auxílio disponibilizado. Aos professores André Ricardo Felck de Almeida e Catarina Motta de Moura pelas sugestões ao trabalho. À professora Luciana Machado Rodrigues pelo incentivo.

Aos professores do PPEng e do curso de Engenharia Química, e à equipe diretiva do Campus Bagé.

Aos colegas de mestrado Reginaldo, Elizandra, Camille, Adalberto e Geovane, pela amizade construída nas inúmeras viagens à Alegrete.

Aos colegas técnicos de laboratório do curso de Engenharia Química Ricardo, Leandro e Vanessa pela amizade e apoio ao longo desta etapa.

A minha amiga e colega de laboratório Cibele, seu apoio e coleguismo foram extremamente importantes na execução deste trabalho.

Aos servidores e colegas do Campus Bagé Candice, Luciano, Edson, Cassio, Cicero, Paloma, Anderson, Samuel, Danilo, Bruno, Carlos, Julierme e ao Dieison do Campus Alegrete pelos bons serviços disponibilizados.

Ao estudante de iniciação científica Ricardo Nascimento pelo apoio na execução dos experimentos.

À estância Guarda Velha de Pinheiro Machado, na figura do Eng. Vinícius Leite e demais colaboradores, pela disponibilidade das amostras.

À FAPERGS e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Unipampa.

A Deus pela graça da vida e suas possibilidades e por me proporcionar a saúde necessária para seguir buscando meus objetivos.

E a todos que de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho.

“O que sabemos é uma gota, o que ignoramos é um oceano.”

ISAAC NEWTON

## RESUMO

O objetivo do presente trabalho consistiu em realizar um estudo da secagem convectiva da folha de oliveira em leito fixo e sua influência sobre as características da folha. A realização do estudo compreendeu as seguintes etapas: caracterização da folha de oliveira *in natura* quanto à composição centesimal, conteúdo de compostos fenólicos totais, atividade antioxidante, parâmetros de cor e obtenção de isotermas de equilíbrio; análise do processo de secagem através da análise das curvas características e da descrição matemática do processo; verificação da influência das condições de secagem (temperatura e velocidade do ar) sobre o tempo de processo e sobre o percentual de perda do conteúdo de compostos fenólicos e da atividade antioxidante, além dos parâmetros de cor; otimização das condições de secagem para um menor tempo de processo e menor perda da característica original da folha; e análise morfológica da superfície. A avaliação da influência das condições de secagem sobre as respostas foi realizada a partir de um planejamento composto central rotacional com temperatura do ar variando entre 45,9 e 74,1°C e velocidade do ar variando entre 0,77 e 1,62 m/s. Com relação aos valores correspondentes aos constituintes da composição centesimal da folha *in natura*, os valores médios referentes aos percentuais de umidade, lipídios, cinzas, proteínas e carboidratos foram 51,65%, 2,71%, 3,06%, 5,79%, e 36,76%, respectivamente. Com relação ao conteúdo de compostos fenólicos totais e atividade antioxidante, os valores médios encontrados para a folha *in natura* foram 22,77 mg EAG/g<sub>ss</sub> e 92,73%, respectivamente. Os parâmetros de cor  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  para a folha *in natura* apresentaram os valores médios de 18,95, -7,67 e 32,02, respectivamente. As isotermas de dessorção apresentaram um comportamento sigmoidal e o modelo de GAB foi o escolhido para representar o comportamento experimental. Na avaliação da cinética de secagem, foi verificado apenas o período correspondente à taxa de secagem decrescente e os modelos de Henderson e Pabis e de Page se ajustaram satisfatoriamente aos dados experimentais. Pela análise da influência das condições de secagem sobre as respostas, pôde-se verificar uma influência significativa tanto da temperatura quanto da velocidade do ar sobre o tempo de secagem. Com relação ao percentual de perda do conteúdo de compostos fenólicos totais, apenas a temperatura teve influência sobre esta resposta, enquanto que com relação ao percentual de perda da atividade antioxidante, nenhuma das variáveis teve influência significativa. Considerando os parâmetros de cor, a única influência significativa verificada foi a da temperatura de secagem sobre a coloração verde da folha. A partir da otimização do processo, foi verificado que a secagem a temperatura de 54,4 °C e velocidade do ar de 1,62

m/s proporcionaram um menor tempo de processo associado a uma menor perda das características originais da folha. No estudo proposto, foi possível descrever satisfatoriamente o processo de secagem de folhas de oliveira, além de se verificar de que maneira esse processo impacta sobre as propriedades da folha.

Palavras chaves: Folha de Oliveira, Secagem, Compostos Fenólicos, Atividade Antioxidante, Cor, Isotermas de Dessorção.

## ABSTRACT

The main of this work was to carry out a study of the convective drying of the olive leaf in fixed bed and its influence on leaf characteristics. The performance of the study included the following steps: characterization of the olive fresh leaf as to the composition centesimal, content of phenolic compounds, antioxidant activity, color parameters and obtaining equilibrium isotherms; Analysis of the drying process through the analysis of the characteristic curves and the mathematical description of the process; Checking the influence of the drying conditions (temperature and air velocity) on the process time and on the percentage of loss of the phenolic compounds content and the antioxidant activity, besides the color parameters; Optimization of the drying conditions for a shorter process time and less loss of the original leaf characteristic; And morphological analysis of the surface. The evaluation of the influence of the drying conditions on the responses was made from a central rotational composite planning with air temperature varying between 45,9 and 74,1 °C and air velocity varying between 0,77 and 1,62 m/s. Regarding the values corresponding to the constituents of the fresh leaf composition, the mean values for moisture, lipids, ashes, proteins and carbohydrates were 51,65 %, 2,71 %, 3,06 %, 5,79 % and 36,76%, respectively. Regarding the content of total phenolic compounds and antioxidant activity, the average values found for fresh leaf were 22,77 mg EAG/g<sub>ss</sub> and 92,73 %, respectively. The color parameters  $L^*$ ,  $a^*$  and  $b^*$  for the fresh leaf presented the mean values of 18,95, -7,67 and 32,02, respectively. The desorption isotherms showed a sigmoidal behavior and the GAB model was chosen to represent the experimental behavior. In the evaluation of drying kinetics, only the period corresponding to the decreasing drying rate was verified, and the Henderson and Pabis and Page models fit satisfactorily to the experimental data. By analyzing the influence of the drying conditions on the responses, a significant influence of both temperature and air velocity on the drying time could be verified. Regarding the percentage of loss of total phenolic compounds content, only the temperature had an influence on this response, while in relation to the loss percentage of the antioxidant activity, none of the variables had a significant influence. Considering the color parameters, the only significant influence verified was that of the drying temperature on the green coloration of the leaf. From the optimization of the process, it was verified that drying at temperature of 54,4 °C and air velocity of 1.62 m/s provided a shorter process time associated with less loss of the original characteristics of the leaf. In the proposed study, it was possible to satisfactorily describe the

drying process of olive leaves, as well as to verify how this process impacts on the properties of the leaf.

Keywords: Olive Leaf, Drying, Phenolic Compounds, Antioxidant Activity, Color, Desorption Isotherms.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Percentual de inibição (%) em função da concentração de extrato para diferentes variedades de folhas de oliveira.....	11
Figura 2.2 - Fenômenos de transferência envolvidos na secagem. ....	15
Figura 2.3 - Teor de umidade em função do tempo.....	17
Figura 2.4 - Taxa de secagem em função do teor de umidade .....	18
Figura 2.5 - Isotermas de sorção.....	24
Figura 2.6 - Tipos de isotermas de sorção .....	25
Figura 2.7 - Mudanças na atividade antioxidante devido a eventos diferentes e simultâneos em um vegetal sujeito ao aquecimento.....	30
Figura 2.8 - Espaço de cores do sistema <i>CIE Lab</i> . ....	31
Figura 3.1 - Folha de oliveira da variedade Arbequina utilizada no presente trabalho .....	33
Figura 3.2 - Aparato experimental utilizado na determinação do percentual de proteínas: a) Tubos de <i>Kjeldahl</i> e bloco digestor; b) Destilador de Nitrogênio .....	35
Figura 3.3 - Aparato experimental utilizado na determinação do percentual de lipídios. a) Extrator do tipo <i>Soxhlet</i> ; b) Evaporador Rotativo .....	36
Figura 3.4 - Principais instrumentos utilizados na determinação do teor de compostos fenólicos totais; a) Mesa agitadora; b) Espectrofotômetro UV .....	37
Figura 3.5 - Centrífuga utilizada na determinação da atividade antioxidante. ....	38
Figura 3.6 - Colorímetro utilizado para medir a cor das folhas de oliveira.....	39
Figura 3.7 - Aparato experimental. a) Recipiente hermeticamente fechado; b) Cadinho com a amostra; c) Suporte; d) Solução de ácido sulfúrico .....	40
Figura 3.8 - Secador com leito fixo e fluxo paralelo de ar. a) Soprador de ar; b) termopares de bulbo seco e bulbo úmido; c) Sistema de aquecimento; d) Painel de controle; e) Balança digital. f) Anemômetro. ....	42
Figura 3.9 - Porta amostra contendo as folhas de oliveira.....	43
Figura 3.10 - Equipamentos utilizados na análise morfológica. a) microscópio estereoscópio. b) MEV. ....	47
Figura 4.1 - Variação da umidade e do conteúdo de compostos fenólicos totais da folha de oliveira após a coleta .....	48
Figura 4.2 - Isotermas de dessorção da folha de oliveira nas diferentes temperaturas.....	53
Figura 4.3 - Calor isostérico de dessorção em função do teor de umidade de equilíbrio.....	55
Figura 4.4 - Entropia diferencial de dessorção em função do teor de umidade de equilíbrio ..	56
Figura 4.5 - Adimensional de umidade livre em função do tempo (Ensaio 1 ao 7).....	58
Figura 4.6 - Adimensional de umidade livre em função do tempo (Ensaio 8 ao 11).....	58
Figura 4.7 - Taxa de secagem em função do teor de umidade (b.s.)(Ensaio 1 ao 7) .....	59

Figura 4.8 - Taxa de secagem em função do teor de umidade (b.s.) (Ensaio 8 ao 11).....	59
Figura 4.9 - Diagrama de Pareto para o tempo de secagem. ....	64
Figura 4.10 - Superfície de resposta e curvas de contorno para o tempo de secagem. ....	65
Figura 4.11 - Distribuição de resíduos para tempo de secagem .....	66
Figura 4.12 - Diagrama de Pareto para o percentual de perda do conteúdo de compostos fenólicos totais.....	68
Figura 4.13 - Superfície de resposta e curvas de contorno para o percentual de perda do conteúdo de compostos fenólicos totais .....	70
Figura 4.14 - Distribuição de resíduos para o percentual de perda do conteúdo de compostos fenólicos totais.....	70
Figura 4.15 - Diagrama de Pareto para o parâmetro de cor $a^*$ .....	73
Figura 4.16 - Superfície de resposta e curvas de contorno para o parâmetro de cor $a^*$ .....	75
Figura 4.17 - Distribuição de resíduos para o parâmetro de cor $a^*$ .....	75
Figura 4.18 - Resultados da otimização das condições de secagem.....	77
Figura 4.19 - Superfície de resposta e curvas de contorno para a função de desejabilidade....	78
Figura 4.20 - Análise morfológica através do estereoscópio. a) in natura, superfície superior, 65x; b) seca, 70 °C, superfície superior, 65x; c) seca, 50 °C, superfície superior, 65x; d) in natura, superfície superior, 400x; e) seca, 70 °C, superfície superior, 400x; f) seca, 50 °C, superfície superior, 400x; g) in natura, superfície inferior, 400x; h) seca, 70 °C, superfície inferior, 400x; i) seca, 50 °C, superfície inferior, 400x.....	79
Figura 4.21 - Análise morfológica através do MEV da superfície superior da folha de oliveira. a) seca a 70 °C, 500x. b) seca a 70 °C, 1000x. c) <i>in natura</i> liofilizada, 500x. d) <i>in natura</i> liofilizada, 1000x.....	80
Figura 4.22 - Análise morfológica através do MEV da superfície inferior da folha de oliveira. a) seca a 70 °C, 500x. b) seca a 70 °C, 1000x. c) <i>in natura</i> liofilizada, 500x. d) <i>in natura</i> liofilizada, 1000x.....	81

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Conteúdo de compostos fenólicos de folha de oliveira para diferentes variedades .....	14
Tabela 3.1 - Umidade relativa da água correspondente às diferentes concentrações de ácido sulfúrico utilizadas.....	40
Tabela 3.2 - Matriz do planejamento composto central rotacional .....	45
Tabela 4.1 - Composição centesimal de diferentes variedades de folhas de oliveira.....	49
Tabela 4.2 - Conteúdo de compostos fenólicos totais para diferentes variedades de folhas de oliveira.....	51
Tabela 4.3 - Parâmetros relacionados à cor da folha de oliveira <i>in natura</i> .....	52
Tabela 4.4 - Parâmetros dos modelos de isotermas ajustados aos dados experimentais.....	54
Tabela 4.5 - Propriedades do ar para cada ensaio de secagem .....	57
Tabela 4.6 - Parâmetros dos modelos de secagem .....	61
Tabela 4.7 - Resultados do planejamento experimental para o tempo de secagem.....	63
Tabela 4.8 - Efeito das variáveis sobre o tempo de secagem. ....	63
Tabela 4.9 - ANOVA para o tempo de secagem. ....	65
Tabela 4.10 - Resultados do planejamento experimental: conteúdo de compostos fenólicos totais e atividade antioxidante e respectivos percentuais de perdas. ....	67
Tabela 4.11 - Efeito das variáveis sobre o percentual de perda do conteúdo de compostos fenólicos totais ( <i>PF</i> ). ....	68
Tabela 4.12 - ANOVA para o percentual de perda do conteúdo de compostos fenólicos totais .....	69
Tabela 4.13 - Resultados do planejamento experimental: parâmetros de cor ( $L^*$ , $a^*$ e $b^*$ ) e variação total de cor ( $\Delta E$ ). ....	72
Tabela 4.14 - Efeito das variáveis sobre o parâmetro de cor $a^*$ .....	73
Tabela 4.15 - ANOVA para o parâmetro de cor $a^*$ .....	74
Tabela 4.16 - Parâmetros utilizados na otimização. ....	76

## LISTA DE QUADROS

Quadro 2.1 - Compostos Fenólicos presentes em folhas de oliveira.....	13
Quadro 2.2 - Trabalhos relacionados à influência da secagem sobre a variação do conteúdo de compostos fenólicos ( <i>CF</i> ) e atividade antioxidante ( <i>AA</i> ) em folhas de oliveira.....	28

## LISTA DE ABREVIATURAS e SIGLAS

ANOVA – Análise de Variância

AOAC – Association of Official Analytical Chemists

ARGOS – Associação Rio-Grandense de Olivicultores

BET–Brunauer, Emmett e Teller

b.u. – base úmida

b.s. – base seca

CIE–Comission Internationale de L’Eclairage

cod – variável independente na forma codificada

DNA – Ácido desoxirribonucleico

DPPH – 2,2-difenil-1-picril-hidrazil

EAC – Equivalente de Ácido Caféico

EAG – Equivalente de Ácido Gálico

EAT – Equivalente de ácido Tânico

GAB – Guggenheim-Anderson-de Boer

GDW – Generalizado D’Arcy e Watt

IOC –International Olive Council

MEV – Microscópio eletrônico de varredura

MG – Minas Gerais

MS – Mato Grosso do Sul

PR – Paraná

RS – Rio Grande do Sul

SC – Santa Catarina

SEAPI – Secretaria da Agricultura, Pecuária e Irrigação

SP – São Paulo

UV – Ultra Violeta

## LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Nome	Dimensão
$A$	Área do material submetido à secagem	$[L^2]$
$AA$	Atividade antioxidante	$[\%]$
$Abs$	Absorbância	$[-]$
$Abs_{amostra}$	Absorbância da amostra	$[-]$
$Abs_{branco}$	Absorbância do branco	$[-]$
$a, b, c, d, e, f,$	Constantes empíricas	$[-]$
$B$	Constante relacionada com a sorção no sítio primário	$[-]$
$C$	Concentração da solução de ácido gálico	$[ML^{-3}]$
$Carb_{bu}$	Percentual de carboidratos (b.u.)	$[\%]$
$C_B, C_G$	Constantes relacionadas à sorção na primeira camada	$[-]$
$CF$	Conteúdo de compostos fenólicos (b.s.)	$[MM^{-1}]$
$C_{bu}$	Percentual de cinzas (b.u.)	$[\%]$
$D$	Função de desejabilidade global	$[-]$
$D_{ef}$	Difusividade efetiva	$[L^2T^{-1}]$
$d$	Função de desejabilidade para uma determinada resposta	$[-]$
$e_0$	Espessura de sólidos	$[L]$
$f$	Fator de conversão de nitrogênio total em proteína	$[-]$
$G$	Constante relacionada com a sorção no sítio secundário	$[-]$
$K_S$	Constante relacionada à sorção de multicamadas	$[-]$
$K$	Constante de secagem	$[T^{-1}]$
$L_{bu}$	Percentual de lipídios (b.u.)	$[\%]$
$L_S$	Massa de sólido seco	$[M]$
$L^*, a^*, b^*$	Parâmetros de cor	$[-]$
$m$	Valor máximo de sorção nos sítios primários	$[-]$
$m_{água}$	Massa de água da amostra	$[M]$
$m_c$	Massa de cinzas	$[M]$
$m_{lipídios}$	Massa de lipídios	$[M]$
$m_{total}$	Massa total da amostra	$[M]$
$n$	Parâmetro de ajuste do modelo de Page	$[-]$
$no$	Número de observações experimentais	$[-]$
$nt$	Número de termos da série	$[-]$
$P$	Erro médio relativo	$[\%]$
$PA$	Percentual de perda de atividade antioxidante	$[\%]$
$P_{bu}$	Percentual de proteínas (b.u.)	$[\%]$
$PF$	Percentual de perda do conteúdo de compostos fenólicos totais (b.s.)	$[\%]$
$p_v$	Pressão de vapor da água pura	$[ML^{-1}T^{-2}]$
$p_w$	Pressão parcial de vapor de água	$[ML^{-1}T^{-2}]$
$q_{st}$	Calor isostérico líquido de dessorção	$[ML^2T^{-2}N^{-1}]$
$Q_{st}$	Calor isostérico de dessorção	$[ML^2T^{-2}N^{-1}]$
$s, u$	Coefficientes da função de desejabilidade	$[-]$
$R$	Taxa de secagem	$[MT^{-1}L^{-2}]$
$R_G$	Constante universal dos gases	$[ML^2T^{-2}N^{-1}\theta^{-1}]$
$R^2$	Coefficiente de determinação	$[-]$
$T$	Temperatura	$[\theta]$

$T_{ar}$	Temperatura do ar	[ $\theta$ ]
$T_{BSm\acute{e}dia}$	Temperatura de bulbo seco m\acute{e}dia	[ $\theta$ ]
$T_{BUM\acute{e}dia}$	Temperatura de bulbo \u00famido m\acute{e}dia	[ $\theta$ ]
$t$	Tempo de secagem	[T]
$UA_{m\acute{e}dia}$	Umidade absoluta m\acute{e}dia do ar de secagem	[ $MM^{-1}$ ]
$UR$	Umidade relativa	[-]
$UR_{1m\acute{e}dia}$	Umidade relativa m\acute{e}dia do ar de secagem antes do aquecimento	[-]
$UR_{2m\acute{e}dia}$	Umidade relativa m\acute{e}dia do ar de secagem ap\u00f3s o aquecimento	[-]
$V_T$	Volume de HCl gasto na titula\u00e7\u00e3o	[ $L^3$ ]
$v_{ar}$	Velocidade do ar	[ $LT^{-1}$ ]
$w$	Propor\u00e7\u00e3o de mol\acute{e}culas de \u00e1gua sorvidas nos s\u00edlios prim\u00e1rios convertidas em s\u00edlios secund\u00e1rios	[-]
$X$	Teor de umidade (b.s.)	[ $MM^{-1}$ ]
$X_{bu}$	Teor de umidade (b.u.)	[ $MM^{-1}$ ]
$X_e$	Teor de umidade no equil\u00edbrio (b.s.)	[ $MM^{-1}$ ]
$X_{e\ m\acute{e}dia}$	Teor de umidade no equil\u00edbrio m\acute{e}dia (b.s.)	[ $MM^{-1}$ ]
$X_{e,exp}$	Teor de umidade de equil\u00edbrio experimental	[ $MM^{-1}$ ]
$X_{e,te}$	Teor de umidade de equil\u00edbrio te\u00f3rico	[ $MM^{-1}$ ]
$X_m$	Teor de umidade na monocamada	[ $MM^{-1}$ ]
$X_t$	Teor de umidade do material (b.s) em um determinado instante	[ $MM^{-1}$ ]
$X_{to}$	Teor de umidade inicial do material (b.s)	[ $MM^{-1}$ ]
$X_1$	Vari\u00e1vel temperatura do ar codificada	[-]
$X_2$	Vari\u00e1vel velocidade do ar codificada	[-]
$Y$	Adimensional de umidade livre	[-]
$Y_{PF}$	Resposta perda do conte\u00fado de compostos fen\u00f3licos totais	[%]
$Y_t$	Resposta tempo de secagem	[T]
$Y_a$	Resposta par\u00e2metro de cor $a^*$	[-]
$z$	Dire\u00e7\u00e3o de movimento da umidade	[L]

#### Gregas

$\Delta E$	Varia\u00e7\u00e3o total de cor	[-]
$\Delta G$	Energia livre de Gibbs	[ $ML^2T^{-2}N^{-1}$ ]
$\Delta H_v$	Calor de vaporiza\u00e7\u00e3o da \u00e1gua	[ $ML^2T^{-2}N^{-1}$ ]
$\Delta S$	Entropia diferencial de dessor\u00e7\u00e3o	[ $ML^2T^{-2}N^{-1}\theta^{-1}$ ]

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>4</b>
<b>2.1</b>	<b>Oliveira (<i>Olea europaea</i> L.)</b> .....	<b>4</b>
<b>2.1.1</b>	<b>Características e principais produtos</b> .....	<b>4</b>
<b>2.1.2</b>	<b>Origem e propagação</b> .....	<b>5</b>
<b>2.1.3</b>	<b>Contexto nacional e estadual</b> .....	<b>6</b>
<b>2.1.4</b>	<b>A folha de oliveira</b> .....	<b>7</b>
<b>2.2</b>	<b>Compostos antioxidantes</b> .....	<b>8</b>
<b>2.2.1</b>	<b>Compostos Fenólicos</b> .....	<b>11</b>
<b>2.3</b>	<b>Secagem</b> .....	<b>15</b>
<b>2.3.1</b>	<b>Fundamentos de Secagem</b> .....	<b>15</b>
<b>2.3.2</b>	<b>Descrição matemática da secagem em camada delgada</b> .....	<b>19</b>
<b>2.3.3</b>	<b>Secagem de materiais biológicos</b> .....	<b>22</b>
<b>2.3.4</b>	<b>Isotermas de sorção</b> .....	<b>23</b>
<b>2.3.5</b>	<b>Influência da secagem sobre o conteúdo de compostos fenólicos e atividade antioxidante de folhas de oliveira</b> .....	<b>28</b>
<b>2.3.6</b>	<b>Influência da secagem sobre a coloração de produtos vegetais</b> .....	<b>31</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>33</b>
<b>3.1</b>	<b>Amostra</b> .....	<b>33</b>
<b>3.2</b>	<b>Análises Preliminares</b> .....	<b>33</b>
<b>3.3</b>	<b>Caracterização da folha de oliveira <i>in natura</i></b> .....	<b>34</b>
<b>3.3.1</b>	<b>Composição centesimal</b> .....	<b>34</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Conteúdo de compostos fenólicos totais</b> .....	<b>37</b>
<b>3.3.3</b>	<b>Atividade antioxidante</b> .....	<b>38</b>
<b>3.3.4</b>	<b>Parâmetros de cor</b> .....	<b>39</b>
<b>3.3.5</b>	<b>Isotermas de desorção e propriedades termodinâmicas</b> .....	<b>39</b>
<b>3.4</b>	<b>Ensaio de secagem</b> .....	<b>42</b>
<b>3.4.1</b>	<b>Equipamento experimental</b> .....	<b>42</b>
<b>3.4.2</b>	<b>Procedimento experimental</b> .....	<b>43</b>
<b>3.4.3</b>	<b>Otimização das condições de secagem</b> .....	<b>45</b>

3.5	Análise morfológica .....	46
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	48
4.1	Análises Preliminares .....	48
4.2	Caracterização da folha de oliveira <i>in natura</i> .....	49
4.2.1	Composição centesimal .....	49
4.2.2	Conteúdo de compostos fenólicos totais .....	50
4.2.3	Atividade antioxidante .....	51
4.2.4	Parâmetros de cor.....	52
4.2.5	Isotermas de dessorção e propriedades termodinâmicas.....	52
4.3	Análise do processo de secagem .....	57
4.3.1	Influência das condições de secagem sobre o tempo do processo.....	62
4.3.2	Influência das condições de secagem sobre o percentual de perda de compostos fenólicos totais e atividade antioxidante .....	66
4.3.3	Influência das condições de secagem sobre os parâmetros de cor .....	71
4.3.4	Otimização das condições de secagem .....	76
4.4	Análise morfológica .....	78
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	82
5.1	Conclusões .....	82
5.2	Sugestões para trabalhos futuros .....	83
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	85
	APÊNDICE A .....	98
	APÊNDICE B.....	99

## 1 INTRODUÇÃO

A oliveira (*Olea europaea* L.) é um vegetal pertencente à família Oleaceae, incluindo espécies de plantas distribuídas em regiões tropicais e temperadas. As espécies desta família são principalmente árvores, arbustos e, por vezes, trepadeiras (CORRÊA et al., 2002). A cultura da oliveira tem uma grande importância econômica e social nos países do Mediterrâneo, onde a baixa incidência de doenças cardiovasculares e câncer nesses países sempre estiveram associados ao consumo dos produtos do cultivo da oliveira (azeitona e azeite de oliva) (ERBAY; ICIER, 2010a).

As folhas de oliveira não são consideradas os produtos principais do cultivo da oliveira, apesar de possuírem importantes propriedades medicinais. A medicina tradicional costuma relacionar à folha propriedades capazes de tratar um grande número de doenças como arteriosclerose, febre, reumatismo e hipertensão (BENAVENTE-GARCIA et al., 2000; HALOUI et al., 2010; MEIRINHOS et al., 2005; SATO et al., 2007). Também existem estudos que comprovam suas propriedades anti-hipertensivas, diuréticas, anti-ateroscleróticas, antioxidante e hipoglicemiante ou a capacidade de inibir a infecção e transmissão entre células do HIV-1 (KOMAKI et al., 2003; LEE-HUANG et al., 2007). A folha de oliveira também apresenta valores nutricionais importantes, sendo uma boa fonte de proteínas, carboidratos, fibras e sais minerais (BOUDHRIOUA et al., 2009; PACETTA, 2007).

As propriedades medicinais da folha de oliveira são atribuídas principalmente aos compostos fenólicos, os quais constituem um importante grupo de compostos antioxidantes, formados por um amplo grupo de substâncias químicas. São considerados produtos do metabolismo secundário da planta, normalmente derivados de reações de defesa contra agressões do ambiente, com diferentes estruturas químicas e atividades, englobando mais de oito mil compostos (MARTINEZ-VALVERDE; PERIAGO; ROS, 2000). A capacidade antioxidante dos compostos fenólicos não está ligada somente a sua habilidade em doar hidrogênio ou elétrons, mas também em virtude de seus radicais intermediários estáveis, que impedem a oxidação de vários ingredientes (BRAND-WILLIAMS; CUVELIER; BERSET, 1995).

As folhas de oliveira são produzidas em grandes quantidades, não apresentando um valor agregado em comparação com os produtos principais do cultivo. A necessidade de valorizar este produto aliada às suas propriedades benéficas devem ser consideradas na elaboração de projetos que almejem investigar o seu real valor e eventual exploração

industrial (GONÇALVES, 2009). Além disso, a indústria alimentar, farmacêutica e de cosméticos tem aumentado os seus esforços na elaboração de produtos antioxidantes a partir de produtos naturais, muito em função da existência de toxicidade em muitos produtos antioxidantes sintéticos.

A olivicultura tem aumentado significativamente nos últimos anos no estado do Rio Grande do Sul. Conforme dados da Secretaria da Agricultura, Pecuária e Irrigação (SEAPI/RS) (2015), em 2014 foram colhidos no estado mais de 300 mil toneladas do fruto, com a maior produção concentrada nas regiões da Campanha e Fronteira Oeste. Considerando que o percentual de resíduos (galho e folha) gerado pela poda das árvores costuma apresentar valores entre 3 e 5 % da quantidade total de fruto (DELGADO-PERTÍÑEZ et al., 1998), em 2014 foram gerados valores entre 9000 e 15000 ton de resíduos, os quais apresentam potencialidade de aproveitamento pela indústria alimentícia, farmacêutica e de cosméticos, conforme já mencionado.

Para serem aproveitadas pela indústria, os produtos biológicos precisam ser secos para sua melhor conservação e preservação, já que a redução da umidade impede a ação de agentes deteriorantes do produto como enzimas e micro-organismos (GEANKOPLIS, 1998). Além disso, a secagem de produtos vegetais que servem de matéria prima visa também atender a necessidade da indústria que não tem meios técnicos e econômicos para usar produtos com elevados teores de umidade nas quantidades exigidas para produção industrial (MARTINAZZO et al., 2010). Por outro lado, em função do tratamento térmico, a secagem de produtos vegetais pode promover a redução indesejável de constituintes de interesse ou mesmo alterações das características do produto (ERBAY; ICIER, 2009). Neste sentido, um dos desafios da indústria na secagem de folhas de oliveira é o conhecimento das melhores condições de secagem que visem a contribuir para uma menor perda das características originais da folha.

Considerando os fundamentos de secagem, de uma maneira geral, tal operação unitária está relacionada à separação de pequenas quantidades de água, ou outro líquido, de um material sólido, tendo como objetivo reduzir seu teor de umidade até um valor relativamente baixo (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 1991). Na maioria dos casos, a eliminação na forma de vapor se dá a partir de uma corrente de ar (secagem convectiva) (GEANKOPLIS, 1998). Se um sólido úmido é submetido à secagem com fornecimento de calor, dois processos ocorrem simultaneamente: transferência de energia (na forma de calor) através do ambiente

circundante para evaporar a umidade da superfície; transferência da umidade interna em direção à superfície do sólido e a sua subsequente evaporação (MUJUMDAR, 2006).

A secagem convectiva costuma ser a técnica mais comumente reportada na literatura para a secagem de folhas de oliveira, verificando-se secagens com fluxo forçado e natural de ar, bem como a altas e baixas temperaturas (KAMRAN et al., 2015).

A partir do que foi exposto, o presente trabalho teve como objetivo geral estudar o processo de secagem de folhas de oliveira através da secagem convectiva em leito fixo e sua influência sobre as propriedades do vegetal, tendo os seguintes objetivos específicos:

- caracterização da folha de oliveira *in natura* com relação aos constituintes da composição centesimal, conteúdo de compostos fenólicos totais, atividade antioxidante e parâmetros de cor;
- obtenção das isotermas de desorção de umidade e de propriedades termodinâmicas da folha de oliveira *in natura*;
- análise do processo de secagem por meio das curvas de secagem e descrição matemática através de modelos da literatura para diferentes condições de temperatura e velocidade do ar;
- verificação da influência da temperatura e da velocidade do ar de secagem sobre as seguintes respostas: tempo do processo, variação do conteúdo de compostos fenólicos totais, variação da atividade antioxidante e parâmetros de cor;
- verificação das condições ótimas de secagem para um menor tempo de processo e menor alteração das características da folha;
- análise morfológica da superfície da folha *in natura* e seca.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na presente revisão bibliográfica serão abordados tópicos referentes a:

- oliveira (*Olea europaea* L.) - origem, propagação e principais produtos obtidos;
- folha de oliveira - aspectos nutricionais, suas potencialidades e os compostos antioxidantes e fenólicos;
- isotermas de sorção e os principais modelos utilizados para a predição da umidade de equilíbrio de um material em função da umidade relativa, e
- operação unitária de secagem e a sua influência sobre o conteúdo de compostos fenólicos, atividade antioxidante e parâmetros de cor.

### 2.1 Oliveira (*Olea europaea* L.)

#### 2.1.1 Características e principais produtos

A oliveira (*Olea europaea* L.) é um vegetal pertencente à família Oleaceae, a qual inclui espécies de plantas distribuídas em regiões tropicais e temperadas. As espécies desta família são principalmente árvores, arbustos e, por vezes, trepadeiras (CORRÊA; RODRIGUEZ-GARCÍA; ARNAL, 2002). Distingue-se de outras espécies frutíferas pela sua longevidade, chegando a atingir centenas de anos de vida (PACCETA, 2013).

A árvore também é resistente a condições adversas e adapta-se a todos os tipos de solos (mesmo solos pobres, que não podem ser utilizados para outras culturas). Também pode tolerar períodos de seca e manejo inadequado ou inexistente de uma maneira melhor que a maioria das outras árvores de fruto de interesse comercial (BOSKOU, 2006). Apresenta alguma tolerância à salinidade da água, mas para que possa haver um bom cultivo é importante que haja um ambiente adequado e cuidados relacionados à irrigação, controle de colheita, condições nutricionais, poda e controle de pragas (FOURATI; COSSENTINI; KARRA, 2002).

Dependendo da subespécie e condições ambientais, a altura da árvore pode variar de 3 a 20 m. As formas baixas (4 a 5 m de altura) são as mais comuns entre os produtores devido aos seus baixos custos de cultivo e de colheita (BOSKOU, 2006).

Para o desenvolvimento da oliveira é necessário um inverno ameno e um verão quente e seco. Ela se desenvolve em regiões onde a precipitação pluviométrica excede 60 cm por

ano, embora possa ser encontrada em áreas com apenas 40 cm de precipitação anual caso o solo retenha água. A planta se adapta melhor em solos profundos, embora possa ser cultivada com êxito em vários tipos de solos, mesmo os mais áridos, pedregosos e inférteis, podendo ser, inclusive, uma alternativa viável em solos que estejam em processo de desertificação (BOSKOU, 2006).

O fruto da oliveira, a azeitona, é muito conhecido e apreciado em vários países. Durante seu desenvolvimento ocorre uma série de modificações na sua composição que podem influenciar na qualidade dos produtos destinados ao consumidor, ou seja, da azeitona de mesa e do azeite de oliva. As principais vitaminas presentes nas azeitonas são os carotenos (precursores de vitamina A), tiamina e riboflavina. Contêm aproximadamente 50 % de água, 22 % de óleo, 19 % de açúcares, 5,8 % de celulose e 1,6 % de proteínas (ARANTES, 2008).

O azeite de oliva extraído da azeitona é outro produto importante, o qual é a principal fonte de ácido oleico (monoinsaturado), o que lhe dá vantagens sobre outros óleos vegetais nos quais predominam ácidos graxos polinsaturados, os quais são mais suscetíveis à oxidação, sendo assim mais instáveis (ARANTES, 2008). O azeite de oliva contém diversas substâncias que exercem atividade antioxidante no organismo, como os seus compostos fenólicos, sendo a composição dependente da qualidade e da forma de extração do azeite (BARCELOS; PEREIRA; OLIVEIRA, 2006).

Existem diversas variedades de oliveiras cultivadas para a obtenção dos produtos citados anteriormente, podendo-se destacar as seguintes: Galega Vulgar, Cobrançosa, Picual, Arbequina, Chemlal, Chetoui, Chemchali, Zarrazi, Memecik, Frantoio, entre outras.

### **2.1.2 Origem e propagação**

Conforme Gomes (1979) há relatos que a oliveira é originária de uma região geográfica não definida que se estende desde o sul do Cáucaso até as altas planícies do Irã, Palestina e a zona costeira da Síria, estendendo-se pelo Chipre até o Egito. Posteriormente a espécie disseminou-se por muitos países da Europa e do Oriente Médio.

Há evidências do cultivo de azeitona na Grécia há 3500 anos, onde o azeite já era usado como um meio de transação e comercialização, o que reforça a ideia de que a olivicultura foi propagada pelos gregos (ROMERO, 1998). Esta árvore de longa vida faz parte integrante da economia e da cultura dos habitantes da bacia do Mediterrâneo e também determina a sua paisagem rural (LOUMOU; GIOURGA, 2003).

Quando a América foi descoberta, missionários e colonizadores introduziram o vinho e as oliveiras no novo continente. As oliveiras foram cultivadas no Chile, Argentina e na Califórnia. Atualmente, a oliveira é cultivada em muitos países, incluindo Espanha, Itália, Grécia, Tunísia, Turquia, Portugal, Marrocos, Síria, Argélia, Egito, Israel, Líbia, Jordânia, Líbano, Chipre, Croácia, Eslovênia, Argentina, Chile, México, Peru, Estados Unidos, Austrália, Brasil, entre outros (BOSKOU, 2006).

Os países do Mediterrâneo concentram aproximadamente 98 % da área cultivada no mundo. Conforme dados da International Olive Council (IOC) (2016), no ano de 2015 a produção mundial de azeite de oliva foi de 2390500 ton, sendo os principais produtores a Espanha (35 %), Tunísia (12,3 %), Grécia (12,5 %), Itália (9 %), Turquia (6,6 %), Marrocos (5 %) e Portugal (2,5 %).

### **2.1.3 Contexto nacional e estadual**

O Brasil é considerado um dos maiores importadores mundiais de azeitona e derivados. Em 2008 o Brasil importou aproximadamente 44 mil toneladas de azeite de oliva, já em 2014 foram importados 73,4 mil toneladas. Estes dados demonstram um crescimento de aproximadamente 67% nas importações, muito superior ao crescimento mundial (IOC, 2016).

Apesar da oliveira ter sido introduzida no Brasil há muitas décadas, principalmente no Sul e Sudeste, foram instalados olivais sem bases técnicas, o que não permitiu maximizar seu desenvolvimento. Assim, mesmo considerando sua importância econômica e o interesse de muitos agricultores, o cultivo de oliveiras não prosperou no Brasil devido à falta de estudos científicos e de adaptação tecnológica, ao baixíssimo nível de investimentos em pesquisa e à forte política de importação implementada no país (OLIVEIRA; ANTUNES; SCHUCH, 2010).

Entretanto, a olivicultura passou a despertar interesse entre produtores rurais no Brasil, nos últimos anos, com a instalação de olivais os quais devem estar embasados em estudos técnicos científicos para garantia do sucesso do empreendimento (OLIVEIRA; ANTUNES; SCHUCH, 2010). Desta maneira, investimentos em pesquisas vêm viabilizando a exploração econômica e a inclusão do Brasil como país produtor neste mercado, podendo resultar em menores gastos com importações, diminuição da evasão de divisas e, conseqüentemente, geração de emprego e renda para o setor (CARDOSO et al., 2010).

O Rio Grande do Sul é o maior produtor de oliveiras do país e tem amplo espaço para crescimento. Até o final de 2014, o estado contava com aproximadamente 1400 ha de área cultivada e cinco fábricas de azeite de oliva em operação. A produção gaúcha se concentra principalmente na Campanha e na Fronteira Oeste, com uma área de cultivo que já ultrapassa 1600 ha só nessas regiões. Em 2014 foram colhidas no estado do Rio Grande do Sul mais de 300 mil toneladas de frutos, a maior parte destinada à produção de azeite, rendendo cerca de 33000 L do produto. O Brasil importa mais de R\$ 1 bilhão em azeites e conservas e o estado gaúcho apresenta o maior potencial para substituir parte desta evasão de divisas com azeite nacional (SEAPI /RS, 2015).

O azeite produzido no estado é extra virgem e de alta qualidade, com acidez de 0,2 %, cor amarela clara, suave e de aroma de folhas e ramos verdes. Pelos indicadores, através do que já foi produzido no Rio Grande do Sul, a cultura tem grande futuro no estado em razão das condições do clima e do solo, podendo-se produzir um azeite de extrema qualidade, similar ao europeu (ASSOCIAÇÃO RIO-GRANDENSE DE OLIVICULTORES-ARGOS, 2015).

#### **2.1.4 A folha de oliveira**

As folhas de oliveira são ricas em compostos fenólicos, os quais são comuns em muitas plantas, agindo como uma defesa antioxidante da planta contra uma variedade de radicais livres e agentes oxidantes potencialmente nocivos (SONI et al., 2006).

Historicamente, a folha de oliveira vem sendo usada como um remédio popular contra febres e outras doenças, tais como a malária. Existem alguns relatos que o seu extrato tem a capacidade de reduzir a pressão arterial e aumentar o fluxo de sangue em artérias coronárias, o que alivia arritmias e impede espasmos musculares intestinais (SAMUELSSON, 1951 apud BENAVENTE-GARCÍA et al., 2000). A utilização da folha na alimentação também reduz o risco de infecções microbianas, em particular no trato intestinal e respiratório, principalmente devido à ação protetora fornecida por seus compostos fenólicos (PEREIRA et al., 2007).

Os compostos fenólicos absorvidos no trato gastrointestinal podem atingir concentrações significativas na corrente sanguínea (ABAZA et al., 2007; BAO et al., 2007). Sendo assim, os antioxidantes naturais, como os obtidos a partir da folha de oliveira, podem ser uma importante alternativa aos antioxidantes sintéticos (ARANTES, 2008), aos quais se costuma atribuir propriedades tóxicas (PRASAD et al., 2009; SASAKI et al., 2002).

A folha apresenta valores nutricionais importantes, já que é uma boa fonte de proteínas e carboidratos (BOUDHRIOUA et al., 2009), além de fibras e sais minerais (PACETTA, 2007), podendo ser comercializada na forma de pó, sendo incorporada na alimentação ou utilizada no preparo de chás. Também é utilizada largamente na alimentação de animais, promovendo, inclusive, a melhora da qualidade da carne em gados de corte e do leite em gados leiteiros (MOLINA-ALCAIDE; YANEZ-RUIZ, 2008). Estas folhas também são fontes importantes de ácidos graxos da família ômega 3 (CAVALHEIRO et al., 2015), moléculas essenciais na nutrição, pois ajudam a aumentar as taxas do colesterol HDL (colesterol de alta densidade, conhecido popularmente como "colesterol bom"), e manter baixas as taxas do colesterol LDL (colesterol de baixa densidade, conhecido popularmente como "colesterol ruim") (PACETTA, 2007).

As folhas juntamente com os galhos são resíduos gerados a partir do cultivo e podem corresponder entre 3 a 5 % do total do fruto utilizado na produção dos produtos principais (óleo e azeitona de mesa) (DELGADO-PERTÍÑEZ et al., 1998). Neste contexto, só no estado do Rio Grande do Sul foram gerados entre 9000 a 15000 t de resíduo a partir da poda no ano de 2014 (SEAPI/RS, 2015).

O aproveitamento das potencialidades medicinais e nutricionais da folha pela indústria depende do correto tratamento na etapa de pós-poda. Considerando que a folha apresenta uma umidade em torno de 50 % (b.u.) (BOUDHRIOUA et al., 2009), existe a necessidade de remoção de umidade a fim evitar a decomposição por micro-organismos, possibilitando um melhor armazenamento desta matéria prima.

## **2.2 Compostos antioxidantes**

Os compostos antioxidantes presentes nos vegetais neutralizam a ação dos radicais livres e o consumo destas substâncias pode fortalecer o sistema imunológico do ser humano, além de reduzir o risco de uma série de doenças (ZUQUE et al., 2004). Nas folhas de oliveiras, os principais antioxidantes são os compostos fenólicos, metabólitos secundários produzidos pela planta, os quais apresentam uma forte capacidade antioxidante comparável ou superior a outros compostos tais como vitaminas C e E e o  $\beta$ -caroteno (ARANTES, 2008). Considerando as limitações do sistema de defesa endógeno aliadas à influência de fatores externos como poluição, radiação UV e alimentação, bem como a existência de fatores patológicos e o envelhecimento, cada vez mais se deve considerar a importância dos

compostos antioxidantes provenientes de fontes naturais (HUANG; OU; PRIOR, 2005; PIETTA, 2000).

Os compostos antioxidantes podem ser considerados como agentes responsáveis pela inibição e redução de lesões causadas pelos radicais livres ao corpo humano. Esta definição também pode ser entendida como qualquer substância que mesmo em baixas concentrações e amparada por um substrato oxidável atrasa ou inibi a oxidação dos radicais livres de maneira eficaz (SIES; STAHL, 1995).

Os antioxidantes podem apresentar diferentes propriedades protetoras e agir em diversas etapas do processo oxidativo, atuando por diferentes mecanismos, sendo classificados em duas categorias principais: antioxidantes primários e secundários. São considerados primários os compostos de ação antioxidante capazes de inibir ou retardar a oxidação por inativação de radicais livres graças à doação de átomos de hidrogênio ou de elétrons, o que transforma os radicais em substâncias estáveis. Já os antioxidantes secundários apresentam uma grande variedade de modos de ação: ligação de íons metálicos (alteração de valência); inativação de espécies reativas do oxigênio (ERO), conversão de hidroperóxidos em espécies não-radicalares ou absorção de radiação (MAISUTHISAKUL; SUTTAJIT; PONGSAWATMANIT, 2007).

Como forma de contornar a ação dos radicais livres, devem-se buscar compostos antioxidantes que atuem de maneira eficiente. A incorporação de tais compostos pode se dar a partir de produtos naturais ou da produção sintética. Uma vez que existe certa rejeição por parte dos consumidores em relação aos antioxidantes sintéticos, deve-se cada vez mais buscar compostos antioxidantes provenientes de produtos vegetais, os quais em muitos casos apresentam uma atividade antioxidante maior que os produtos sintéticos (ARANTES, 2008; HALLIWELL; GUTTERIDGE; CROSS, 1992).

Segundo Schneider et al. (2005), vários tipos de substâncias encontradas naturalmente atuam como agentes antioxidantes no meio biológico. Entre os antioxidantes naturais destacam-se os carotenoides, ácido ascórbico, tocoferóis e os compostos fenólicos (fenóis simples, ácidos fenólicos, flavonoides e outros polifenólicos), os quais são denominados “antioxidantes da dieta”. Além desses, minerais como cobre, zinco, selênio, ferro e manganês são também considerados antioxidantes por participarem de estruturas enzimáticas que catalisam reações de oxirredução (VALKO et al., 2004). Entre os antioxidantes sintéticos, os mais importantes são hidroxianisol de butila (BHA) e o hidroxitolueno de butila (BHT).

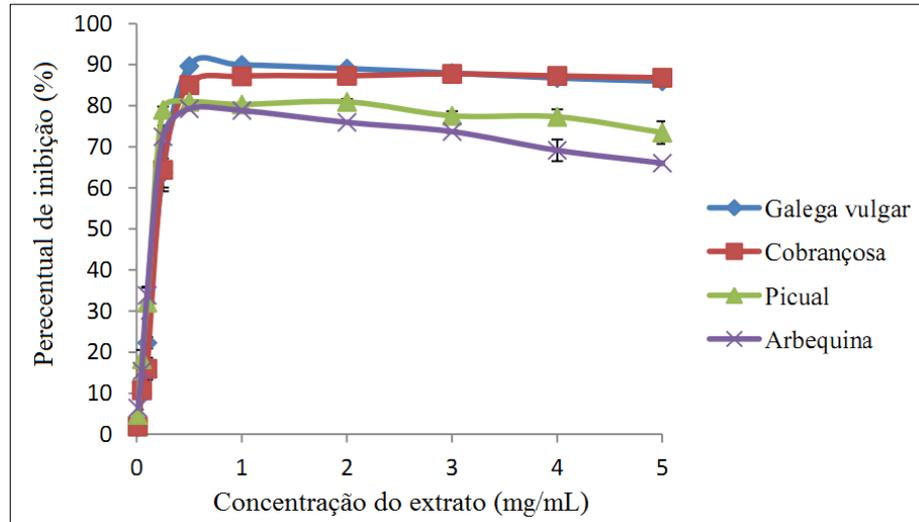
Com relação à determinação da atividade antioxidante de alimentos e vegetais, em geral os métodos podem ser baseados na captura do radical peroxila, poder de redução de um metal, captura do radical hidroxila (método de desoxirribose), captura de um radical orgânico ou quantificação de produtos formados durante a peroxidação de lipídios (FRANKEL; MEYER, 2000).

Melo e Pinheiro (2012) realizaram um estudo da atividade antioxidante através do percentual de inibição do radical DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazil) de folhas de oliveira *in natura* e processadas para chá da variedade Arbequina cultivadas no município de Caçapava do Sul (RS) e de azeite de oliva provenientes da mesma variedade de cultivares localizados nos municípios de Caçapava do Sul e Cachoeira do Sul (RS). Conforme os resultados, o azeite de oliva apresentou uma maior atividade antioxidante em comparação com as amostras de folha.

Comparando a atividade antioxidante da folha de oliveira e da azeitona, provenientes de cultivares da China, em termos do percentual de inibição do radical DPPH, Xie et al. (2015) observaram um maior valor da atividade antioxidante da folha em comparação com o fruto. Para diferentes valores de concentrações de extrato tanto da folha quanto do fruto, os valores relacionados ao percentual de inibição foram proporcionais à concentração do extrato, variando entre 100 e 50 % de inibição do radical DPPH para a folha, enquanto que os valores para o fruto ficaram abaixo de 7,8 % de inibição.

Na Figura 2.1 é apresentado o resultado encontrado por Afonso (2014) para o percentual de inibição do radical DPPH para diferentes variedades de folhas de oliveira cultivadas em Portugal, em função da concentração do extrato, onde se percebe a influência tanto da concentração do extrato quanto da variedade do cultivar sobre o percentual de inibição da folha. Percebe-se que para baixas concentrações de extrato, o percentual de inibição aumenta conforme o aumento da concentração.

Figura 2.1 - Percentual de inibição do radical DPPH (%) em função da concentração de extrato para diferentes variedades de folhas de oliveira.



Fonte: Afonso, 2014.

### 2.2.1 Compostos Fenólicos

Os compostos fenólicos constituem um importante grupo de compostos antioxidantes, formados por um amplo grupo de substâncias químicas. São considerados produtos do metabolismo secundário da planta, normalmente derivados de reações de defesa contra agressões do ambiente, com diferentes estruturas químicas e atividades, englobando mais de oito mil compostos distintos (MARTINEZ-VALVERDE; PERIAGO; ROS, 2000).

Por serem organismos imóveis, as plantas necessitam produzir substâncias de forma a sobreviverem nos diferentes nichos ecológicos aos quais estão submetidas. Tais substâncias, genericamente denominadas metabolitos secundários, têm essencialmente funções de defesa (contra herbívoros, micro-organismos, vírus ou plantas competidoras), de sinalização. (atração de agentes polinizadores ou dispersores de sementes), de proteção da radiação ultravioleta (UV) ou de oxidantes. Como exemplo desse mecanismo de defesa da planta, pode-se considerar as plantas submetidas à radiação ultravioleta do sol, a qual afeta negativamente não só o DNA mas também proteínas e membranas, e no intuito de proteção, o vegetal produz compostos fenólicos os quais atuam tanto absorvendo radiação nas camadas epidérmicas do tecido quanto regulando o sistema antioxidante da célula (PIMPÃO, 2009).

Tais compostos são derivados das vias do ácido chiquímico e fenilpropanoide e podem ser definidos como substâncias que possuem um anel aromático ligado a um ou mais grupos hidroxilas (-OH), incluindo os seus derivados funcionais (ésteres, glicosídeos e metil ésteres).

O elevado número de compostos distintos que integram este grupo varia desde moléculas simples, como os ácidos fenólicos, até compostos altamente polimerizados, como os taninos, os quais são encontrados em quase todos os vegetais (SHAHIDI; NACZK, 2004).

A capacidade antioxidante dos compostos fenólicos não está ligada somente a sua habilidade em doar hidrogênio ou elétrons, mas também em virtude de seus radicais intermediários estáveis, que impedem a oxidação de vários ingredientes (BRAND-WILLIAMS; CUVELIER; BERSET, 1995). São bastante utilizados na conservação de alimentos em função da eficácia no controle da oxidação lipídica.

Os compostos fenólicos são classificados em diferentes classes, dependendo do número de átomos de carbono e de sua estrutura básica (VAN SUMERE, 1999). As principais classes presentes na folha de oliveira são os ácidos fenólicos, os flavonoides, os álcoois fenólicos e os secoiridoides derivados da oleuropeína (RYAN; ROBARDS; LAVEE, 1999). Os compostos majoritários são a oleuropeína, luteolina 7-*O*-glicosídeo, hidroxitirosol e a apigenina 7-*O*-glicosídeo.

Na classe dos ácidos fenólicos (ou compostos não-flavonoides) estão os derivados dos ácidos hidroxicinâmico e hidroxibenzoico. Os principais compostos fenólicos derivados dos ácidos hidroxicinâmicos são os ésteres dos ácidos cafeico, cumárico e felúrico, os quais também são encontrados em alimentos como maçã, pera, cereja e damasco. Quanto aos derivados dos ácidos hidroxibenzoicos, podem-se destacar o ácido salicílico, gálico, elágico, protocatéico e vanílico, os quais são comuns em morango, uva, laranja, limão e tangerina (BELITZ; GROSCH, 2004).

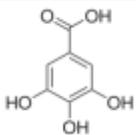
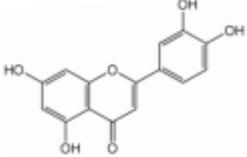
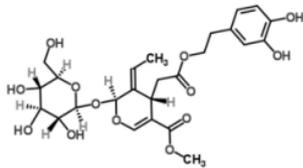
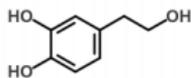
Os flavonoides compreendem um grupo de compostos fenólicos amplamente distribuídos nas frutas e nos vegetais, apresentando-se sob muitas variações como flavonóis, flavonas, flavanonas, catequinas, antocianinas, isoflavonas e chalconas. São moléculas caracterizadas pela presença de dois anéis aromáticos benzênicos ligados por uma cadeia com três átomos de carbono, cuja estrutura geral é representada por  $C_6-C_3-C_6$ . Suas principais fontes são, além da folha de oliveira, o café, cebola, maçã, uva, cerveja, vinho tinto e alguns tipos de chás (FERREIRA et al., 1997).

Com relação aos secoiridoides, estes resultam do metabolismo secundário dos monoterpenos, e estão presentes apenas nas plantas da família das Oleaceae. Caracterizam-se pela presença de ácido elenólico (ou seu derivado) na sua estrutura e são os compostos mais abundantes na folha de oliveira (SOLER-RIVAS; EPSIN; WICHERS, 2000). O principal secoiridoide da folha de oliveira é a oleuropeína, cuja composição percentual varia entre 8 e

14 % (b.s.) (SILVA et al., 2006). A oleuropeína apresenta diversos benefícios à saúde tais como ação antioxidante, antiinflamatória, anti-aterogênica, hipoglicemiante, anticancerígena, antimicrobiana, antiviral, hipolipemiante, entre outras (PACETTA, 2013). A oleuropeína também atua na prevenção de doenças cardíacas, ajudando na dilatação da coronária e através da ação antiarrítmica, melhora o metabolismo lipídico, ajuda em problemas relacionados com a obesidade e atua na proteção enzimática.

Os álcoois fenólicos, como o tirosol (*p*-hidroxifeniletanol ou *p*-HPEA) e o hidroxitirosol (3,4-dihidroxifeniletanol ou 3,4-DHPEA) são derivados da degradação da oleuropeína (MICOL et al., 2005). O hidroxitirosol tem efeitos semelhantes aos da oleuropeína, além de proteger contra a aterosclerose, impede neuropatias diabéticas e seu efeito anti-HIV vem sendo investigado (LEE-HUANG et al., 2007; MARKIN; DUEK; BERDICEVSKY, 2003; MICOL et al., 2005; RANALLI et al., 2006). O Quadro 2.1 apresenta a estrutura química de alguns compostos fenólicos encontrados nas folhas de oliveira.

Quadro 2.1 - Compostos fenólicos presentes em folhas de oliveira.

Composto Fenólico	Classe	Estrutura Química
Ácido gálico	Ácidos fenólicos	
Luteolina	Flavonoides	
Oleuropeína	Secoiridoides	
Hidroxitirosol	Álcoois fenólicos	

Fonte: Afonso, 2014.

Além da folha, os compostos fenólicos encontram-se em outras partes da planta, porém sua concentração e natureza química costumam variar conforme o tecido do vegetal

(RYAN et al., 2002). Em folhas de oliveira há a presença de um número variado de compostos, alguns dos quais permanecem sem identificação em função da maioria dos compostos serem armazenados sob a forma conjugada, ou seja, ligados diretamente à célula vegetal.

Folhas de oliveira obtidas a partir de diferentes variedades da planta podem apresentar diferenças nos valores de compostos fenólicos. O método de extração utilizado também influencia no rendimento devido à utilização de diferentes temperaturas de extração, tipos de solvente, tempo de extração, entre outros fatores, os quais afetam diretamente na extração dos compostos. Fatores relacionados à condição de cultivo da planta também influenciam nos rendimentos de compostos fenólicos (GALANAKIS; TOMBERG; GEKAS, 2010; MUSTAFA; TURNER, 2011). Conforme a literatura, o conteúdo de compostos fenólicos costuma ser avaliado tanto em relação à massa de amostra (seca e úmida) quanto em relação à massa ou volume de extrato obtido.

Na Tabela 2.1 são apresentados os valores de conteúdo de compostos fenólicos de folhas de oliveira *in natura* provenientes de diferentes variedades da planta, onde percebe-se a influência da variedade do cultivar sobre o conteúdo de compostos fenólicos.

Tabela 2.1 - Conteúdo de compostos fenólicos de folha de oliveira para diferentes variedades.

Variedade	Origem	Conteúdo de Compostos Fenólicos	Referência
Arbequina	Bagé/ Brasil	16,07 mg EAG/g (b.s.)	Machado, Nascimento e Rosa (2013)
Chemlal		13,80 mg EAC/g (b.s.)	
Chetoui		23,20 mg EAC /g (b.s.)	
Chemchali	Sfax/Tunisia	14,40 mg EAC /g (b.s.)	Boudhrioua et al. (2009)
Zarrazi		20,10 mg EAC /g (b.s.)	

Fonte: Boudhrioua et al., 2009; Machado, Nascimento e Rosa, 2013.

Xie et al. (2015) avaliaram o conteúdo de compostos fenólicos de folhas de oliveira provenientes da China através do método Folin-Ciocalteu avaliando o conteúdo de compostos fenólicos por massa de extrato, e verificaram um conteúdo de compostos fenólicos superior da folha (245,2 mg EAG/g<sub>extrato</sub>) em relação ao fruto (172,8 mg EAG/g<sub>extrato</sub>).

## 2.3 Secagem

### 2.3.1 Fundamentos de Secagem

De uma maneira geral, a secagem consiste em separar pequenas quantidades de água, ou outro líquido, de um material sólido, tendo como objetivo reduzir o teor de umidade do material até um valor relativamente baixo (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 1991).

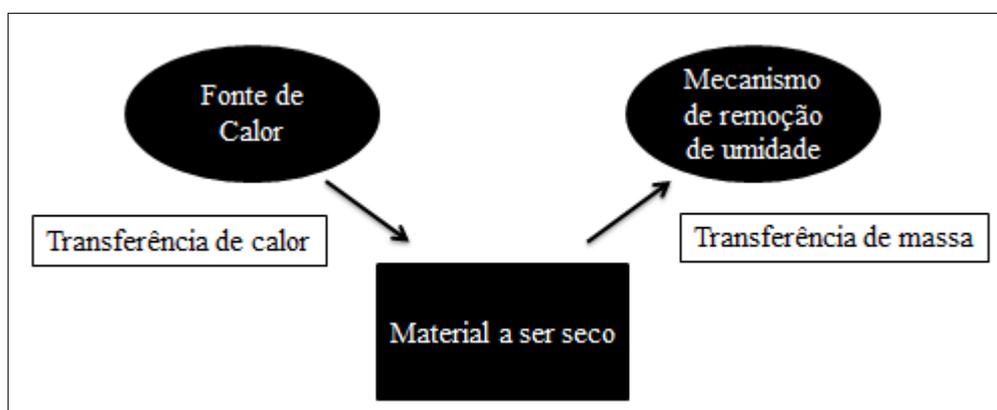
Conforme Geankoplis (1998), essa operação unitária está relacionada com a eliminação de quantidades relativamente pequenas de água, em comparação com outras operações unitárias como a evaporação. Na maioria dos casos, a eliminação na forma de vapor se dá através de uma corrente de ar.

A secagem apresenta um custo relativamente elevado em função da utilização de calor, quando comparada com outros processos de separação de água, como centrifugação ou filtração. Tal operação unitária geralmente corresponde a uma etapa final do processo (GEANKOPLIS, 1998).

O líquido que se pretende eliminar pode estar em maior quantidade na superfície do material, como no caso de sais cristalinos, no interior do material, no caso da redução de solventes em polímeros, ou estar distribuído tanto no interior como na superfície do material (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 1991).

Conforme Park et al. (2007), durante a secagem é necessário um fornecimento de calor para evaporar a umidade do material e também deve haver um mecanismo de remoção desse vapor formado a partir da superfície, conforme é ilustrado na Figura 2.2.

Figura 2.2 - Fenômenos de transferência envolvidos na secagem.



Fonte: Arim, 2014.

Conforme Mujumdar (2006), quando um sólido úmido é submetido à secagem com fornecimento de calor, dois processos ocorrem simultaneamente:

1. A transferência de energia (na forma de calor) a partir do ambiente circundante para evaporar a umidade da superfície;
2. Transferência da umidade interna em direção à superfície do sólido e a sua subsequente evaporação devido ao processo 1.

No processo 1, uma vez que o produto é colocado em contato com ar quente, ocorre uma transferência de calor do ar ao produto sob o efeito da diferença de temperatura existente entre eles. Simultaneamente, a diferença de pressão parcial de vapor existente entre o ar e a superfície do produto determina uma transferência de matéria para o ar na forma de vapor de água que irá ocorrer até a condição de equilíbrio termodinâmico entre o sólido e o ar ser alcançada. Tal condição é caracterizada pela umidade de equilíbrio do material, onde a pressão de vapor do sólido se iguala a pressão de vapor do ar de secagem, não havendo mais a força motriz do processo. De uma maneira geral, a remoção de água da superfície, na forma de vapor, depende da área superficial do material e de condições externas, como temperatura, umidade relativa e velocidade do ar. (MUJUMDAR, 2006; PARK et al., 2007).

No processo 2, o movimento da umidade do interior do material até a superfície é analisado pelos mecanismos de transferência de massa, que indicará a dificuldade de secagem nos materiais, sendo uma função da natureza, temperatura e teor de umidade do sólido. Em uma operação de secagem, tanto o processo 1 quanto o processo 2 podem ser os fatores limitantes que governam a secagem (PARK et al., 2007).

A transferência de calor a partir do ambiente circundante para o sólido pode se dar por convecção, condução ou radiação, e em alguns casos, como uma combinação desses mecanismos. Na maioria dos secadores industriais, a transferência de calor ocorre em direção à superfície do material e, depois, para o seu interior (MUJUMDAR, 2006).

Conforme Mujumdar (2006), um sólido úmido geralmente apresenta um volume maior em comparação ao mesmo sólido na ausência de umidade. Devido a essa alteração de volume provocada pelo processo de secagem, não é conveniente expressar o teor de umidade em termos do volume. Dessa maneira, o teor de umidade pode ser definido como o percentual em massa, da quantidade de água, ou qualquer outro líquido volátil, presente no material, podendo ser expressa em termos da massa total do material (b.u.) ou da massa de sólido seco (b.s.).

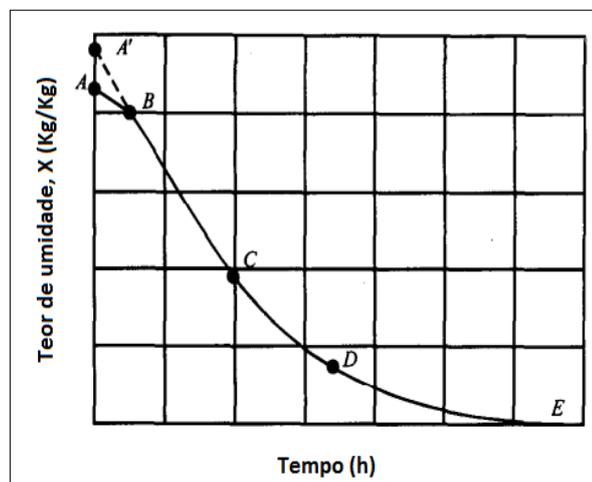
A umidade de equilíbrio de um determinado material está relacionada com as condições de equilíbrio entre o material e o meio circundante, e corresponde ao mínimo teor de umidade que pode ser obtido com determinada condição de temperatura e umidade relativa do ar. O excesso de umidade em relação à umidade de equilíbrio pode ser entendido como a umidade livre do material e representa a quantidade de água que pode ser removida durante a secagem, para uma determinada condição de temperatura e umidade relativa do ar (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 1991).

As curvas de secagem são obtidas a partir de valores experimentais da variação do teor de umidade com o tempo, para condições de secagem constante, conforme é mostrado na Figura 2.3. Através da inclinação da curva ( $dX/dt$ ) e da Equação 2.1 calculam-se os valores da taxa de secagem em função do teor de umidade, conforme é apresentado na Figura 2.4.

$$R = -\frac{L_s}{A} \cdot \frac{dX}{dt} \quad (2.1)$$

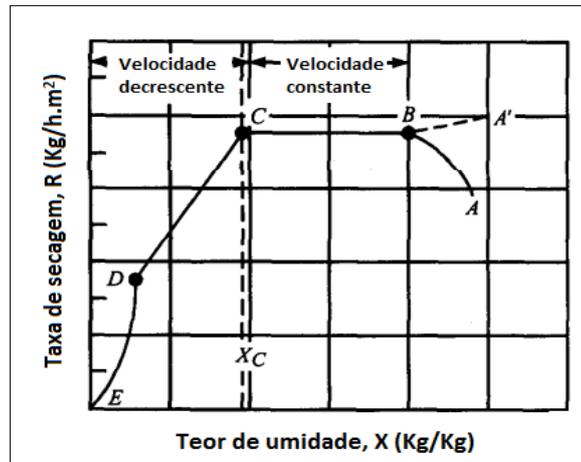
em que  $R$  corresponde à taxa de secagem,  $A$  à área do material submetido à secagem,  $L_s$  à massa de sólido seco do material,  $X$  ao teor de umidade (b.s.) e  $t$  ao tempo de secagem.

Figura 2.3 - Teor de umidade em função do tempo.



Fonte: Geankoplis, 1998.

Figura 2.4 - Taxa de secagem em função do teor de umidade.



Fonte: Geankoplis, 1998.

Analisando as curvas de secagem (Figura 2.3 e 2.4), no tempo zero, o teor de umidade corresponde ao ponto  $A$ , caso o material esteja a uma temperatura inferior ao ar de secagem, o que costuma ser comum. Caso o material esteja a uma temperatura superior ao ar de secagem, o ponto inicial de teor de umidade corresponderia ao ponto  $A'$ . No ponto  $B$ , a temperatura do material está em equilíbrio com o ar de secagem e a linha  $B-C$  corresponde ao período de taxa de secagem constante. No ponto  $C$  se inicia o período de taxa decrescente, sendo a diminuição linear num primeiro momento (linha  $C-D$ ) seguida de uma diminuição mais acentuada (linha  $D-E$ ). A umidade de equilíbrio do material é alcançada no ponto  $E$  (GEANKOPLIS, 1998).

Durante o período de taxa constante, sobre a superfície do sólido há uma película contínua de água não ligada que atua como se o sólido não estivesse presente. De fato, nesse período a velocidade de evaporação, com as condições estabelecidas para o processo, é independente do sólido e muito próxima à velocidade de retirada de um líquido puro. Na verdade, as ondulações na superfície ajudam a obter uma velocidade mais alta que haveria em uma superfície plana, em função de uma maior superfície de contato entre o ar e o sólido em secagens convectivas. Em materiais porosos, a maior parte da umidade que se evapora durante o período de taxa constante provem do interior e este período permanece enquanto a água chega à superfície com a mesma rapidez com que é evaporada, condição na qual a taxa de transferência de massa é igual a taxa de transferência de calor (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 1991).

Conforme Geankoplis (1998), o movimento de umidade do interior do material em direção à sua superfície, apesar de ocorrer também no período de taxa constante, rege o

período de taxa decrescente e algumas teorias ajudam a explicar o comportamento das curvas deste período:

a) Teoria da difusão de líquido - se verifica quando existe um gradiente de concentração de água entre o interior e a superfície do material e é característica de sólidos não-porosos. A curva característica do mecanismo da difusão, na Figura 2.4, corresponde ao intervalo *D-E* e, dependendo do material, pode ser o único mecanismo presente no período de taxa decrescente.

b) Teoria do movimento capilar - característico de sólidos granulares e porosos, está ligada ao movimento da água através de espaços vazios e capilares, e corresponde ao intervalo *C-D* da Figura 2.4. Em sólidos não muito porosos é possível verificar os dois intervalos característicos de velocidade decrescente (capilaridade seguida de difusão), enquanto que em sólidos muito porosos o mecanismo final da difusão costuma não estar presente.

c) Efeito da contração do sólido - corresponde a um comportamento que afeta a velocidade de secagem em função da perda de umidade do material. Os materiais coloidais e fibrosos, como vegetais, costumam se contrair. Um efeito característico que se observa é a formação de uma camada endurecida na superfície, que impede o fluxo de líquido e vapor, diminuindo a velocidade de secagem.

Com relação aos períodos característicos de secagem (Figura 2.4), pode-se considerar que para os materiais biológicos é difícil a existência do período de taxa constante. Isso ocorre em função das condições operacionais de secagem, onde as resistências à transferência de massa encontram-se essencialmente no interior do produto, fazendo com que a taxa de evaporação na superfície seja bem superior à taxa de reposição de umidade do interior à superfície do material, ou seja, a migração de água do interior até a superfície não é suficiente para acompanhar as perdas por evaporação (PARK et al., 2007).

### **2.3.2 Descrição matemática da secagem em camada delgada**

A secagem em camada delgada ocorre quando as partículas a serem secas estão dispostas em camadas ou fatias (AKPINAR, 2006). Devido à sua fina estrutura, a distribuição da temperatura do material pode ser assumida como uniforme ao longo da camada durante a secagem. As equações que representam a secagem em camada delgada podem ser teóricas, semi-teóricas ou empíricas (ERBAY; ICIER, 2010a).

As equações teóricas são aquelas que consideram apenas a resistência interna do material na transferência de umidade (PARTI, 1993). Tais modelos explicam o comportamento da secagem e podem ser usados em todas as condições do processo, sendo que a maioria das equações obtidas são derivadas da segunda lei de Fick (ERBAY; ICIER, 2010a).

Conforme Coulson e Richardson (2002), em muitos casos no período de taxa decrescente, a secagem é governada pelo movimento de umidade do interior até a superfície, podendo-se assumir este movimento como um mecanismo de difusão. Considerando que a amostra esteja disposta em uma superfície plana formando um leito de partículas com espessura  $e_0$ , onde se garanta que a secagem ocorra apenas pela superfície superior e inferior, onde a direção  $z$  seja perpendicular à superfície de secagem e considerando  $z=0$  no centro, o movimento de umidade por difusão pode ser representado pela segunda lei de Fick, conforme a Equação 2.2.

$$\frac{dX}{dt} = D_{ef} \frac{\partial^2 X}{\partial z^2} \quad (2.2)$$

em que  $D_{ef}$  corresponde à difusividade efetiva e  $z$  à direção de movimento da umidade.

A integração da Equação 2.2 requer que as condições iniciais e de contorno sejam conhecidas e que as características da  $D_{ef}$  sejam especificadas, podendo-se considerar como constante no caso mais simples. Com a secagem ocorrendo nas faces superior e inferior do sólido, utilizam-se as seguintes condições iniciais e de contorno para resolver a Equação 2.2:

- teor de umidade inicial uniforme ( $X(z,t) = X(z,0) = X_{to}$ );
- teor de umidade máxima no centro ( $(\partial X/\partial z)_{z=0} = 0$ ), e
- teor de umidade constante na superfície ( $X(z,t) = X(-\frac{e_0}{2},0) = X(\frac{e_0}{2},0) = X_e$ ).

A solução analítica obtida utilizando o método de expansão em séries de Taylor é dada pela Equação 2.3 (CRANK, 1975).

$$Y = \frac{X_t - X_e}{X_{to} - X_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2nt+1)^2} \exp[-(2nt+1)^2 Kt] \quad (2.3)$$

$$K = \frac{\pi^2 D_{ef}}{e_o^2} \quad (2.4)$$

em que  $Y$  corresponde ao adimensional de umidade livre,  $X_t$  ao teor de umidade num determinado instante (b.s.),  $X_{to}$  ao teor de umidade inicial (b.s.),  $X_e$  ao teor de umidade no equilíbrio (b.s.),  $K$  à constante de secagem e  $e_0$  à espessura de sólidos.

Conforme Geankoplis (1998), para elevados tempos de secagem, o único termo da série da Equação 2.3 que tem valor numérico significativo é o primeiro, portanto, a expressão pode ser simplificada conforme a Equação 2.5.

$$Y = \frac{X_t - X_e}{X_{io} - X_e} = \frac{8}{\pi^2} \exp(-Kt) \quad (2.5)$$

A constante de secagem ( $K$ ) é a combinação de propriedades de transporte relacionadas com a secagem, tais como a difusividade efetiva, condutividade térmica e coeficiente de transferência de massa (MARINOS-KOURIS; MAROULIS, 2006).

Conforme Oliveira, Oliveira e Park (2006), a difusividade efetiva engloba todos os fenômenos que podem intervir sobre a migração da água e seu valor é sempre obtido pelo ajuste de valores experimentais. A solução da equação de difusão utilizada é uma das mais simples e parece ser a principal razão de seu emprego. Pode-se entender a difusividade como a facilidade com que a água é removida do material. Como a difusividade varia conforme mudam as condições de secagem (temperatura e velocidade do ar), ela não é intrínseca ao material, convencionando-se chamá-la de difusividade efetiva.

Os modelos semi-teóricos são aqueles que consideram apenas a resistência externa à transferência de umidade entre o material e o ar (OZDEMIR; DEVRES, 1999). São geralmente derivados da segunda lei de Fick ou por analogia à lei de resfriamento de Newton. São mais simples que os modelos teóricos e precisam de menos considerações em função da utilização de dados experimentais (ERBAY; ICIER, 2010a). Entre os modelos semi-teóricos mais utilizados estão os de Henderson e Pabis, Lewis, Page, logarítmico, Midili, entre outros.

O modelo de Henderson e Pabis (Equação 2.6) foi desenvolvido a partir da segunda lei de Fick da difusão. Ao invés da utilização do valor de  $8/\pi^2$  do modelo teórico (Equação 2.5), é utilizado uma constante do modelo  $a$ .

$$Y = \frac{X_t - X_e}{X_{io} - X_e} = a \cdot \exp(-Kt) \quad (2.6)$$

onde  $a$  corresponde à constante do modelo.

O modelo de Lewis é derivado da lei de resfriamento de Newton, sendo também conhecido como modelo de Newton. Lewis (1921) sugeriu que durante a secagem de materiais higroscópicos porosos a mudança do teor de umidade do material no período de taxa de secagem decrescente é proporcional à diferença entre o teor de umidade em um determinado instante de tempo e o teor de umidade de equilíbrio do material, conforme a Equação 2.7. Este modelo também assume que a secagem ocorra em uma camada

suficientemente fina, ou que a velocidade do ar seja elevada, além de que as condições de secagem (temperatura, velocidade e umidade relativa do ar) sejam mantidas constantes.

$$\frac{dX}{dt} = -K(X_t - X_e) \quad (2.7)$$

Se  $K$  é independente da umidade, a solução da Equação 2.7 resulta na Equação 2.8, a qual é conhecida como o modelo de Lewis.

$$Y = \frac{X_t - X_e}{X_{to} - X_e} = \exp(-Kt) \quad (2.8)$$

Page (1949) modificou o modelo de Lewis através da adição de um parâmetro de ajuste ( $n$ ) e aplicou na descrição matemática da secagem de grãos de milho. Na Equação 2.9 é apresentado o modelo de Page.

$$Y = \frac{X_t - X_e}{X_{to} - X_e} = \exp(-Kt^n) \quad (2.9)$$

em que  $n$  corresponde ao parâmetro de ajuste do modelo.

Na secagem em camada delgada de folhas de oliveira da variedade Memecik proveniente da Turquia, com velocidade do ar variando entre 0,5 e 1,5 m/s e temperatura variando entre 50 e 70 °C, Erbay e Icier (2010b), a partir do modelo teórico da segunda lei de Fick, encontraram valores de difusividade efetiva variando entre  $1,05 \cdot 10^{-9}$  e  $4,97 \cdot 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s.

Nourhène, Mohammed e Nabil (2008) conduziram experimentos de secagem em folhas de oliveira das variedades Chemlali, Chemchali, Zarraziand e Chetoui obtidas a partir de cultivares da Tunísia. Foram utilizadas as temperaturas de 40, 50 e 60 °C e vazão de ar de 0,00556 m<sup>3</sup>/s, constatando-se que o modelo de Page foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais de secagem obtendo-se valores de difusividade efetiva variando entre  $2,95 \cdot 10^{-10}$  e  $3,6 \cdot 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s. Os valores da difusividade efetiva para produtos agrícolas costumam estar na ordem de  $10^{-11}$  a  $10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s (MADAMBA; DRISCOLL; BUCKLE, 1996).

### 2.3.3 Secagem de materiais biológicos

A secagem de uma forma geral é uma operação unitária de transferência simultânea de calor e de massa. No caso da secagem de materiais biológicos, como alimentos ou plantas medicinais, representa uma técnica de conservação destes produtos. Os micro-organismos que provocam a decomposição em materiais biológicos não podem crescer e se multiplicarem na ausência de água, deixando de serem ativos em umidades do material abaixo de 10 % (b.u.). Além disso, muitas enzimas responsáveis pelas transformações químicas em materiais biológicos deixam de atuar na ausência de água (GEANKOPLIS, 1998).

A secagem de produtos biológicos reduz substancialmente o peso e o volume do material, minimizando, desta forma, os custos com embalagem, armazenamento e transporte, além de permitir o armazenamento do produto em temperatura ambiente (MUJUMDAR, 2006). De uma maneira geral, a secagem de produtos vegetais que servem de matéria prima visa também a atender a necessidade da indústria que não tem meios para usar produtos com elevados teores de umidade nas quantidades exigidas para produção industrial (MARTINAZZO et al., 2010).

Os materiais biológicos apresentam algumas peculiaridades com relação aos mecanismos de transferência interna de massa durante a secagem. Por serem constituídos de células vivas, exibem um comportamento específico onde a célula é distendida pelo líquido contido nele, e conforme a secagem ocorre, com a retirada de água, diminui-se a pressão que o líquido exerce contra a parede celular, e os fenômenos associados a esta diminuição de pressão tem como consequência o encolhimento e endurecimento do material (PARK et al., 2014). O encolhimento de materiais biológicos durante o processo de secagem é extremamente importante, uma vez que tal fenômeno interfere de maneira decisiva na difusividade da água através do material (WANG; BRENNAN, 1995).

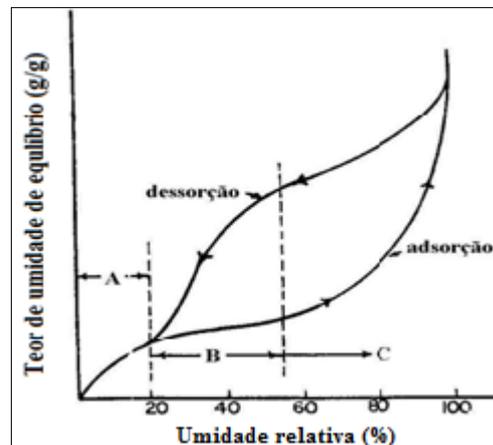
#### **2.3.4 Isotermas de sorção**

As isotermas de sorção são ferramentas importantes em processos de secagem, pois descrevem a relação entre a umidade relativa presente no ar e o teor de umidade de equilíbrio de um produto a uma dada pressão e temperatura, permitindo, assim, prever o máximo de umidade que pode ser removida durante o processo de secagem (BAHLOUL; BOUDHRIOUA; KECHAOU, 2008). O conhecimento e a compreensão das isotermas de dessorção são necessários para o projeto e otimização de equipamentos de secagem e embalagens, além de estimar a vida de prateleira do produto e prever as alterações de umidade que ocorrem durante o armazenamento (GABAS et al., 2007; JOHNSON; BRENNAN, 2000).

Conforme Geankoplis (1998), as isotermas de sorção podem ser de adsorção ou de dessorção. Nas isotermas de adsorção, o equilíbrio é alcançado na medida que um material seco adsorve umidade do meio, enquanto que nas isotermas de dessorção um material úmido tende a perder umidade para o meio. Na Figura 2.5 percebe-se uma diferença entre as curvas de adsorção e dessorção, sendo tal fenômeno conhecido como histerese e está presente na

maior parte dos produtos higroscópios. Conforme Kessler (1981) apud Mujumdar (2006), uma das hipóteses usada para explicar a histerese é a presença de pequenos capilares os quais ligam os poros do material ao meio. Durante a adsorção, conforme a umidade relativa aumenta, o capilar começa a ser preenchido com umidade enquanto o poro está vazio. Dessa maneira, o movimento de umidade em direção aos poros irá ocorrer apenas quando a pressão parcial de vapor do ar for maior que a pressão de vapor do líquido no capilar, ou seja, para um mesmo valor de teor de umidade, a umidade relativa associada à curva de adsorção será maior que a associada à de dessorção. Conforme a Figura 2.5, na região *A* ocorre a adsorção de água com formação de monocamada, sendo caracterizada por uma ligação forte entre as moléculas de água e os sítios de sorção do sólido. Na região *B*, ocorre a formação de multicamadas adicionais de água acima da monocamada, enquanto que na região *C* ocorre condensação de água nos poros do material seguida pela dissolução de materiais solúveis presentes (LABUZA, 1968).

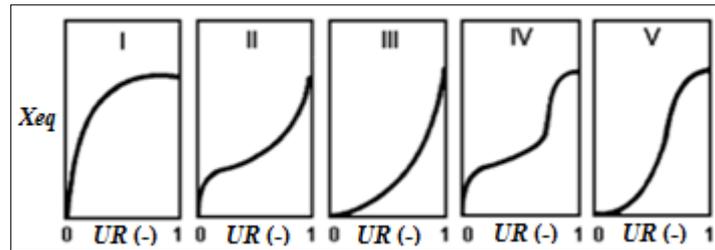
Figura 2.5 - Isotermas de sorção.



Fonte: Labuza, 1968.

Cada produto tem sua isoterma de sorção característica devido as diferentes interações entre a água e os componentes sólidos com diferentes teores de umidade, além das diferenças na composição química e estado físico. Conforme Brunauer et al. (1940), existem cinco tipos característicos de isotermas, os quais são apresentados na Figura 2.6.

Figura 2.6 - Tipos de isotermas de sorção.



Fonte: Brunauer et al., 1940.

A isoterma do tipo I é conhecida como isoterma de Langmuir e corresponde ao processo de sorção em monocamada, onde o tamanho dos poros é muito maior que o diâmetro molecular do adsorbato (PORPINO, 2009). A isoterma do tipo II é típica da maioria dos produtos biológicos e de compostos porosos orgânicos e inorgânicos, os quais costumam apresentar histerese (BAHLOUL; BOUDHRIOUA; KECHAOU, 2008). Conforme Schwanke (2003) quando há uma extensa variação de tamanhos de poros, existe a tendência da sorção ocorrer em multicamadas, conforme ocorre nas isotermas do tipo II e III.

A formação de duas camadas superficiais adsorvidas é caracterizada pela isoterma do tipo IV, onde uma camada encontra-se sobre a superfície plana e a outra nas paredes de um poro cujo diâmetro é muito maior que o diâmetro molecular do adsorbato. Já a isoterma do tipo V ocorre quando os efeitos de atração intermolecular são grandes, ou seja, quando as atrações entre as moléculas adsorvidas são mais fortes que as interações entre estas moléculas e a superfície (SCHWANKE, 2003).

Conforme Nourhène et al. (2008), modelos matemáticos são muito úteis para descrever e prever as isotermas de sorção em várias condições experimentais, sendo que tais equações podem ser teóricas, semi-teóricas ou empíricas. Os critérios usados para selecionar o modelo mais apropriado são o grau de ajuste aos dados experimentais e o significado físico dos parâmetros do modelo (GABAS et al., 2007).

O modelo de BET (Equação 2.10) costuma ser usado na modelagem de dados de sorção de alimentos para obter o valor da umidade de monocamada, a qual expressa a umidade crítica necessária para manter a estabilidade do alimento durante o armazenamento. Valores de umidade acima ou abaixo da umidade de monocamada costumam acelerar as reações de deterioração do material biológico (LABUZA, 1980). O modelo de BET é limitado a faixas de umidade relativa até 0,3 - 0,4 (OLIVEIRA et al., 2009).

$$X_e = \frac{X_m \cdot C_B \cdot UR}{(1 - UR) \cdot (1 - UR + C_B \cdot UR)} \quad (2.10)$$

em que  $X_m$  corresponde ao teor de umidade de monocamada,  $C_B$  à constante relacionada à sorção na primeira camada e  $UR$  à umidade relativa.

O modelo de GAB (Equação 2.11) é bastante utilizado para descrever isotermas de produtos vegetais e possibilita o ajuste aos dados experimentais com valores de umidade relativa até 0,9. O modelo é considerado uma versão melhorada da equação de BET pela introdução de um terceiro parâmetro, e também permite a obtenção do valor da umidade de monocamada (HASSINI et al., 2015; MULET et al., 2002).

$$X_e = \frac{X_m \cdot C_G \cdot UR \cdot K_S}{(1 - K_S \cdot UR) \cdot (1 - K_S \cdot UR + C_G \cdot K_S \cdot UR)} \quad (2.11)$$

em que  $C_G$  corresponde à constante relacionada à sorção na primeira camada e  $K_S$  à constante relacionada à sorção de multicamadas.

O modelo de GDW (Equação 2.12) foi utilizado primeiramente para descrever a sorção de água em carbono (FURMANIAK et al., 2005), sendo utilizado posteriormente para descrever a sorção em alimentos (FURMANIAK et al., 2007). O modelo assume a existência de centros de sorção primários onde o mecanismo de sorção de Langmuir ocorre. As moléculas de água ligadas aos centros primários podem se converter em centros de sorção secundários. A Equação de GDW pode ser simplificada pela equação de GAB quando  $w = 1$ , o que significa que cada molécula de água ligada a um centro primário se converte em um centro secundário (FURMANIAK et al., 2009).

$$X_e = \frac{(m \cdot B \cdot UR) [1 - G \cdot (1 - w) \cdot UR]}{(1 + B \cdot UR) \cdot (1 - G \cdot UR)} \quad (2.12)$$

em que  $m$  corresponde ao valor máximo de sorção nos centros primários,  $B$  à constante relacionada com a sorção no centro primário,  $G$  à constante relacionada com a sorção no centro secundário e  $w$  à proporção de moléculas de água sorvidas nos centros primários que são convertidas em centros secundários.

O modelo de Peleg (Equação 2.13) é empírico e apresenta quatro parâmetros, onde são obtidos ajustes aos dados experimentais tão bons quanto pelo modelo de GAB. (PELEG, 1993). Outro modelo empírico, o de Oswin (Equação 2.14), baseia-se na expansão matemática em curvas de formato sigmoidal (GOMES; FIGUEIRÊDO; QUEIROZ, 2002).

$$X_e = c \cdot (UR)^d + e \cdot (UR)^f \quad (2.13)$$

em que  $c$ ,  $d$ ,  $e$  e  $f$  correspondem às constantes empíricas do modelo.

$$X_e = a \left( \frac{UR}{1-UR} \right)^b \quad (2.14)$$

em que  $a$  e  $b$  correspondem às constantes empíricas do modelo.

Propriedades termodinâmicas como calor isostérico de dessorção ( $Q_{st}$ ) e entropia diferencial de dessorção ( $\Delta S$ ) podem ser calculadas a partir das isotermas de equilíbrio. Estas propriedades fornecem informações essenciais sobre os mecanismos de sorção e permitem prever a estimativa do consumo energético em processos de secagem (HASSINI et al., 2015).

O calor isostérico de dessorção de um determinado material é a energia necessária para evaporar a água da matriz sólida, e pode ser considerado um indicativo das forças de atração intermoleculares entre a água e os centros de sorção (KUMAR et al., 2005). O calor isostérico líquido de dessorção ( $q_{st}$ ) pode ser obtido a partir da Equação 2.15, a qual é derivada da equação de Clausius-Clapeyron (CLEMENTE; MULET; GARCI, 2008).

$$\ln(UR) = - \left( \frac{q_{st}}{R_G} \right) \left( \frac{1}{T} \right) + cte \quad (2.15)$$

em que  $T$  é a temperatura,  $q_{st}$  o calor isostérico líquido de dessorção e  $R_G$  a constante universal dos gases.

O calor isostérico de dessorção ( $Q_{st}$ ) é calculado a partir da Equação 2.16, considerando o calor de vaporização da água ( $\Delta H_v$ ) a determinada temperatura.

$$Q_{st} = q_{st} + \Delta H_v \quad (2.16)$$

em que  $Q_{st}$  corresponde ao calor isostérico de dessorção e  $\Delta H_v$  ao calor de vaporização da água.

Outra propriedade termodinâmica obtida com as isotermas de equilíbrio é a entropia diferencial de dessorção, a qual está associada às forças de atração ou repulsão das moléculas de água aos componentes do produto e ao arranjo espacial da relação água-sólido. A entropia diferencial de dessorção, assim, caracteriza ou define o grau de ordem ou aleatoriedade existente no sistema, o que pode ajudar na interpretação de processos como dissolução e cristalização.

Conforme Mcminn, Al-Muhtaseb e Magee (2005), a entropia diferencial de dessorção pode ser calculada através da Equação 2.17 (Equação de Gibbs-Helmholtz).

$$\Delta S = \frac{q_{st} - \Delta G}{T} \quad (2.17)$$

em que  $\Delta S$  corresponde à entropia diferencial de dessorção e  $\Delta G$  à energia livre de Gibbs.

A energia livre de Gibbs, grandeza que busca medir a totalidade de energia atrelada a um sistema e relacionada à espontaneidade de um processo termodinâmico, é definida conforme a Equação 2.18.

$$\Delta G = -R_G.T.\ln(UR) \quad (2.18)$$

Combinando a Equação 2.17 com a Equação 2.18 obtêm-se a Equação 2.19, podendo-se calcular o valor de  $\Delta S$  a partir de dados experimentais.

$$\ln(UR) = -\left(\frac{q_{st}}{R_G}\right)\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta S}{R_G} \quad (2.19)$$

### 2.3.5 Influência da secagem sobre o conteúdo de compostos fenólicos e atividade antioxidante de folhas de oliveira

No Quadro 2.2 são apresentados os resumos de quatro trabalhos obtidos na literatura relacionados à influência da secagem sobre a variação do conteúdo de compostos fenólicos e atividade antioxidante em folhas de oliveira.

Quadro 2.2 – Trabalhos relacionados à influência da secagem sobre a variação do conteúdo de compostos fenólicos (CF) e atividade antioxidante (AA) em folhas de oliveira.

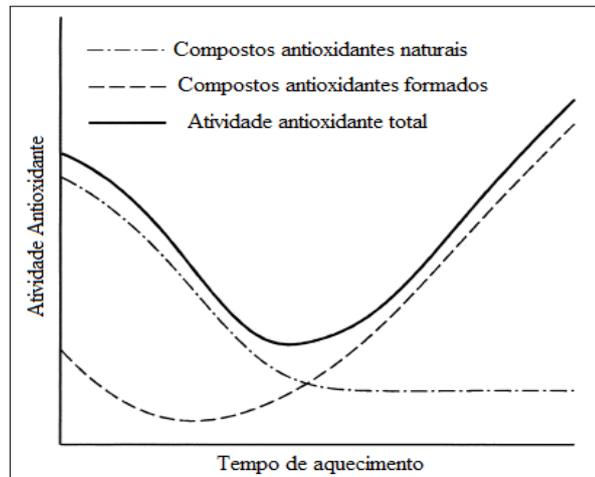
Referência	Variedade/ origem	Tipo de secagem	Temperatura (°C)	Variação
Boudhrioua et al. (2009)	Chemlali, Chemchali, Zarraziand e Chetoui/Tunísia	infravermelho	40 - 70	aumento de CF e AA
Erbay e Icier (2009)	Memecik/Turquia	convectiva	40 - 60	diminuição de CF e AA
Kamran et al. (2015)	Frantoio/Australia	convectiva	60	diminuição de CF e AA
		convectiva	105	aumento de CF e AA
		liofilização	-	aumento de CF e AA
Malik e Bradford (2008)	Estados Unidos (variedade não informada)	convectiva	25 (temperatura ambiente)	aumento da oleuropeína e verbascosídeo
		convectiva	60	perda de todos compostos
		convectiva	130	aumento da oleuropeína

Fonte: Boudhrioua et al., 2009; Erbay e Icier, 2009; Kamran et al., 2015; Malik e Bradford, 2008.

Boudhrioua et al. (2009) realizaram ensaios de secagem com infravermelho utilizando as temperaturas de 40, 50, 60 e 70 °C. Os autores verificaram um aumento do conteúdo de compostos fenólicos (em base seca) das amostras secas em comparação com as amostras *in natura*. Também foi verificado um aumento do conteúdo de compostos fenólicos conforme o aumento da temperatura de secagem. Os autores atribuíram este comportamento ao rompimento das paredes celulares da folha, ou mesmo dos constituintes da própria célula, a partir da secagem com infravermelho, levando a uma maior liberação de compostos fenólicos durante a extração. A ruptura da parede celular, por outro lado, conforme os autores, pode levar a uma maior liberação de enzimas degradadoras de compostos antioxidantes, sendo que a altas temperaturas estas enzimas tendem a estarem inativas, explicando a maior recuperação dos compostos com o aumento da temperatura.

Em ensaios de secagem realizados por Erbay e Icier (2009) em leito fixo com camada delgada com fluxo paralelo de ar foi verificada uma diminuição tanto dos conteúdos de compostos fenólicos como da atividade antioxidante para todos os ensaios de secagem, com temperatura variando entre 40 e 60 °C e velocidade do ar variando entre 0,5 e 1,5 m/s. Os autores puderam constatar que a altas temperaturas e baixos tempos de secagem, a perda de compostos fenólicos foi minimizada. Com relação à atividade antioxidante, foi constatada uma menor perda em temperaturas intermediárias (48 a 55 °C) e com menores tempos de secagem. Por outro lado, conforme os estudos de Nicoli, Anese e Parpinel (1999), um período maior de aquecimento de produtos vegetais, de uma maneira geral, proporciona um aumento da atividade antioxidante (Figura 2.7). Isso ocorre em função de diferentes e simultâneas reações que ocorrem na matriz vegetal sujeita ao aquecimento. Para um curto período de aquecimento, a redução na atividade antioxidante é devida a perda de constituintes antioxidantes naturais do vegetal e, ou, à formação de produtos pró-oxidantes provenientes das reações de *Maillard*. Para tempos maiores de aquecimento, tal perda pode ser minimizada pela formação de novos produtos antioxidantes. Somente em temperaturas suficientemente elevadas ocorrerá a recuperação da atividade antioxidante para um determinado tempo de aquecimento.

Figura 2.7 - Mudanças na atividade antioxidante devido a eventos diferentes e simultâneos em um vegetal sujeito ao aquecimento.



Fonte: Nicoli, Anese e Parpinel, 1999.

Kamran et al. (2015) utilizaram as seguintes condições de secagem: 60 °C (6 h) e 105 °C (3 h) em estufa com circulação forçada de ar e liofilização (24 h). Na secagem a 60 °C em estufa com circulação de ar os autores constataram uma perda do conteúdo de compostos fenólicos bem como da atividade antioxidante (ambos em base seca), e relacionaram com a decomposição térmica dos compostos fenólicos provocada pela atividade da enzima polifenoloxidase (PPO) em função das folhas apresentarem uma coloração escura, característica da presença da enzima. Na secagem a 105 °C houve uma maior recuperação de compostos fenólicos, bem como um aumento no valor da atividade antioxidante, os quais foram atribuídos ao menor tempo de secagem e também à inativação da enzima PPO nesta temperatura. A secagem por liofilização também promoveu um aumento do conteúdo de compostos fenólicos, bem como da atividade antioxidante, e conforme Ahmad-Qasem et al. (2013), a ruptura da parede celular promovida pelo congelamento da folha pode promover uma maior liberação de compostos antioxidantes do interior da célula durante a extração.

Malik e Bradford (2008) avaliaram a influência da secagem sobre o rendimento de determinados compostos fenólicos (oleuropeína, verbascosídeo, luteolina-4-O-glucósido e luteolina-7-O-glucósido) em folhas de oliveira. Na secagem a temperatura ambiente (25 °C) com tempos superiores a 24 h não foram verificadas perdas de oleuropeína e verbascosídeo. Em ensaios em estufa com circulação de ar, na temperatura de 60 °C com secagem até a condição de equilíbrio foram verificadas perdas para todos os compostos, enquanto que a 130 °C o único composto que não apresentou perdas foi a oleuropeína, em função da inativação das enzimas degradadoras de tal composto a altas temperaturas.

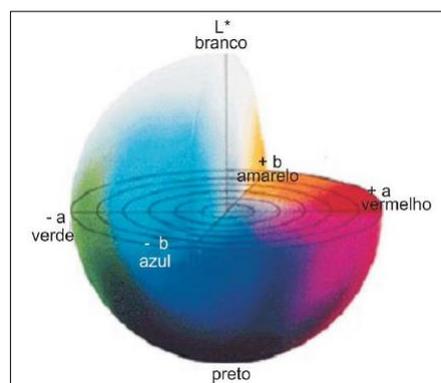
### 2.3.6 Influência da secagem sobre a coloração de produtos vegetais

A análise de cor em produtos vegetais costuma ser bastante utilizada na etapa de pós-colheita de frutas e hortaliças, além de ser utilizada para verificar a tonalidade de produtos secos ou processados durante o armazenamento. Os principais fatores que influenciam na mudança de cor em produtos vegetais são a presença de pigmentos e as reações químicas de escurecimento. Os principais pigmentos presentes em plantas medicinais são clorofilas e carotenoides, os quais são sensíveis às condições de secagem. A principal reação de escurecimento prevista na literatura está relacionada à atividade da enzima polifenoloxidase (PPO) pelo tratamento térmico (CABRAL-MALHEIROS et al., 2010; MARTINAZZO et al., 2010; SILVA et al., 2007).

Com relação às folhas destinadas à comercialização para chás, exige-se que o produto final mantenha ao máximo sua coloração natural, sendo uma característica indicativa da qualidade do produto perceptível pelos consumidores (ASSIS, 2012).

A diferença de cor é expressa pelas distâncias geométricas entre os eixos  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ , obtidos a partir da leitura em colorímetro. O parâmetro  $L^*$  corresponde à luminosidade e varia entre o preto (0) e branco (100), enquanto o parâmetro  $a^*$  corresponde à variação de tonalidade entre o verde (-) e o vermelho (+) e  $b^*$  está ligado à variação de tonalidade entre o azul (-) e o amarelo (+), conforme é apresentado na Figura 2.8 (GONÇALEZ et al., 2001).

Figura 2.8 – Espaço de cores do sistema *CIE Lab*.



Fonte: Konica Minolta, 2007.

Através da variação dos parâmetros de cor com a secagem pode-se calcular a variação total de cor ( $\Delta E$ ) associada ao processo (CORREA et al., 2012), conforme a Equação 2.20.

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (2.20)$$

em que  $\Delta E$  é a variação total de cor e  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  os parâmetros de cor.

Na secagem de folhas de pitangueira (Pinhais/PR) em secador do tipo *spray drying* modificado, na temperatura de 70 °C, Assis (2012) verificou um aumento dos valores das coordenadas  $L^*$ ,  $a^*$ , e  $b^*$  em relação aos parâmetros da folha *in natura*. Na secagem de folhas de oliveiras das variedades Chemlali, Chemchali, Zarrazi e Chetoui (Tunísia) nas temperaturas de 40, 50, 60 e 70 °C com utilização de infravermelho, Boudhrioua et al. (2009) verificaram a preservação da tonalidade verde ( $a^*$ ) da folha, além de um aumento da luminosidade ( $L^*$ ).

Sledz et al. (2013) realizaram o estudo da secagem de diferentes ervas (manjeriço, *lovage*, hortelã, orégano, salsa e rúcula) cultivadas na Polônia. Os ensaios foram realizados em micro-ondas a uma temperatura de 40 °C, onde foi verificada uma mudança significativa nos parâmetros de cor após a secagem, com diminuição de  $L^*$  e  $b^*$ , e aumento de  $a^*$ .

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Amostra

A folha de oliveira (*Olea europaea* L.) utilizada no presente trabalho (Figura 3.1) é da variedade Arbequina, obtida a partir de cultivares da estância Guarda Velha, localizada no município de Pinheiro Machado/RS. As folhas foram coletadas em diversas épocas do ano, conforme a realização das atividades experimentais, sempre a partir de árvores previamente consideradas para a coleta, sendo que amostras descaracterizadas (descoloridas, sujas ou secas) foram descartadas. As folhas foram armazenadas na temperatura de 4 °C em sacos plásticos fechados hermeticamente e cobertos com papel alumínio para evitar a degradação dos compostos fenólicos pela luz.

Figura 3.1 – Folha de oliveira da variedade Arbequina utilizada no presente trabalho.



Fonte: Autor, 2017.

#### 3.2 Análises Preliminares

Foram realizados testes preliminares para avaliar por quanto tempo as folhas poderiam ser utilizadas para as análises após a coleta. As folhas foram armazenadas conforme descrito em 3.1 e foram monitorados os parâmetros de umidade e conteúdo de compostos fenólicos totais, conforme as metodologias descritas em 3.3.1 e 3.3.2, respectivamente, durante 16 dias após a coleta (1º, 3º, 5º, 9º, 11º e 16º dias).

### 3.3 Caracterização da folha de oliveira *in natura*

As folhas de oliveira *in natura* foram caracterizadas quanto à composição centesimal, conteúdo de compostos fenólicos totais, atividade antioxidante, parâmetros de cor e isothermas de dessecamento. As análises foram realizadas no Laboratório de Materiais, Tratamento de Efluentes e Caracterização de Sólidos Particulados do curso de Engenharia Química e no Laboratório de Engenharia de Alimentos, ambos da Unipampa/Campus Bagé.

#### 3.3.1 Composição centesimal

A análise da composição centesimal teve como objetivo determinar as quantidades percentuais dos seguintes constituintes da folha: umidade, cinza, proteínas, lipídios e carboidratos. As análises foram realizadas em triplicata, e com exceção da análise do teor de umidade, as demais análises foram realizadas com a folha triturada, selecionando-se apenas as partículas que passaram por uma peneira de 1 mm de abertura de malha.

O teor de umidade foi determinado pelo método gravimétrico em estufa (Nova Ética, 400-5 ND) a 105 °C por 24 h, conforme o método número 930.04 da AOAC (1990). A partir da utilização de aproximadamente 1 g de amostra, a quantidade de umidade presente na amostra foi verificada pela perda de massa após a secagem, avaliando-se os resultados em base úmida ( $X_{bu}$ ) e base seca ( $X$ ), conforme as Equações 3.1 e 3.2, respectivamente.

$$X_{bu} = \left( \frac{m_{\text{água}}}{m_{\text{total}}} \right) \cdot 100 \quad (3.1)$$

$$X = \frac{m_{\text{água}}}{L_s} \quad (3.2)$$

em que  $m_{\text{água}}$  corresponde à massa de água da amostra,  $m_{\text{total}}$  à massa total de amostra e  $L_s$  à massa de sólido seco.

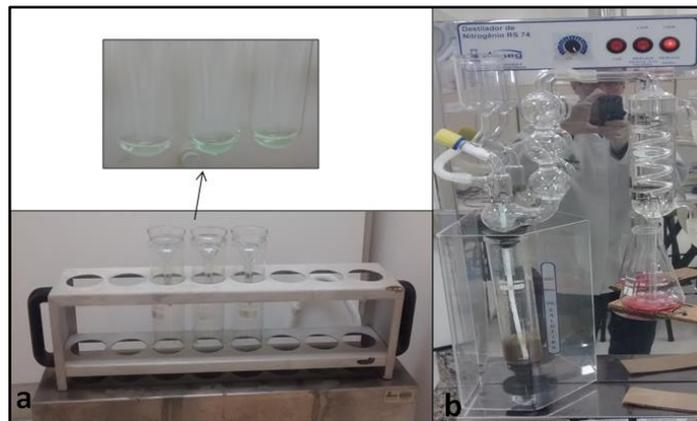
Com a amostra seca, o percentual de cinzas foi determinado através da queima da amostra em forno mufla (Quimis, Q318M24) na temperatura de 550 °C, conforme o método número 930.05 da AOAC (1990). Aproximadamente 1,5 g de amostra foram carbonizadas em bico de *bunsen* antes de serem queimadas na mufla, utilizando-se cadinhos de porcelana. Através da massa final, após a queima, foi determinado o percentual de cinzas em base úmida ( $C_{bu}$ ) conforme a Equação 3.3.

$$C_{bu} = \left( \frac{m_c}{m_{total}} \right) \cdot 100 \quad (3.3)$$

em que  $m_c$  corresponde à massa de cinzas após a queima.

A determinação do percentual de proteínas se baseou na determinação do nitrogênio da amostra a partir da digestão em tubo de *Kjeldahl* conforme o método número 978.04 da AOAC (1990). O processo foi dividido nas etapas de digestão, destilação e titulação. Na etapa de digestão, aproximadamente 0,2 g de amostra *in natura* foram aquecidas a 450 °C com 5 mL de ácido sulfúrico P.A. e 2 g de uma mistura catalítica ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) em tubos de *Kjeldahl* utilizando um bloco digestor (Tecla, TE 008/50-04) (Figura 3.2a) por 3 h até que a mistura adquirisse a coloração verde clara. Na etapa de digestão ocorreu a decomposição da matéria orgânica e o nitrogênio foi convertido em sal amoniacal.

Figura 3.2 - Aparato experimental utilizado na determinação do percentual de proteínas: a) Tubos de *Kjeldahl* e bloco digestor. b) Destilador de Nitrogênio.



Fonte: Autor, 2017.

Na etapa de destilação, a solução remanescente foi diluída com 15 mL de água destilada e foram adicionados 20 mL de NaOH (40 %). Após, a solução foi destilada num destilador de nitrogênio (Solab, SL74) (Figura 3.2b.). A partir da destilação, o nitrogênio na forma de amônia foi separado e coletado em *erlenmeyer* contendo 10 mL de ácido bórico (3 %) e um indicador misto, obtendo-se uma solução de aproximadamente 50 mL de borato de amônio.

Na terceira etapa, a solução de borato de amônio foi titulada com uma solução de HCl 0,1 N e através do volume gasto na titulação, conforme a Equação 3.4, foi calculado o percentual de proteínas ( $P_{bu}$ ) da amostra.

$$P_{bu} = \left( \frac{0,0014 \cdot V_T \cdot f}{m_{total}} \right) \cdot 100 \quad (3.4)$$

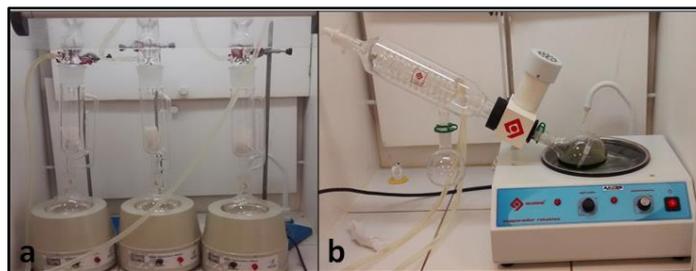
em que  $V_T$  corresponde ao volume de HCl gasto na titulação,  $f$  ao fator de conversão de nitrogênio total em proteína (6,25 para os alimentos em geral).

Para determinação do percentual de lipídios foi seguido o método de extração direta em aparelho *Soxhlet* (Figura 3.3a) conforme o método número 920.39 da AOAC (1995). Aproximadamente 10 g de amostra seca foram acondicionadas em cartuchos de papel filtro e transferidas para o aparelho extrator tipo *Soxhlet*. No fundo do extrator foi acoplado um balão de fundo chato. Um condensador de bolas foi utilizado para condensação do solvente de extração e uma manta de aquecimento foi utilizada como fonte de calor. O solvente utilizado foi hexano e a extração procedeu por 8 h. Após a extração, o solvente foi evaporado em um evaporador rotativo (Quimis, Q344b2) (Figura 3.3b) e a massa residual no balão foi seca em estufa a 105 °C por 30 min, repetindo-se a secagem até a massa do balão permanecer constante, a qual corresponde à massa de lipídios. A partir da massa final, foi calculado o percentual de lipídios ( $L_{bu}$ ) conforme a Equação 3.5.

$$L_{bu} = \left( \frac{m_{lipídios}}{m_{total}} \right) \cdot 100 \quad (3.5)$$

em que  $m_{lipídios}$  corresponde à massa de lipídios obtida pela extração.

Figura 3.3 - Aparato experimental utilizado na determinação do percentual de lipídios. a) Extrator do tipo *Soxhlet*; b) Evaporador Rotativo.



Fonte: Autor, 2017.

A determinação do percentual de carboidratos ( $Carb_{bu}$ ) foi realizada pela diferença em relação aos demais constituintes da folha, conforme a Equação 3.6.

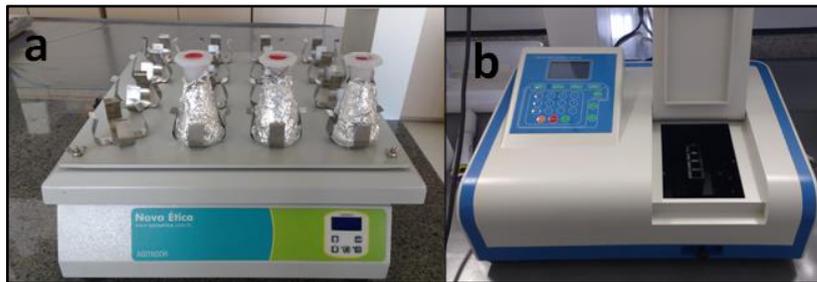
$$Carb_{bu} = 100 - (L_{bu} + P_{bu} + C_{bu} + X_{bu}) \quad (3.6)$$

### 3.3.2 Conteúdo de compostos fenólicos totais

O conteúdo de compostos fenólicos totais da folha de oliveira foi determinado de acordo com o método colorimétrico Folin-Ciocalteu utilizado por Singleton e Rossi (1965). As análises foram realizadas em ambiente com luminosidade reduzida e os recipientes utilizados foram cobertos com papel alumínio para impedir o contato da luz. As análises foram realizadas em triplicata e os resultados expressos em termos da média e desvio padrão.

Foi utilizado 1 g de amostra triturada em moinho analítico selecionando-se apenas as partículas que passaram por uma peneira de 1 mm de abertura de malha. A extração foi realizada com 50 mL de metanol P.A., no tempo de 30 min em mesa agitadora (Nova ética,109-1) com rotação de 90 rpm conforme a Figura 3.4a. Após a extração, a mistura foi filtrada em papel filtro qualitativo com gramatura de 80 g/m<sup>2</sup>.

Figura 3.4 - Principais instrumentos utilizados na determinação do conteúdo de compostos fenólicos totais. a) Mesa agitadora. b) Espectrofotômetro UV.



Fonte: Autor, 2017.

Em alíquotas de 1 mL do extrato foram adicionados 10 mL de água destilada e 1 mL do reagente Folin-Ciocalteu deixando-se reagir por 3 min. Após, foram adicionados 8 mL de uma solução de carbonato de sódio (7,5 % m/v). Após 2 h foi feita a leitura da absorbância da solução a 760 nm (comprimento de onda relacionado ao maior valor de absorbância da solução) em espectrofotômetro UV (Equilam,755B) (Figura 3.4b) utilizando-se como branco uma solução sem o extrato mas com as mesmas proporções de reagentes utilizadas nesta etapa. O conteúdo de compostos fenólicos totais foi expresso em termos de miligramas de ácido gálico por grama de amostra seca (mgEAG/g<sub>ss</sub>) conforme a Equação 3.7, obtida a partir da curva de calibração apresentada no Apêndice A. Tal curva foi construída a partir de uma solução de ácido gálico com concentração de 233 mg/L, seguindo sucessivas diluições obtendo-se diferentes concentrações.

$$Abs = 0,005C \quad (3.7)$$

$$(R^2 = 0,9993)$$

em que *Abs* corresponde à absorvância da solução e *C* à concentração da solução de ácido gálico.

### 3.3.3 Atividade antioxidante

A atividade antioxidante foi determinada a partir do método proposto por Brand-Willians, Cuvelier e Berset (1995), o qual se baseia na redução do radical 2,2-difenil-1-picrylhidrazil (DPPH). As análises foram realizadas em ambiente com luminosidade reduzida e os recipientes utilizados foram cobertos com papel alumínio para impedir o contato da luz. As análises foram realizadas em triplicata.

Foram utilizadas 2,5 g de amostra triturada, selecionando-se apenas as partículas que passaram por uma peneira de 1 mm de abertura de malha. Na extração, essa quantidade foi homogeneizada com 10 mL de metanol P.A., deixando-se a mistura em repouso por 24 h em temperatura de 4 °C. Após, a mistura foi centrifugada a 4000 rpm por 15 min (Quimis, Q22TM) (Figura 3.5) avaliando-se o sobrenadante (extrato metanólico).

Figura 3.5 - Centrífuga utilizada na determinação da atividade antioxidante.



Fonte: Autor, 2017.

Foi preparada uma solução mãe 0,61 mM de DPPH em metanol, a qual pôde ser armazenada a -20 °C por até sete dias. Em cada análise, foi preparada uma solução uso de DPPH a partir da diluição da solução mãe em metanol (proporção de 1 mL de solução mãe para 4,5 mL de metanol) ajustando-se a absorvância dessa solução em  $1,1 \pm 0,02$  à 517 nm, no mesmo espectrofotômetro UV descrito no item 3.2.2, zerando-se o equipamento com metanol.

Para quantificação da atividade antioxidante, 100 µL do extrato metanólico da amostra foram adicionados a 3,9 mL da solução uso de DPPH e após 30 min de reação foi feita a

leitura da absorvância à 517 nm (comprimento de onda associado à máxima absorvância do DPPH). A atividade antioxidante (AA) foi expressa em termos do percentual de inibição da amostra sobre o radical DPPH, conforme a Equação 3.8.

$$AA(\%) = \left( \frac{Abs_{branco} - Abs_{amostra}}{Abs_{branco}} \right) \cdot 100 \quad (3.8)$$

em que  $Abs_{branco}$  corresponde à absorvância da solução contendo 3,9 mL da solução uso de DPPH e 100  $\mu$ L de metanol e  $Abs_{amostra}$  à absorvância da solução contendo 3,9 mL da solução uso de DPPH e 100 $\mu$ L do extrato metanólico da amostra.

### 3.3.4 Parâmetros de cor

Os parâmetros de cor da folha de oliveira foram determinados com a amostra triturada em moinho analítico, utilizando-se um colorímetro (Konica Minolta, D2008304) (Figura 3.6) com iluminante D65 e ângulo de 10°, previamente calibrado, considerando como referência o sistema *CIE Lab*. Os parâmetros analisados foram  $L^*$ , o qual corresponde à luminosidade (preto 0/branco 100),  $a^*$  (verde -/vermelho +) e  $b^*$  (azul -/amarelo +).

Figura 3.6 - Colorímetro utilizado para medir a cor das folhas de oliveira.



Fonte: Autor, 2017.

### 3.3.5 Isotermas de dessorção e propriedades termodinâmicas

Os ensaios para determinação das isotermas de dessorção foram conduzidos através do método gravimétrico estático nas temperaturas de 45,9, 50, 60, 70 e 74,1 °C, as quais correspondem às temperaturas utilizadas nos ensaios de secagem. As análises foram realizadas em triplicata.

O aparato experimental foi constituído por recipientes de vidro fechados hermeticamente e preenchidos com 40 mL de solução de ácido sulfúrico em onze diferentes

concentrações. Os valores da umidade relativa para cada concentração e temperatura foram obtidos conforme a Equação 3.9 e estão apresentados na Tabela 3.1. Em cada recipiente foram adicionados aproximadamente 0,6 g de amostra de folha de oliveira *in natura* utilizando um cadinho de plástico e um suporte para acondicionar a amostra. A Figura 3.7 apresenta o esquema do aparato utilizado.

$$UR = \frac{p_w}{p_v} \quad (3.9)$$

em que  $p_w$  corresponde à pressão parcial de vapor da água na solução de ácido sulfúrico e  $p_v$  à pressão de vapor da água pura.

Tabela 3.1 – Umidade relativa da água correspondente às diferentes concentrações de ácido sulfúrico utilizadas.

Concentração de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (% m/m)	Umidade relativa (-)				
	45,9 °C	50 °C	60 °C	70 °C	74,1 °C
20	0,905	0,882	0,877	0,881	0,896
25	0,842	0,821	0,819	0,823	0,839
30	0,778	0,760	0,762	0,766	0,782
35	0,689	0,673	0,679	0,684	0,700
40	0,599	0,586	0,596	0,602	0,618
45	0,493	0,483	0,494	0,503	0,517
50	0,388	0,380	0,392	0,403	0,416
55	0,288	0,284	0,295	0,306	0,317
60	0,189	0,187	0,198	0,208	0,218
65	0,123	0,122	0,130	0,139	0,146
70	0,057	0,057	0,063	0,069	0,074

Fonte: Green e Perry, 1997.

Figura 3.7 - Aparato experimental. a) Recipiente hermeticamente fechado; b) Cadinho com a amostra; c) Suporte; d) Solução de ácido sulfúrico.



Fonte: Autor, 2017.

Os recipientes foram deixados em estufa ajustando-se a temperatura do ensaio. A verificação da perda de massa da amostra foi realizada no sétimo, décimo e décimo quarto

dia, sendo tal período suficiente para se verificar o estabelecimento do equilíbrio mássico das amostras em todas as temperaturas. A determinação do teor de umidade na condição de equilíbrio foi realizada através do método gravimétrico recomendado pela AOAC (1997), em estufa por 24 h a 105 °C.

Cinco modelos matemáticos obtidos na literatura foram usados para descrever os dados obtidos experimentalmente: BET (Equação 2.10), GAB (Equação 2.11), GDW (Equação 2.12), Peleg (Equação 2.13) e Oswin (Equação 2.14). Para avaliar a capacidade de cada modelo em se ajustar aos dados experimentais, foram avaliados o erro médio relativo ( $P$ ), conforme a Equação 3.10, e o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) associados ao ajuste. Neste contexto, os modelos satisfatoriamente ajustados foram os que apresentaram valores de  $P$  menor que 10 % e  $R^2$  próximo da unidade. Além do bom ajuste, foi considerado como critério para a escolha do modelo a presença de significado físico dos parâmetros.

$$P = \frac{100}{no} \left( \sum_{i=1}^{no} \frac{|X_{e,exp} - X_{e,te}|}{X_{e,exp}} \right) \quad (3.10)$$

em que  $X_{e,exp}$  corresponde aos valor de umidade de equilíbrio experimental,  $X_{e,te}$  ao valore de umidade de equilíbrio previsto pelo modelo e  $no$  ao número de observações experimentais.

O calor isostérico líquido de dessorção ( $q_{st}$ ) foi obtido pela Equação 2.15 através do coeficiente angular de dados experimentais de  $\ln(UR)$  em função de  $1/T$  para um valor específico de umidade de equilíbrio do material. Este procedimento foi repetido para diferentes valores de umidade de equilíbrio. Os valores da umidade relativa da Equação 2.15 foram obtidos a partir do modelo de isoterma escolhido para representar os dados experimentais, conforme os critérios definidos anteriormente.

Para calcular o calor isostérico de dessorção ( $Q_{st}$ ) foi utilizada a Equação 2.16, considerando o calor de vaporização da água ( $\Delta H_v$ ) na temperatura de 60 °C, a qual corresponde à temperatura média dos ensaios realizados.

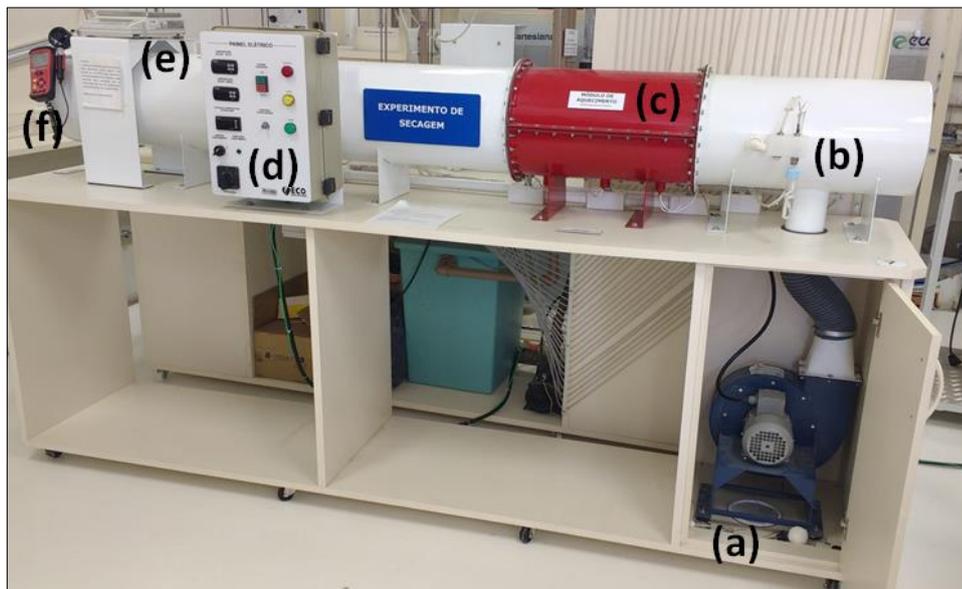
A entropia diferencial de dessorção ( $\Delta S$ ) foi calculada pela Equação 2.19 a partir do coeficiente linear dos dados experimentais de  $\ln(UR)$  em função de  $(1/T)$ , para vários valores de teores de umidade de equilíbrio.

### 3.4 Ensaios de secagem

#### 3.4.1 Equipamento experimental

Nos ensaios de secagem da folha de oliveira foi utilizado um secador com leito fixo e fluxo paralelo do ar de secagem (EcoEducativo), localizado no laboratório de Fenômenos de Transporte do curso de Engenharia Química da Unipampa/Campus Bagé, conforme apresentado na Figura 3.8.

Figura 3.8 - Secador com leito fixo e fluxo paralelo de ar. a) Soprador de ar; b) termopares de bulbo seco e bulbo úmido; c) Sistema de aquecimento; d) Painel de controle; e) Balança digital. f) Anemômetro.



Fonte: Autor, 2017.

O fornecimento do ar de secagem foi realizado através de um soprador centrífugo (Siemens, 1CcV) (Figura 3.8a) conectado a um inversor de frequência, o qual permitiu ajustar a intensidade da corrente ar. A medida da velocidade do ar foi realizada utilizando um anemômetro (Instrutherm, TAD-500) (Figura 3.8f) posicionado transversalmente à corrente de ar na saída do secador.

As medições de temperatura do ar de secagem foram realizadas através de termopares do tipo PT100 e as leituras verificadas no painel de controle (Figura 3.8d). As medições das temperaturas de bulbo seco e bulbo úmido (Figura 3.8b) foram realizadas antes do aquecimento, sendo o termopar de bulbo úmido mantido em contato com uma gaze

umedecida. O sistema de aquecimento de ar (Figura 3.8c) foi composto por quatro resistências elétricas de 800 W cada, inseridas entre o soprador de ar e o porta amostra.

A verificação da perda de massa das amostras durante a secagem foi realizada a partir de uma balança digital (Marte, UX4200H) (Figura 3.8e) conectada ao porta amostra contendo as folhas (Figura 3.9). O porta amostra apresenta o formato cilíndrico e o fundo telado, permitindo o contato do ar tanto na superfície superior quanto na inferior, com uma espessura de 13,3 mm e diâmetro de 139,2 mm.

Figura 3.9 – Porta amostra contendo as folhas de oliveira.



Fonte: Autor, 2017.

### 3.4.2 Procedimento experimental

Foi utilizada uma relação de massa de folha por área de secagem de  $0,098 \text{ g/cm}^2$  para cada ensaio. As folhas foram cortadas em tamanhos menores (área superficial de aproximadamente  $1 \text{ cm}^2$ ) e arranjadas de maneira sobrepostas no porta amostra conforme a Figura 3.10, formando um leito com altura de 13,3mm.

No início do processo, a velocidade do ar de secagem foi ajustada através do inversor de frequência e do anemômetro posicionado na saída do secador. A temperatura do ar de secagem foi ajustada diretamente através do painel de controle. Após ajustar a temperatura e a velocidade do ar de secagem, posicionou-se o porta amostra contendo as amostras no secador e deu-se início ao ensaio de secagem até uma umidade final de 10 % (b.u.), valor recomendado na literatura para a secagem de materiais vegetais (FARIAS, 2004). O valor da massa da amostra foi verificado a cada 1 min nos primeiros 120 min, e a cada 3 min após este período.

Os valores das temperaturas de bulbo seco e de bulbo úmido do ar antes do aquecimento foram verificados a cada 5 min obtendo-se o valor da umidade absoluta média do ar antes do aquecimento a partir da verificação dos pontos em uma carta psicométrica através do *software* livre *Catt3*. Como o valor da umidade absoluta não se altera com aquecimento, através desse valor e da temperatura de aquecimento, foi obtido o valor da umidade relativa média do ar aquecido. Utilizando esse valor foi possível obter a umidade de equilíbrio média da folha utilizando um modelo de isoterma de equilíbrio.

A partir dos ensaios foram obtidas as curvas de secagem: adimensional de umidade livre em função do tempo e taxa de secagem em função do teor de umidade (b.s.). Além disso, através dos dados experimentais do adimensional de umidade livre em função do tempo foi possível obter o valor da difusividade efetiva e da constante de secagem utilizando os modelos da segunda lei de Fick, Henderson e Pabis, Lewis e Page (Equações 2.5, 2.6, 2.8 e 2.9, respectivamente), considerando uma geometria plana. A qualidade do ajuste dos modelos também foi analisada, considerando satisfatórios os ajustes que apresentaram valores de  $P$  menor que 10 % e  $R^2$  próximo à unidade.

A determinação do conteúdo de compostos fenólicos totais, atividade antioxidante e parâmetros de cor após a secagem foram avaliados conforme as metodologias descritas nos itens 3.3.2, 3.3.3 e 3.3.4, respectivamente. Através dos valores para a amostra *in natura*, foram verificados os percentuais de perda do conteúdo de compostos fenólicos totais ( $PF$ ) e da atividade antioxidante ( $PA$ ), além dos parâmetros de cor  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ , bem como da variação total de cor ( $\Delta E$ ). Para todas as análises de secagem e respectivas análises das amostras secas foram utilizadas folhas de oliveira coletadas de um mesmo lote, em função das amostras coletadas em diferentes períodos poderem apresentar diferenças nos valores dos seus constituintes.

A execução dos ensaios de secagem seguiu um planejamento composto central rotacional (Tabela 3.2), o qual permite obter modelos de segunda ordem bem mais preditivos, se comparados com planejamentos fatoriais simples. As variáveis independentes consideradas foram temperatura do ar ( $T_{ar}$ ) e velocidade do ar de secagem ( $v_{ar}$ ).

Tabela 3.2 - Matriz do planejamento composto central rotacional.

Ensaio	$T_{ar}$ (°C)	$v_{ar}$ (m/s)	$T_{ar}$ codificada	$v_{ar}$ codificada
1	50,0	0,90	-1	-1
2	70,0	0,90	1	-1
3	50,0	1,50	-1	1
4	70,0	1,50	1	1
5	60,0	1,20	0	0
6	60,0	1,20	0	0
7	60,0	1,20	0	0
8	74,1	1,20	1,41	0
9	45,9	1,20	-1,41	0
10	60,0	1,62	0	1,41
11	60,0	0,77	0	-1,41

Fonte: Autor, 2017.

A determinação dos intervalos dos valores das variáveis de secagem (temperatura e velocidade do ar) foram definidos através de testes preliminares e de resultados encontrados na literatura. Para a velocidade do ar, a partir de testes preliminares foi constatado que valores acima de 1,7 m/s poderiam causar erros experimentais na leitura de massa na balança em função da intensa movimentação do porta amostra. O intervalo definido para a velocidade do ar variou entre 0,77 e 1,62 m/s. Com relação à temperatura do ar de secagem, o intervalo foi definido segundo valores encontrados na literatura, considerando os melhores rendimentos do conteúdo de compostos fenólicos e atividade antioxidante para secagem convectiva em leito fixo (ERBAY; ICIER, 2009; MACHADO; NASCIMENTO; ROSA, 2014). Os níveis escolhidos variaram entre 45,9 e 74,1 °C.

Através da análise estatística, considerando uma confiança de 95 % ( $p\text{-level} < 0,05$ ), foi verificado o efeito das variáveis independentes (temperatura e velocidade do ar) sobre as seguintes respostas: tempo de secagem, percentual de perda do conteúdo de compostos fenólicos totais ( $PF$ ) e da atividade antioxidante ( $PA$ ), parâmetros de cor  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  bem como a variação total de cor ( $\Delta E$ ). Foram gerados modelos estatísticos para as respostas que foram influenciadas significativamente pelas variáveis independentes, e sua significância foi avaliada através do teste  $F$  onde se pôde verificar a significância da regressão e da falta de ajuste associada ao modelo.

### 3.4.3 Otimização das condições de secagem

A estimativa das condições ótimas de secagem (temperatura e velocidade do ar) foi realizada buscando um menor tempo de secagem para uma menor perda da qualidade da

folha, a qual esta associada a menores valores de perda de compostos fenólicos totais ( $PF$ ) e atividade antioxidante ( $PA$ ), bem como aos menores valores dos parâmetros de cor ( $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ ) e da variação total de cor ( $\Delta E$ ). A otimização foi realizada com base nos modelos estatísticos e só considerou as respostas que foram influenciadas significativamente pelas variáveis independentes.

Foi utilizada a técnica da otimização simultânea proposta por Derringer e Suich (1980), a qual se baseia na definição de uma função de desejabilidade para cada resposta, com valores restritos ao intervalo  $[0,1]$ , onde 0 representa um valor indesejável, e 1 o valor mais desejável. Através de uma média geométrica, as funções de desejabilidade para cada  $m$  resposta são combinadas numa desejabilidade global, conforme a Equação 3.9.

$$D = \sqrt[m]{d_1 d_2 \dots d_m} \quad (3.9)$$

em que  $D$  corresponde à função de desejabilidade global e  $d$  à função de desejabilidade da  $m$  resposta

A função de desejabilidade para uma dada resposta depende de como o problema está formulado. Considerando que a resposta tenha um valor alvo ótimo  $\hat{A}$ , dentro de uma faixa de aceitação com limites inferior e superior  $LI$  e  $LS$ , respectivamente, a função de desejabilidade da resposta é definida conforme as Equações 3.10 a 3.12.

$$d = \left( \frac{\hat{y} - LI}{\hat{A} - LI} \right)^s, \text{ para } LI \leq \hat{y} \leq \hat{A}; \quad (3.10)$$

$$d = \left( \frac{\hat{y} - LS}{\hat{A} - LS} \right)^u, \text{ para } \hat{A} \leq \hat{y} \leq LS; \quad (3.11)$$

$$d = 0, \text{ para } \hat{y} \text{ fora do intervalo } [LI, LS] \quad (3.12)$$

em que  $\hat{y}$  corresponde ao valor da resposta,  $\hat{A}$  ao valor alvo,  $LI$  ao limite inferior,  $LS$  ao limite superior e  $s$  e  $u$  aos coeficientes da função.

Os valores dos coeficientes  $s$  e  $u$  definem a taxa de variação da desejabilidade com a resposta. Valores altos dos coeficientes indicam que a desejabilidade decaia rapidamente, tornando-se muito baixa a menos que  $\hat{y}$  esteja muito perto do alvo. Já valores baixos permitem que a resposta tenha uma variação mais ampla sem que a desejabilidade diminua muito.

### 3.5 Análise morfológica

Foram registradas imagens das folhas através de microscópio estereoscópio (Motic, K Series) (Figura 3.10a) localizado em laboratório do curso de Engenharia Química da Unipampa/Campus Bagé, onde foi possível comparar a superfície da folha de oliveira seca e

*in natura*. Foram caracterizadas as folhas secas nas temperaturas de 50 e 70 °C, ambas na velocidade de 1,5 m/s (Ensaio 3 e 4 conforme a Tabela 3.2). Também foram obtidas imagens através de MEV (Carl Zeiss, EVO MA10) (Figura 3.10b) localizado no laboratório do curso de Engenharia Mecânica da Unipampa/Campus Alegrete. Na análise pelo MEV foram obtidas imagens da folha seca a 70 °C, usando-se como referência para comparação a folha *in natura* liofilizada, visto que o equipamento é limitado à utilização de amostras com baixo teor de umidade.

Figura 3.10 – Equipamentos utilizados na análise morfológica. a) microscópio estereoscópio.  
b) MEV.



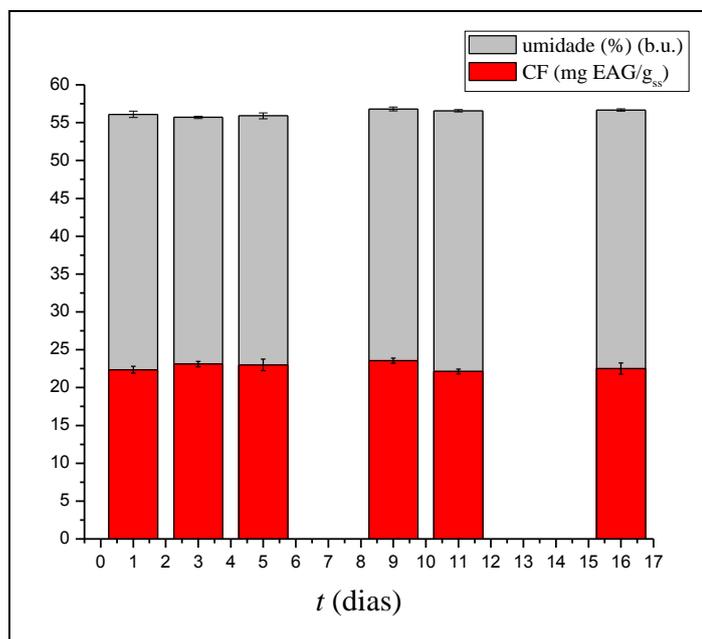
Fonte: Autor, 2017.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Análises Preliminares

A Figura 4.1 apresenta os resultados referentes aos valores da umidade e do conteúdo de compostos fenólicos totais da folha de oliveira *in natura* ao longo de 16 dias após a coleta.

Figura 4.1 – Variação da umidade e do conteúdo de compostos fenólicos totais da folha de oliveira após a coleta.



Fonte: Autor, 2017.

Conforme a Figura 4.1, pode-se perceber que não foi verificada uma tendência de degradação do conteúdo de compostos fenólicos totais (*CF*) nesse intervalo, com valores variando entre 22,12 e 23,55 mg EAG/g<sub>ss</sub>. Com relação à umidade, também não se verificaram alterações, em que os valores percentuais apresentaram variação entre 55,70 e 56,82 %.

Desta maneira, considerando que não houve variações significativas tanto da umidade quanto do conteúdo de compostos fenólicos totais ao longo de 16 dias após a coleta, estabeleceu-se este período como tempo máximo de utilização das folhas após a coleta para os experimentos do presente trabalho.

## 4.2 Caracterização da folha de oliveira *in natura*

### 4.2.1 Composição centesimal

A Tabela 4.1 apresenta os resultados da composição centesimal da folha de oliveira da variedade Arbequina utilizada no presente trabalho, bem como os resultados obtidos na literatura para diferentes variedades.

Tabela 4.1 - Composição centesimal de diferentes variedades de folhas de oliveira.

Variedade	Origem	Umidade (%) <sup>*</sup>	Cinzas (%) <sup>*</sup>	Lipídios (%) <sup>*</sup>	Proteínas (%) <sup>*</sup>	Carboidratos Totais (%) <sup>*</sup>	Referência
Arbequina	Pinheiro	51,65	3,06	2,71	5,79	36,76	Autor (2017)
	Machado/RS	±0,45	±0,02	±0,18	±0,12	±0,50	
Arbequina	Caçapava do Sul/RS	58,68	4,38	8,14	12,24	19,56	Cavalheiro et al. (2014)
		±0,07	±0,18	±0,24	±0,23	±0,38	
Chemlali	Tunísia	49,75	4,45	1,05	7,61	37,14	Boudhrioua et al. (2009)
		±0,64	±0,20	±0,11	±0,27	±0,73	
Chetoui		48,18	2,97	1,23	5,04	42,58	
		±0,34	±0,02	±0,21	±0,15	±0,43	
Chemchali		49,50	2,90	1,16	6,68	39,76	
		±0,94	±0,05	±0,24	±0,28	±0,99	
Zerrazi		46,24	2,86	1,30	7,10	42,50	
		±0,54	±0,10	±0,18	±0,23	±0,62	

\*Valor médio ± desvio padrão, n=3.

Fonte: Autor, 2017.

Conforme a Tabela 4.2, comparando os valores obtidos para a variedade Arbequina utilizada no presente trabalho com os valores obtidos para as variedades Chemlali, Chetoui, Chemchali e Zerrazi, com relação à umidade, a folha da variedade Arbequina apresentou valores um pouco maiores em relação às outras variedades. O teor de cinzas foi superior à maioria das variedades (Chetoui, Chemchali e Zerrazi) e inferior à variedade Chemlali. O valor do teor de lipídios foi superior a todas variedades enquanto o valor do teor de carboidratos foi superior às variedades Chetoui, Chemchali e Zerrazi, e igual à variedade Chemlali, considerando os desvios. Já o teor de proteínas foi superior apenas ao da variedade Chetoui, sendo inferior aos das demais variedades.

Já em relação à variedade Arbequina cultivada no município de Caçapava do Sul (RS), esta apresentou valores maiores dos constituintes em comparação com a amostra utilizada no presente trabalho, com exceção dos carboidratos totais.

As diferenças entre os valores encontrados no presente trabalho e os reportados na literatura podem estar relacionadas a diversos fatores tais como variedade e condição climática do cultivar, período de coleta e idade da árvore. (ALCAIDE; NEFZAOU, 1996).

Com relação ao teor de umidade, o valor verificado pode ser considerado baixo, já que conforme Assis (2012), as folhas de plantas medicinais *in natura* costumam apresentar valores percentuais que variam entre 60 e 80 %.

A partir dos valores encontrados para a composição centesimal, pode-se considerar que a variedade Arbequina utilizada pode ser considerada como uma fonte natural de nutrientes (carboidratos, cinzas e proteínas) que justificam a sua utilização na alimentação de animais, conforme estudos avaliados por Martín-Garcia e Molina-Alcaide (2007).

#### **4.2.2 Conteúdo de compostos fenólicos totais**

O conteúdo de compostos fenólicos totais para a folha *in natura* foi  $22,77 \pm 0,48$  mg EAG/g<sub>ss</sub>, tal valor apresenta coerência com valores obtidos na literatura para diferentes variedades de folha de oliveira obtidas a partir de diferentes locais, conforme apresentado na Tabela 4.2, os quais variaram entre 11,60 e 51,00 mg/g<sub>ss</sub>, considerando métodos convencionais de extração (maceração).

Apesar da variedade Arbequina, segundo Mello e Pinheiro (2012), ter como característica baixos valores de conteúdos de compostos fenólicos totais, os valores encontrados para o presente trabalho foram superiores aos reportados para diversas variedades cultivadas em Portugal e Tunisia. O valor obtido no presente trabalho foi inferior ao reportado para a variedade Arbequina cultivada em Caçapava do Sul/RS.

Além da variedade do cultivar, fatores relacionados ao procedimento de extração também influenciam nos rendimentos, tais como tempo, solvente, relação solvente-amostra, temperatura e pH. Além disso, fatores abióticos e bióticos relacionados ao ambiente onde a planta foi cultivada também têm influência sobre o conteúdo de compostos fenólicos da folha, podendo-se considerar o tipo de solo, disponibilidade de água, temperatura, luminosidade, ar e umidade (fatores abióticos), além de fatores relacionados à presença de outros organismos como plantas, bactérias, fungos e animais (fatores bióticos) (TALHAOUI et al., 2015).

Tabela 4.2 – Conteúdo de compostos fenólicos totais para diferentes variedades de folhas de oliveira.

Variedade	Origem	Conteúdo de compostos fenólicos totais (mg/g <sub>ss</sub> )	Referência
Arbequina	Pinheiro Machado/RS	22,77 mg EAG/g <sub>ss</sub>	Autor (2017)
Arbequina	Caçapava do Sul/RS	30,21 mg EAG/g <sub>ss</sub>	Cavalheiro et al. (2014)
Ascolana, Arbosana, Negrinha do Freixó, Koroneiki e Grappolo	Chapecó/SC	27,37 – 35,71 mg EAG/g <sub>ss</sub>	Cavalheiro (2013)
Chemlali, Chemchali, Zarrazi e Chetoui	Tunísia	14,00-23,20 mg EAC*/g <sub>ss</sub>	Boudhrioua et al. (2009)
Bical, Borrenta, Cobrançosa, Coimbreira, Lentisca, Madural, Negrinha de Freixo, Redondal, Santulhana e ‘Verdeal Transmontana	Portugal	11,60–17,40 mg EAT**/g <sub>ss</sub>	Silva et al. (2006)
Frantoio	Australia	51,00 mg EAG/g <sub>ss</sub>	Kamran et. al. (2015)

\*EAC: Equivalente de ácido caféico. \*\*EAT: Equivalente de ácido tânico.

Fonte: Autor, 2017.

#### 4.2.3 Atividade antioxidante

O valor da atividade antioxidante em termos do percentual de inibição do radical DPPH para a folha de oliveira *in natura* da variedade Arbequina no presente trabalho foi de  $92,73 \pm 0,11$  %. Tal valor foi semelhante ao encontrado por Antunes et al. (2016) para a mesma variedade de folha cultivada em Candiota/RS, os quais encontraram um valor de 90,92 %. No trabalho de Afonso (2014) foram encontrados valores entre 75 e 90 % para diferentes variedades de folhas de oliveira (Galega vulgar, Cobrançosa, Picual e Arbequina cultivadas em Portugal) e diferentes concentrações de extrato. Sahim e Samli (2013) reportaram valores variando entre 86,31 e 97,97 % para a atividade antioxidante da folha de oliveira (variedade Tavşan Yüreği cultivada na Turquia) utilizando banho ultrassônico na extração e variando parâmetros de extração (relação massa solvente, tempo e concentração do solvente). A atividade antioxidante da folha de oliveira do presente trabalho foi superior ao obtido para folhas de diversas olerícolas (rabanete, couve, cenoura e repolho), as quais apresentaram valores entre 15,53 e 29,06 % (MELO; FARIA, 2014). Além do tipo de folha, fatores relacionados ao processo de extração tem forte influência sobre a determinação da atividade antioxidante.

Considerando classificação de Hassimotto, Genovese e Lajolo (2005) para a atividade antioxidante de produtos vegetais, onde valores acima de 70 % indicam uma boa atividade antioxidante, verifica-se que a folha de oliveira *in natura* analisada no presente trabalho apresenta uma boa atividade antioxidante.

#### 4.2.4 Parâmetros de cor

Os valores médios dos parâmetros de cor avaliados para a folha *in natura* e moída são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Parâmetros relacionados à cor da folha de oliveira *in natura*.

Parâmetro	Valor
$L^*$	$18,95 \pm 0,81$
$a^*$	$-7,67 \pm 0,10$
$b^*$	$32,02 \pm 1,35$

\* Valor médio  $\pm$  desvio padrão, n=5.  
Fonte: Autor, 2017.

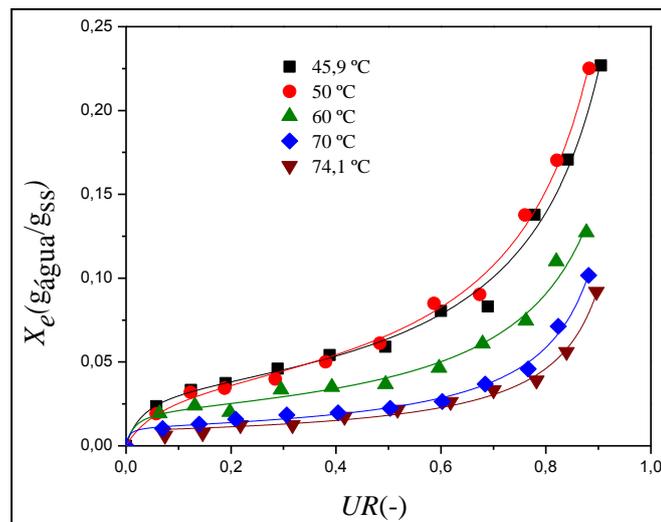
Com relação ao parâmetro  $L^*$  (luminosidade) e  $b^*$  (azul-/amarelo+), estes apresentaram valores diferentes dos obtidos na literatura para diferentes variedades da folha de oliveira analisada na forma inteira, com  $L^*$  variando entre 29,79 e 69,30, e  $b^*$  entre 6,24 e 15,30 conforme trabalhos de Malheiro et al. (2015) (variedades Cobrançosa, Madural e Verdeal cultivadas em Portugal) e Boudhrioua et al.(2009) (variedades Chemlali, Chemchali, Zarrazi e Chetoui cultivadas na Tunisia). Tal discrepância pode estar relacionada ao fato de no presente trabalho a amostra ter sido utilizada na forma moída, ou mesmo devido a diferenças de variedade das folhas. O valor negativo do parâmetro  $a^*$  (verde-/vermelho+) está de acordo com a cor verde característica da folha e apresenta coerência com os valores encontrados para as variedades descritas nos trabalhos de Malheiro et al. (2015) e Boudhrioua et al.(2009) para a folha *in natura*, os quais variaram entre -5,0 e -10,9.

#### 4.2.5 Isotermas de dessorção e propriedades termodinâmicas

Os resultados da análise experimental das isotermas de dessorção da folha de oliveira são apresentados na Figura 4.2, onde se pode perceber que as curvas apresentaram um comportamento sigmoidal e, conforme Brunauer et al. (1940), podem ser classificadas como

isotermas do tipo II. Esse tipo de isoterma caracteriza-se pela formação de múltiplas camadas de moléculas de adsorbato sobre a superfície do sólido, sendo a forma típica de produtos biológicos e não porosos. Resultados similares foram observados para folhas de oliveira das variedades Chemlali, Chemchali, Chetoui e Zarrazi cultivadas na Tunisia (BAHLOUL et al., 2008).

Figura 4.2 - Isotermas de dessorção da folha de oliveira nas diferentes temperaturas com dados ajustados ao modelo de GAB.



Fonte: Autor, 2017.

Pela Figura 4.2, pode-se observar que para uma temperatura constante, conforme diminui a umidade relativa, diminui a pressão de vapor da água do meio em relação à pressão de vapor da água da folha, ocorrendo a dessorção com a transferência de umidade da folha para o meio até que a nova condição de equilíbrio seja alcançada numa umidade de equilíbrio menor. Também se pode observar que a umidade de equilíbrio aumentou com a diminuição da temperatura para um valor de umidade relativa constante, podendo ser explicado pelo aumento do estado de excitação das moléculas de água com o aumento da temperatura, o que diminui as forças de atração entre suas moléculas e contribui para uma maior dessorção da umidade presente, sendo que tal comportamento foi menos pronunciado entre as curvas com temperaturas próximas (45,9/50 °C e 70/74,1 °C).

Na Tabela 4.4 são apresentados os parâmetros dos modelos matemáticos (Equações 2.9 a 2.13) ajustados aos dados obtidos experimentalmente, bem como os valores de  $P$  e  $R^2$ . Percebe-se que os modelos de GAB, GDW e Peleg apresentaram ajustes satisfatórios aos dados experimentais, pois apresentaram valores de  $R^2$  próximo à unidade e valores de  $P$

inferiores a 10 %. O modelo de GAB foi escolhido para representar o comportamento dos dados experimentais, pois foram considerados, além do bom ajuste, os parâmetros físicos associados. Além disso, o modelo é bastante utilizado para descrever isotermas de produtos vegetais e possibilita o ajuste de dados experimentais com valores de umidade relativa até 0,9 (HASSINI et al., 2015).

Tabela 4.4 - Parâmetros dos modelos de isotermas ajustados aos dados experimentais.

Parâmetro	45,9 °C	50 °C	60 °C	70 °C	74,1 °C
<b>BET</b>					
$X_m$	0,035	0,033	0,022	0,012	0,010
$C_B$	29,78	24,25	58,07	46,28	14,82
$R^2$	0,999	0,989	0,944	0,987	0,957
$P$ (%)	1,54	4,77	9,32	4,21	6,80
<b>GAB</b>					
$X_m$	0,035	0,037	0,021	0,011	0,009
$C_G$	31,82	15,11	65,02	186,23	29,03
$K$	0,937	0,949	0,951	1,009	0,999
$R^2$	0,992	0,995	0,985	0,994	0,993
$P$ (%)	4,56	5,41	7,99	6,03	9,49
<b>GDW</b>					
$M$	0,032	0,028	0,019	0,012	0,032
$B$	48,92	35,72	123,96	71,10	48,92
$G$	0,92	0,95	0,93	1,01	1,03
$w$	1,00	1,01	1,00	0,99	0,77
$R^2$	0,993	0,996	0,985	0,994	0,998
$P$ (%)	5,59	4,82	8,28	5,22	6,59
<b>Oswin</b>					
$A$	0,067	0,068	0,043	0,023	0,019
$B$	0,538	0,589	0,544	0,717	0,710
$R^2$	0,984	0,991	0,969	0,967	0,979
$P$ (%)	13,24	10,18	15,08	23,45	17,58
<b>Peleg</b>					
$C$	0,07	0,07	0,18	0,21	0,04
$D$	0,36	0,42	5,90	8,25	0,85
$E$	0,28	0,29	0,04	0,02	0,26
$F$	5,70	5,20	0,36	0,39	13,95
$R^2$	0,995	0,996	0,988	0,997	0,997
$P$ (%)	4,22	5,17	7,35	2,98	7,57

Fonte: Autor, 2017.

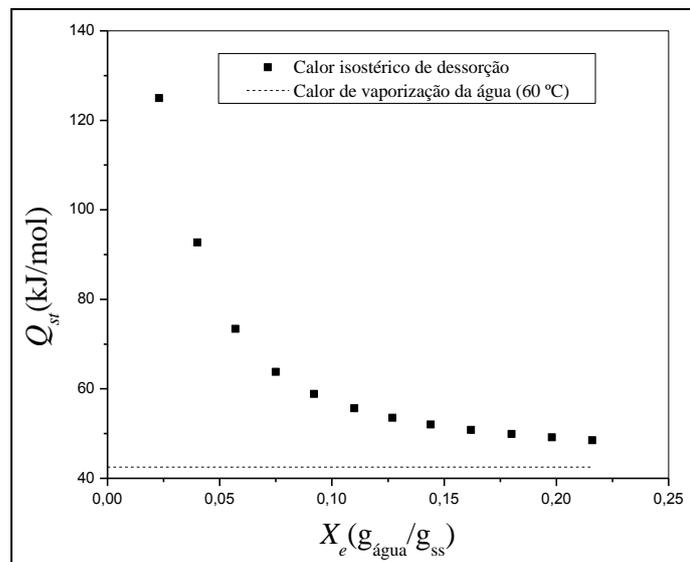
O parâmetro  $X_m$  (GAB) representa o valor da umidade na formação de monocamada e, conforme a Tabela 4.4, de uma forma geral diminuiu com o aumento da temperatura, em função do aumento do estado de agitação das moléculas. Tal parâmetro corresponde ao teor

de umidade ideal para armazenagem e controle de possíveis reações de deterioração (KAYA; KAHYAOGU, 2007). Os valores de  $X_m$  estão coerentes com os encontrados por Nourhène et al. (2008) no estudo de folhas de oliveira da variedade Chemlali cultivada na Tunísia. Com relação ao parâmetro  $w$  do modelo de GDW, o valor próximo à unidade, entre as temperaturas de 45,9 e 70 °C indica que cada molécula de água adsorvida num centro primário se converte em um centro secundário, e que o modelo de GDW pode ser simplificado pelo modelo de GAB. Já o valor de 0,77 para a temperatura de 74,1 °C indica que nem todas moléculas de água sorvidas no centro primário se convertem para o centro secundário e que o modelo de GDW não pode ser simplificado pelo modelo de GAB (FURMANIAK et al., 2009).

Em trabalho realizado por Bahloul et al. (2008) no estudo de isotermas de dessorção nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C, o modelo de Peleg se ajustou satisfatoriamente às isotermas de folhas de oliveira das variedades Chemlali, Chemchali, Chetoui e Zarrazis cultivadas na Tunísia. Já no estudo realizado por Nourhène et al. (2008), para a variedade Chemlali também cultivada na Tunísia, tanto o modelo de Peleg como de GAB apresentaram bons ajustes para ensaios de isotermas a 40, 50 e 60 °C. O modelo de GDW também apresentou resultados satisfatórios para ensaios de isotermas a 25 °C de produtos alimentícios (manjerona, endro, alho granulado, semolina, leite em pó e café moído) conforme trabalho de Furmaniak et al. (2009).

O resultado referente ao comportamento do calor isostérico de dessorção ( $Q_{st}$ ) em função do teor de umidade de equilíbrio ( $X_e$ ) é apresentado na Figura 4.3.

Figura 4.3 - Calor isostérico de dessorção em função do teor de umidade de equilíbrio.



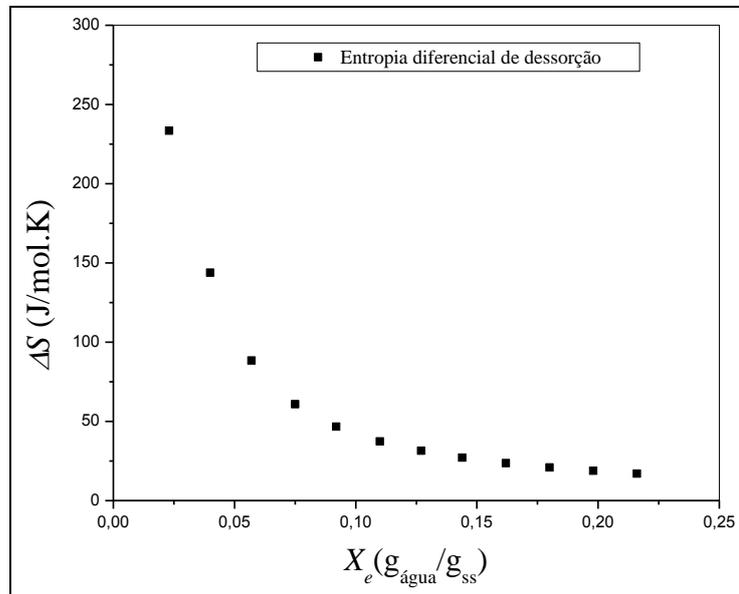
Fonte: Autor, 2017

Pode-se observar que para baixos valores de umidade de equilíbrio, o calor de dessorção requerido aumenta em função do aumento da atração entre a água e os sítios de sorção do material (CHIRIFE; IGLESIAS, 1978). Conforme aumenta a umidade de equilíbrio, o calor de dessorção diminui tendendo ao valor do calor de vaporização da água (42,5 kJ/mol). Desta maneira, pode-se inferir que o consumo energético associado à secagem aumenta de forma substancial para teores de umidade inferiores a 0,10  $\text{g}_{\text{água}}/\text{g}_{\text{ss}}$  em função da remoção de umidade presente nas camadas primárias do sólido.

Resultados semelhantes com relação à variação do calor isostérico de dessorção em função do teor de umidade de equilíbrio são verificados na literatura para outras variedades de folha de oliveira. Considerando o intervalo de teor de umidade de equilíbrio entre 0,05 e 0,22  $\text{g}_{\text{água}}/\text{g}_{\text{ss}}$ , a variação do calor isostérico do presente trabalho (77,5 a 48,52 kJ/mol conforme a Figura 4.3) foi semelhante à variação verificada por Nourhène et al. (2008) (75 a 47 kJ/mol) para a variedade Chemlali cultivada na Tunísia, e à variação obtida por Bahloul et al. (2008) (76,5 a 45 kJ/mol) para a variedade Chemchali também cultivada na Tunísia.

Na Figura 4.4 é apresentado o resultado referente à variação da entropia diferencial de dessorção ( $\Delta S$ ) em função do teor de umidade de equilíbrio.

Figura 4.4 - Entropia diferencial de dessorção em função do teor de umidade de equilíbrio.



Fonte: Autor, 2017.

Assim como na situação do calor isostérico de dessorção, a entropia também diminui com o aumento da umidade de equilíbrio e este resultado pode ser explicado pelo fato da

variação de entropia, a qual mede a variação de ordenamento das moléculas, ser menor quando o movimento molecular é mais restrito em função de um maior teor de umidade (EIM et al., 2011).

Considerando o intervalo de teor de umidade de equilíbrio entre 0,05 e 0,14 g<sub>água</sub>/g<sub>ss</sub>, a variação da entropia diferencial do presente trabalho (112,5 a 25 J/(mol.K) conforme a Figura 4.4) foi inferior à variação verificada por Heras et al. (2014) (300 a 120 J/(mol.K) para folhas de caqui da variedade Rojo Brillante cultivadas na Espanha.

### 4.3 Análise do processo de secagem

A Tabela 4.5 apresenta os valores das propriedades do ar para cada ensaio de secagem. Pode-se observar que os valores da umidade relativa média do ar após o aquecimento ( $UR_{2média}$ ) diminuíram conforme o aumento dos níveis de temperatura do ar de secagem ( $T_{ar}$ ), independente do valor da umidade relativa média do ar antes do aquecimento ( $UR_{1média}$ ). Essa diminuição do valor da umidade relativa do ar com o aumento da temperatura ocasiona um aumento na diferença de concentração de umidade existente entre o ar de secagem e o material sólido, aumentando assim a força motriz do processo facilitando a transferência de umidade. Os valores do teor de umidade de equilíbrio médio para os ensaios diminuíram conforme o aumento da temperatura do ar de secagem e diminuição da umidade relativa média do ar após o aquecimento, mostrando coerência com o processo físico.

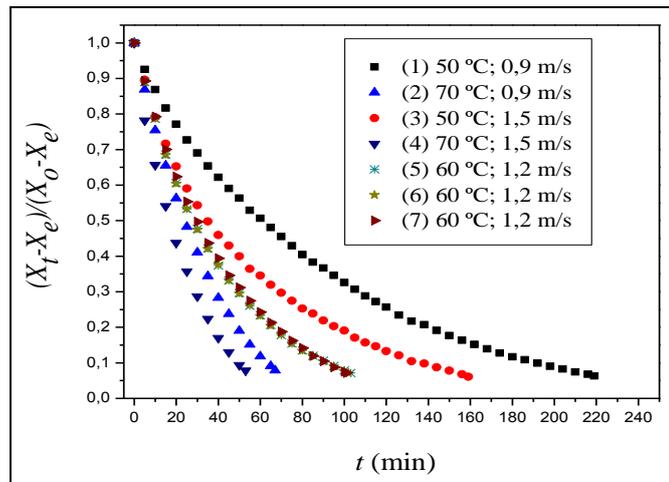
Tabela 4.5 – Propriedades do ar para cada ensaio de secagem.

Ensaio	$T_{ar}$ (°C)	$v_{ar}$ (m/s)	$T_{BSmédia}$ (°C)	$T_{BUMédia}$ (°C)	$UA_{média}$ (g <sub>água</sub> /g <sub>ar seco</sub> )	$UR_{1média}$ (-)	$UR_{2média}$ (-)	$X_e$ média (g <sub>água</sub> /g <sub>ss</sub> )
1	50,0	0,90	23,66	19,64	0,0127	0,69	0,16	0,032
2	70,0	0,90	23,47	19,98	0,0132	0,72	0,06	0,011
3	50,0	1,50	23,36	21,29	0,0151	0,83	0,19	0,035
4	70,0	1,50	22,94	20,13	0,0136	0,77	0,06	0,011
5	60,0	1,20	23,60	21,38	0,0151	0,82	0,12	0,021
6	60,0	1,20	23,51	21,34	0,0150	0,82	0,12	0,021
7	60,0	1,20	22,63	20,38	0,0141	0,81	0,11	0,020
8	74,1	1,20	23,83	20,31	0,0135	0,72	0,05	0,006
9	45,9	1,20	23,25	21,04	0,0147	0,82	0,23	0,040
10	60,0	1,62	22,74	20,52	0,0142	0,82	0,11	0,020
11	60,0	0,77	21,69	19,49	0,0133	0,81	0,10	0,020

Fonte: Autor, 2017.

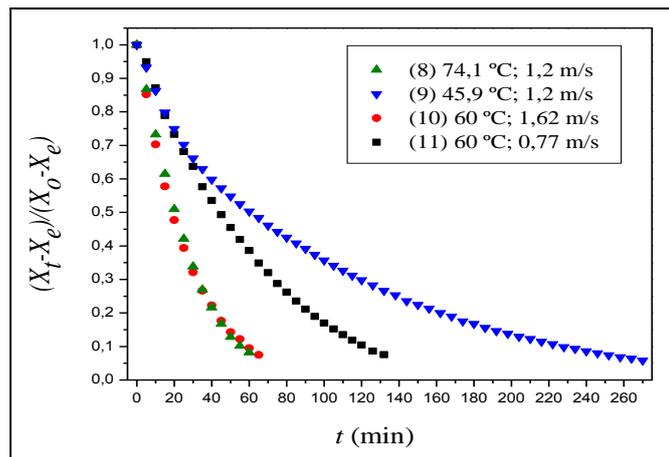
As curvas de secagem são apresentadas considerando os ensaios correspondentes ao planejamento experimental (Tabela 3.2). As curvas do adimensional de umidade livre em função do tempo são apresentadas na Figura 4.5 (ensaio 1 ao 7) e Figura 4.6 (pontos axiais, ensaio 8 ao 11). As curvas que relacionam a taxa de secagem em função do teor de umidade (b.s.) são apresentadas na Figura 4.7 (ensaio 1 ao 7) e na Figura 4.8 (pontos axiais, ensaio 8 ao 11).

Figura 4.5 - Adimensional de umidade livre em função do tempo (Ensaio 1 ao 7).



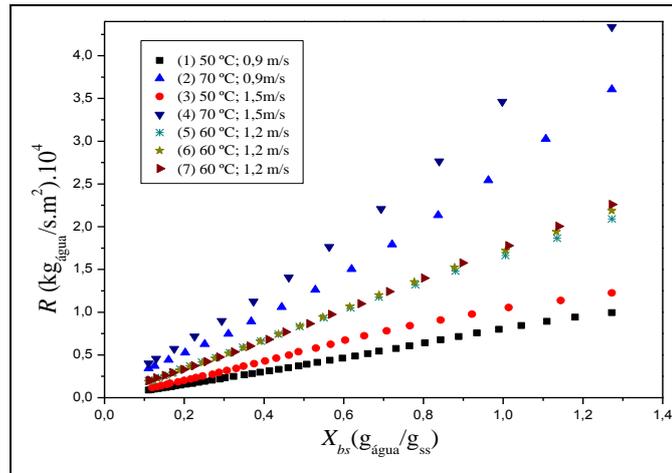
Fonte: Autor, 2017.

Figura 4.6 - Adimensional de umidade livre em função do tempo (Ensaio 8 ao 11).



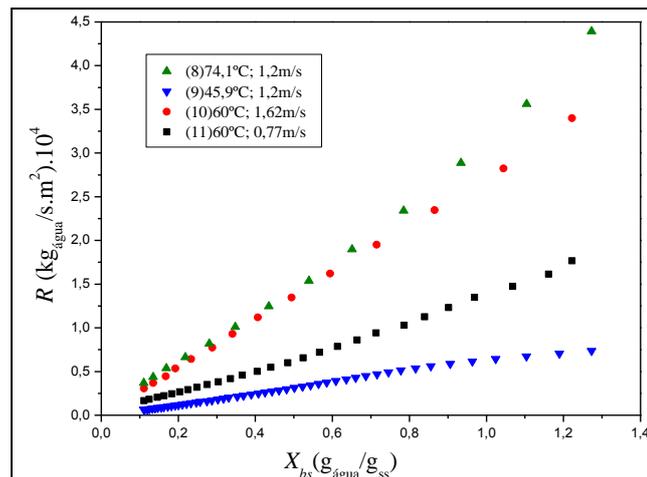
Fonte: Autor, 2017.

Figura 4.7 - Taxa de secagem em função do teor de umidade (b.s.) (Ensaio 1 ao 7).



Fonte: Autor, 2017.

Figura 4.8 - Taxa de secagem em função do teor de umidade (b.s.) (Ensaio 8 ao 11).



Fonte: Autor, 2017.

Pelas Figuras 4.5 e 4.7 é possível perceber um comportamento similar para os três ensaios de secagem nos pontos centrais (5, 6 e 7), o que caracteriza uma boa reprodutibilidade dos experimentos. Pela análise das Figuras 4.5 e 4.6 pode-se verificar que para um determinado valor de velocidade do ar, o aumento da temperatura do ar provoca uma diminuição do tempo de secagem. De maneira análoga, para um determinado valor de temperatura do ar, o incremento da velocidade também provoca a diminuição do tempo de secagem. A redução do tempo de processo de secagem nestas condições ocorre em função do aumento da taxa de secagem conforme pode ser verificado pela análise das Figuras 4.7 e 4.8. A consideração física relacionada à influência do aumento da temperatura está ligada à diminuição da umidade relativa do ar, aumentando-se o gradiente de umidade entre a folha e o

ar de secagem devido à maior diferença de pressão de vapor entre a amostra e o ar de secagem e consequente aumento da taxa de secagem. Além disso, a maior diferença de temperatura entre a folha e o ar de secagem contribui para um aumento da taxa de transferência de calor entre os dois meios. Com relação ao aumento da velocidade do ar, seu efeito está relacionado principalmente ao aumento da parcela convectiva relacionada à transferência de calor e de massa entre a folha e o ar de secagem.

Avaliando o comportamento da taxa de secagem pelas Figuras 4.7 e 4.8, pode-se perceber uma diferença do perfil para as diferentes condições de secagem. Para maiores valores de temperatura e velocidade do ar, a taxa de secagem decai mais rapidamente conforme o processo ocorre em função da maior força motriz, levando a uma maior diminuição da umidade pelo tempo ( $-dX/dt$ ). Também pode-se perceber que não foi possível verificar a presença do período da taxa de secagem constante, sendo tal constatação condizente com a literatura, já que em muitos materiais vegetais fibrosos, a umidade é retida como parte da estrutura do sólido, não estando presente em quantidades suficientemente elevadas nos poros ou na superfície (FOUST et al., 1982). Além disso, considerando os mecanismos de fenômenos de transporte característicos da secagem, as resistências de transferências de massa encontram-se essencialmente no interior do produto, fazendo com que a taxa de evaporação na superfície seja bem superior à taxa de reposição de umidade do interior à superfície do material, ou seja, a migração de água do interior até a superfície não é suficiente para acompanhar as perdas por evaporação (PARK et al., 2007). A ausência do período de taxa constante também pode estar ligada à desconsideração da redução da área de transferência de massa durante a secagem (MAY; PERRÉ, 2002), já que no presente trabalho a área de secagem foi considerada constante ao longo do processo. A inexistência de período de taxa constante na secagem de folhas também foi verificada por Balasubramanian et al., (2011) (folha de betel comercializada na Índia), Silva (2014) (folha de guaco cultivada em Paulínia/SP), Erbay e Icier (2010b) (folha de oliveira da variedade Memecik cultivada na Turquia) e Martinazzo et al. (2010) (folha de capim limão cultivada em Viçosa/MG).

Na Tabela 4.6 são apresentados os parâmetros dos modelos, além dos valores do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e erro médio relativo ( $P$ ) associados aos ajustes dos modelos da segunda lei de Fick, Henderson e Pabis, Lewis e Page aos dados experimentais do adimensional de umidade em função do tempo. No Apêndice B são apresentadas as curvas com os ajustes.

Tabela 4.6 – Parâmetros dos modelos de secagem.

<i>Modelo da segunda lei de Fick</i>							
Ensaio	$T_{ar}$ (°C)	$v_{ar}$ (m/s)	$K$ (s <sup>-1</sup> ) (.10 <sup>4</sup> )	$D_{ef}$ (m <sup>2</sup> /s) (.10 <sup>9</sup> )	$R^2$	$P$ (%)	
1	50,0	0,90	1,45	2,61	0,930	14,97	
2	70,0	0,90	4,07	7,32	0,907	23,10	
3	50,0	1,50	2,35	4,24	0,962	6,43	
4	70,0	1,50	5,63	10,11	0,939	18,70	
5	60,0	1,20	3,27	5,89	0,942	15,24	
6	60,0	1,20	3,28	5,89	0,941	15,23	
7	60,0	1,20	3,16	5,68	0,935	17,51	
8	74,1	1,20	4,78	8,60	0,898	24,30	
9	45,9	1,20	1,36	2,45	0,960	8,51	
10	60,0	1,62	4,99	8,97	0,927	17,37	
11	60,0	0,77	2,15	3,87	0,906	20,37	
<i>Modelo de Henderson e Pabis</i>							
Ensaio	$T_{ar}$ (°C)	$v_{ar}$ (m/s)	$a$	$K$ (s <sup>-1</sup> ) (.10 <sup>4</sup> )	$D_{ef}$ (m <sup>2</sup> /s) (.10 <sup>9</sup> )	$R^2$	$P$ (%)
1	50,0	0,90	0,97	1,85	3,34	0,998	4,12
2	70,0	0,90	1,03	5,39	9,69	0,994	9,23
3	50,0	1,50	0,94	2,80	5,04	0,994	2,83
4	70,0	1,50	0,98	7,02	12,62	0,996	5,68
5	60,0	1,20	1,00	4,12	7,42	0,999	1,90
6	60,0	1,20	1,00	4,13	7,43	0,999	1,91
7	60,0	1,20	1,00	4,02	7,23	0,999	2,95
8	74,1	1,20	1,05	6,43	11,57	0,995	2,26
9	45,9	1,20	0,92	1,64	2,96	0,994	5,44
10	60,0	1,62	1,02	6,45	11,61	0,999	1,11
11	60,0	0,77	1,03	2,86	5,15	0,996	3,07
<i>Modelo de Lewis</i>							
Ensaio	$T_{ar}$ (°C)	$v_{ar}$ (m/s)	$K$ (s <sup>-1</sup> ) (.10 <sup>4</sup> )	$D_{ef}$ (m <sup>2</sup> /s) (.10 <sup>9</sup> )	$R^2$ (%)	$P$ (%)	
1	50,0	0,90	1,91	3,45	0,998	3,29	
2	70,0	0,90	5,19	9,33	0,992	10,11	
3	50,0	1,50	3,01	5,42	0,998	7,80	
4	70,0	1,50	7,14	12,83	0,995	6,45	
5	60,0	1,20	4,11	7,41	0,999	1,91	
6	60,0	1,20	4,12	7,42	0,999	1,95	
7	60,0	1,20	3,98	7,16	0,999	3,93	
8	74,1	1,20	6,06	10,89	0,990	10,96	
9	45,9	1,20	1,81	3,26	0,980	7,87	
10	60,0	1,62	6,27	11,28	0,998	3,19	
11	60,0	0,77	2,75	4,95	0,994	7,80	
<i>Modelo de Page</i>							
Ensaio	$T_{ar}$ (°C)	$v_{ar}$ (m/s)	$n$	$K$ (s <sup>-1</sup> ) (.10 <sup>4</sup> )	$D_{ef}$ (m <sup>2</sup> /s) (.10 <sup>9</sup> )	$R^2$ (%)	$P$ (%)
1	50,0	0,90	0,96	2,24	4,03	0,998	4,12
2	70,0	0,90	1,01	5,07	9,11	0,992	9,23
3	50,0	1,50	0,86	5,29	9,52	0,999	2,83
4	70,0	1,50	1,02	6,73	12,11	0,995	5,69
5	60,0	1,20	1,00	4,11	7,39	0,999	1,90
6	60,0	1,20	1,00	4,11	7,39	0,999	1,92
7	60,0	1,20	1,03	3,61	6,49	0,999	2,96
8	74,1	1,20	1,17	3,42	6,15	0,999	2,26
9	45,9	1,20	0,84	3,62	6,51	0,997	5,44
10	60,0	1,62	1,05	5,22	9,39	0,999	1,12
11	60,0	0,77	1,11	1,73	3,10	0,998	3,08

Fonte: Autor, 2017.

A partir da Tabela 4.6, verifica-se que os modelos de Henderson e Pabis e de Page apresentaram valores do coeficiente de determinação próximo à unidade e valores de erro médio relativo menores que 10 % para todos os ensaios, demonstrando uma boa qualidade do ajuste, diferentemente dos outros modelos. Desta maneira, tanto um modelo associado ao mecanismo da difusão (Henderson e Pabis), quanto um modelo associado ao mecanismo da convecção (Page) descreveram satisfatoriamente o processo de secagem convectiva de folhas de oliveira para todos os ensaios do presente estudo.

Os valores de  $D_{ef}$ , e  $K$  aumentaram conforme o aumento da temperatura e da velocidade do ar considerando os modelos da segunda lei de Fick, Handerson e Pabis e de Lewis, sendo tal comportamento condizente com a física do processo, uma vez que  $D_{ef}$  engloba todos os fenômenos que podem intervir sobre a migração de água no sistema, incluindo a temperatura e velocidade do ar, e  $K$  engloba a combinação de propriedades de transporte tais como a própria difusividade efetiva. Já para o modelo de Page, essa tendência não foi verificada em todos os ensaios do planejamento, o que pode estar relacionado à natureza empírica do modelo, uma vez que há a presença de um parâmetro de ajuste ( $n$ ).

Os resultados para a difusividade efetiva foram coerentes com os valores reportados na literatura para a secagem de produtos vegetais ( $10^{-11}$  a  $10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s) (MADAMBÁ; DRISCOLL; BUCKLE, 1996). No trabalho realizado por Erbay e Icier (2010b) em secagem de folhas de oliveira (variedade Memecik cultivada na Turquia) com temperatura entre 50 e 70 °C e velocidade do ar entre 0,5 e 1,5 m/s foram obtidos valores para difusividade efetiva variando entre  $1,05 \cdot 10^{-9}$ ,  $4,97 \cdot 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s, enquanto os valores da constante de secagem foram  $2,78 \cdot 10^{-6}$  s<sup>-1</sup>,  $4,8 \cdot 10^{-5}$  e  $2,85 \cdot 10^{-6}$  s<sup>-1</sup> para os modelos de Lewis, Page e Henderson e Pabis, respectivamente, considerando a temperatura de 50 °C e velocidade do ar de 1,0 m/s. Conforme o trabalho de Nourhène, Mohammed e Nabil (2008) também relacionado a secagem de folhas de oliveira (variedades Chemlali, Chemchali, Zarrazi e Chetoui cultivadas na Tunísia), com temperatura variando entre 40 e 60 °C, foram obtidos valores para a difusividade efetiva entre  $2,95 \cdot 10^{-10}$  e  $3,6 \cdot 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s, e para a constante de secagem entre  $1,06 \cdot 10^{-4}$  e  $5,25 \cdot 10^{-3}$  s<sup>-1</sup> considerando os modelos de Lewis, Page e Henderson e Pabis.

#### **4.3.1 Influência das condições de secagem sobre o tempo do processo**

Na Tabela 4.7 são apresentados os valores referentes à resposta tempo de secagem obtidos a partir do desenvolvimento do planejamento experimental.

Tabela 4.7 - Resultados do planejamento experimental para o tempo de secagem.

Ensaio	$T_{ar}$ (°C)	$v_{ar}$ (m/s)	$t$ (min)
1	50,0	0,90	220,55
2	70,0	0,90	67,26
3	50,0	1,50	158,85
4	70,0	1,50	52,83
5	60,0	1,20	103,00
6	60,0	1,20	101,00
7	60,0	1,20	101,40
8	74,1	1,20	59,00
9	45,9	1,20	270,78
10	60,0	1,62	65,00
11	60,0	0,77	130,90

Fonte: Autor, 2017.

Através da Tabela 4.7 pode-se verificar que os tempos de secagem variaram entre 52,83 min (Ensaio 4) e 270,78 min (Ensaio 9). Observa-se que os ensaios apresentaram uma boa reprodutibilidade em função da proximidade dos tempos de secagem observados no ponto central.

Pela análise estatística da resposta obtida, foi verificada a influência das condições de secagem (temperatura e velocidade do ar) sobre o tempo de secagem. A Tabela 4.8 apresenta a influência dos efeitos principais da temperatura e velocidade do ar e suas interações para um limite de confiança de 95 % ( $p \leq 0,05$ ).

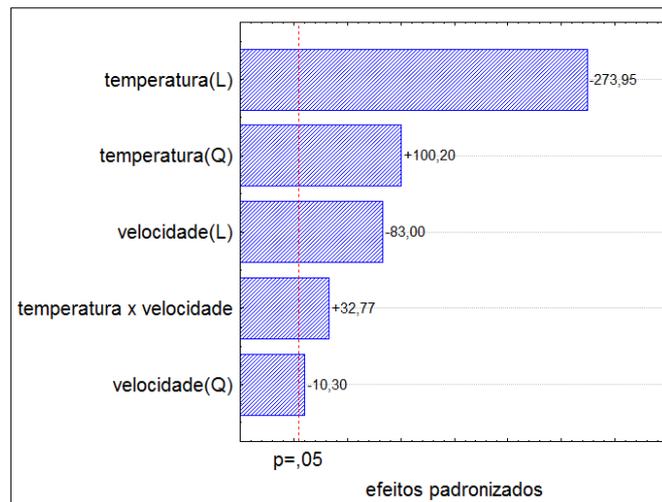
Tabela 4.8 - Efeito das variáveis sobre o tempo de secagem.

	Efeito	$p$ -level
Média	100,82	< 0,0001
<b>(<math>X_1</math>) Temperatura (L)</b>	<b>-139,89</b>	<b>&lt; 0,0001</b>
<b>(<math>X_1</math>) Temperatura (Q)</b>	<b>61,18</b>	<b>&lt; 0,0001</b>
<b>(<math>X_2</math>) Velocidade (L)</b>	<b>-42,43</b>	<b>0,00014</b>
<b>(<math>X_2</math>) Velocidade (Q)</b>	<b>-6,35</b>	<b>0,00894</b>
<b><math>X_1(L)*X_2(L)</math></b>	<b>23,63</b>	<b>0,00093</b>

Fonte: Autor, 2017.

Através da Tabela 4.8 verifica-se que todas as variáveis e suas interações tiveram efeitos significativos sobre o tempo de secagem, com um limite de confiança de 95 %. Através do diagrama de Pareto (Figura 4.9) é possível confirmar a significância das variáveis principais e suas interações, onde os efeitos significativos localizam-se à direita do limiar de significância ( $p \leq 0,05$ ).

Figura 4.9 - Diagrama de Pareto para o tempo de secagem.



Fonte: Autor, 2017

Através da Tabela 4.8, o efeito físico das variáveis do processo pode ser verificado através dos efeitos principais, onde se pode perceber a influência negativa das variáveis sobre o tempo de secagem, ou seja, conforme se aumenta a temperatura e a velocidade do ar, diminui-se o tempo de secagem conforme verificado anteriormente nas Figuras 4.5 e 4.6. Também se pode verificar que o efeito da temperatura é mais pronunciado que o efeito da velocidade do ar, podendo-se inferir que o aumento do gradiente de temperatura e umidade provocados pelo aumento da temperatura tem um maior efeito sobre a secagem que o aumento da parcela convectiva relacionada à transferência de calor e de massa provocada pelo aumento da velocidade do ar.

A significância do modelo representado pela Equação 4.1 foi testada pela ANOVA conforme a Tabela 4.9.

$$Y_t = 100,82 - 69,94X_1 + 30,53X_1^2 - 21,19X_2 - 3,13X_2^2 + 11,81X_1 X_2 \quad (4.1)$$

em que  $Y_t$  é a resposta tempo de secagem,  $X_1$  a temperatura do ar na forma codificada e  $X_2$  a velocidade do ar na forma codificada.

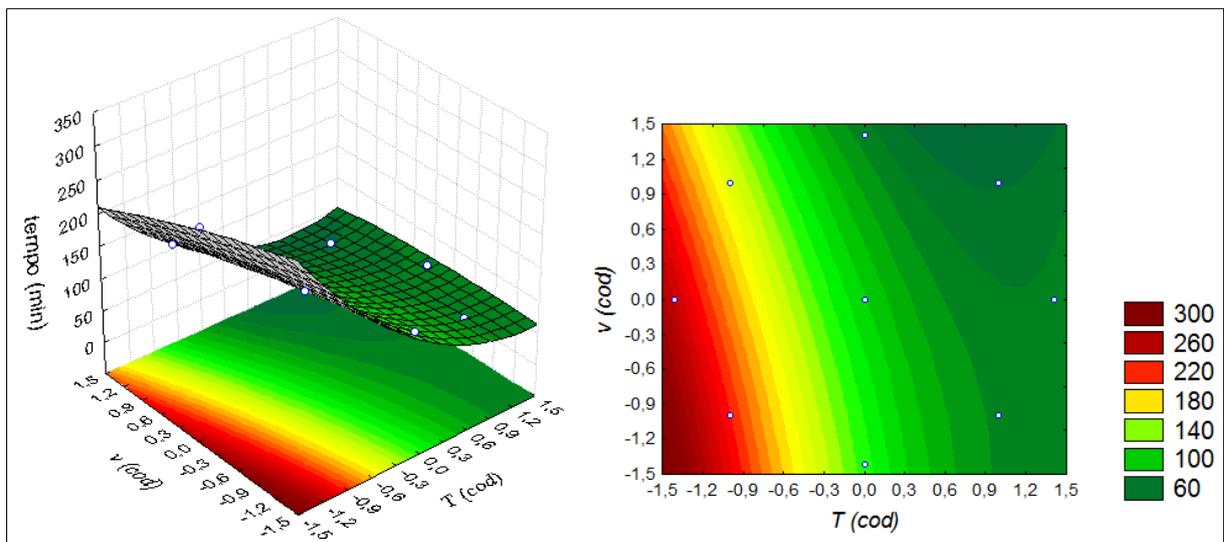
Tabela 4.9 – ANOVA para o tempo de secagem.

	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	$F_{calc}$	$F_{tab}$
Regressão	48443,87	5	9688,73	144,50	5,05
Resíduos	334,19	5	67,05		
Falta de ajuste	334,19	3	111,40	214,22	19,16
Erro puro	1,04	2	0,52		
Total	49614,11				
% variação explicada pela regressão: 97,64					
% máxima de variação explicável: 99,99					

Fonte: Autor, 2017.

Através do teste  $F$  pôde-se verificar uma regressão significativa ( $F_{calc} > F_{tab}$ ), explicando 97,64 % da variação em torno do valor médio, com uma variação explicável máxima de 99,99 %. Porém, o teste  $F$  indicou uma possível falta de ajuste ( $F_{calc} > F_{tab}$ ). Desta maneira, considerando que a regressão do modelo foi significativa, foi gerada a superfície de resposta (Figura 4.10) obtida a partir do modelo (Equação 4.1).

Figura 4.10 – Superfície de resposta e curvas de contorno para o tempo de secagem.



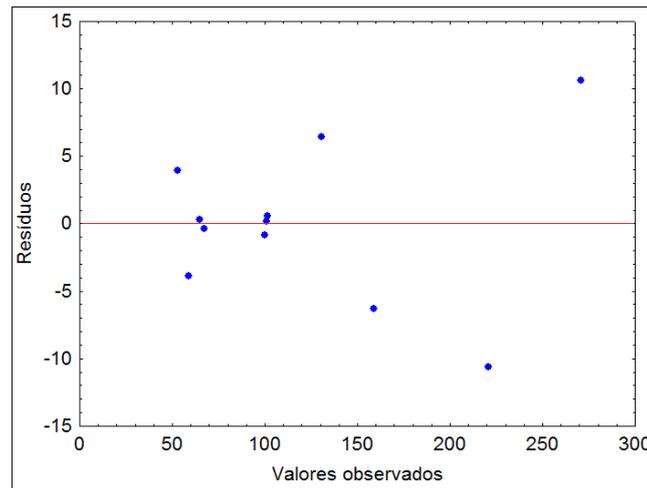
Fonte: Autor, 2017.

Através da Figura 4.10 pode-se verificar o comportamento do tempo de secagem como uma função das condições de secagem (temperatura e velocidade do ar). Conforme já discutido, verifica-se a diminuição do tempo de secagem com o aumento dos níveis de temperatura e velocidade do ar.

Na Figura 4.11 é apresentada a distribuição dos valores de resíduos em função dos valores observados, verificando-se uma distribuição aleatória dos valores. Desta maneira,

pode-se inferir que os resíduos gerados pelo modelo estão associados à aleatoriedade das medições, não seguindo um padrão que poderia estar associado a um erro sistemático nas observações. Esse resultado confirma a possibilidade de utilização do modelo para gerar a superfície de resposta.

Figura 4.11 – Distribuição de resíduos para tempo de secagem.



Fonte: Autor, 2017.

#### 4.3.2 Influência das condições de secagem sobre o percentual de perda de compostos fenólicos totais e atividade antioxidante

A Tabela 4.10 apresenta os valores do conteúdo de compostos fenólicos (*CF*) e do percentual de perda do conteúdo de compostos fenólicos totais (*PF*) após a secagem para as condições do planejamento experimental. Também são apresentados os valores da atividade antioxidante (*AA*) e a perda percentual de atividade antioxidante (*PA*) após a secagem para os ensaios.

Considerando a influência da secagem sobre o conteúdo de compostos fenólicos totais, a partir da análise da Tabela 4.10, pode-se verificar que as perdas percentuais variaram entre 31,02 e 41,86 % enquanto que os valores absolutos variaram entre 16,53 e 19,61 mg EAG/g<sub>ss</sub>. Avaliando a tendência das condições de secagem sobre os resultados, com relação à temperatura, foi verificado que na temperatura de 60 °C ocorreram as maiores perdas, as quais podem estar relacionadas à ativação da enzima PPO (KARMAN et al., 2015), a qual promove a degradação de compostos fenólicos. Conforme Queiroz et al. (2008), a enzima costuma ser inativada nas temperaturas entre 70 e 90 °C, o que explica a diminuição das perdas acima 70

°C em comparação com a temperatura de 60 °C. Com relação às temperaturas abaixo de 60 °C (45,9 e 50 °C), mesmo a enzima estando ativa nessa temperatura, foram verificadas perdas menores em relação à temperatura de 60 °C, podendo estar relacionado ao maior tempo de aquecimento a 45,9 e 50 °C, o que contribui para a inativação da enzima (CHUTINTRASRI; NOOMHORM, 2005). Através das variações dos níveis de velocidade do ar não foi possível verificar uma tendência desta variável sobre os valores absolutos bem como sobre a perda percentual do conteúdo de compostos fenólicos totais.

Tabela 4.10 – Resultados do planejamento experimental: conteúdo de compostos fenólicos totais e atividade antioxidante e respectivos percentuais de perdas.

Ensaio	$T_{ar}$ (°C)	$v_{ar}$ (m/s)	$t$ (min)	$CF$ (mgEAG/g <sub>SS</sub> )*	$PF$ (%)	$AA$ (%)*	$PA$ (%)
1	50,0	0,90	220,55	19,38±0,17	31,86	89,43±0,60	3,56
2	70,0	0,90	67,26	18,74±0,52	34,08	88,03±0,57	5,08
3	50,0	1,50	158,85	19,61±0,23	31,02	87,49±0,55	4,71
4	70,0	1,50	52,83	18,77±0,31	34,01	87,15±0,70	6,02
5	60,0	1,20	103,00	18,07±0,31	36,44	88,16±0,58	4,82
6	60,0	1,20	101,00	17,91±0,43	37,02	88,72±0,55	3,36
7	60,0	1,20	101,40	17,28±0,63	39,25	88,23±0,67	3,90
8	74,1	1,20	59,00	18,77±0,07	33,99	89,27±0,39	3,86
9	45,9	1,20	270,78	19,27±0,87	32,23	86,68±0,31	5,58
10	60,0	1,62	65,00	18,23±0,37	35,90	86,98±1,67	6,09
11	60,0	0,77	130,90	16,53±0,36	41,86	87,86±0,73	5,14

\*média ± desvio padrão, n=3.

Fonte: Autor, 2017.

Com relação às perdas de compostos fenólicos verificadas no presente trabalho, estas foram superiores às encontradas na secagem de folhas de oliveira (variedade Memecik cultivada na Turquia) no trabalho de Erbay e Icier (2009) onde foi verificada uma perda média de 21,75 % considerando todos os ensaios do trabalho. Tal discrepância pode estar relacionada ao fato do autor ter realizado secagens com um tempo maior em relação às verificadas no presente trabalho, o que pode ter provocado uma maior inativação da enzima PPO pelo maior tempo de aquecimento. Por outro lado, os resultados reportados por Kamran et al. (2015) para secagem de folha de oliveira (variedade Frantoio cultivada na Australia) em estufa a 60 °C por 6 horas apresentaram perdas de compostos fenólicos de aproximadamente 60 %, sendo maiores que as reportadas no presente trabalho mesmo com um tempo maior de aquecimento.

Através da análise estatística pôde-se verificar uma influência significativa da temperatura do ar sobre o percentual de perda de compostos fenólicos totais (*PF*) para uma confiança estatística de 95 % ( $p \leq 0,05$ ), conforme apresentado na Tabela 4.11.

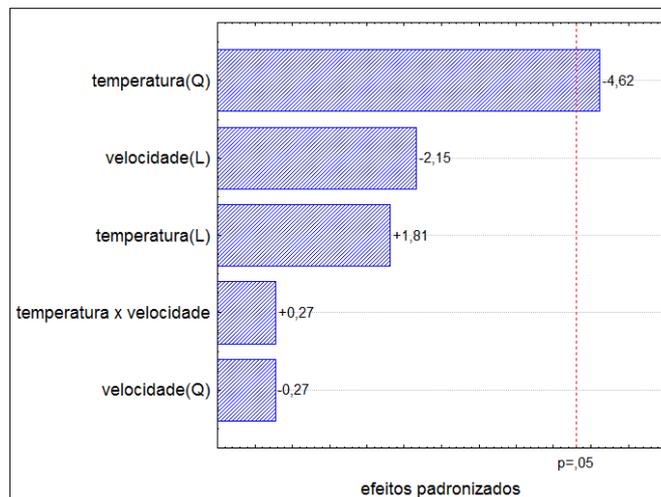
Tabela 4.11 - Efeito das variáveis sobre o percentual de perda do conteúdo de compostos fenólicos totais (*PF*).

	Efeito	<i>p-level</i>
Média	37,58	0,00051
( $X_1$ ) Temperatura (L)	1,92	0,20781
<b>(<math>X_1</math>) Temperatura (Q)</b>	<b>-6,13</b>	<b>0,03936</b>
( $X_2$ ) Velocidade (L)	-2,33	0,15627
( $X_2$ ) Velocidade (Q)	-0,32	0,81900
$X_1(L)*X_2(L)$	0,38	0,81951

Fonte: Autor, 2017.

Conforme a Tabela 4.11, verifica-se que apenas o termo quadrático da temperatura tem efeito significativo sobre o percentual de perdas de compostos fenólicos. Através do diagrama de Pareto (Figura 4.12) é possível confirmar a significância do efeito.

Figura 4.12 - Diagrama de Pareto para o percentual de perda do conteúdo de compostos fenólicos totais.



Fonte: Autor, 2017.

Através da análise da Tabela 4.10, pôde-se perceber uma tendência não linear relacionada ao efeito da temperatura sobre o percentual de perdas de compostos fenólicos, uma vez que as maiores perdas ocorreram na temperatura do ponto central (60 °C), estando condizente com a significância do efeito quadrático da temperatura verificada na Tabela 4.11

e Figura 4.15. A temperatura também apresentou influência significativa na avaliação de perdas do conteúdo de compostos fenólicos no trabalho realizado por Erbay e Icier (2009) na secagem convectiva de folhas de oliveira (variedade Memecik cultivada na Turquia).

A significância do modelo considerando a interação quadrática da temperatura, conforme a Equação 4.2, foi testada pela ANOVA (Tabela 4.12).

$$Y_{PF} = 37,43 - 3,01X_1^2 \quad (4.2)$$

em que  $Y_{PF}$  corresponde à resposta percentual de perda do conteúdo de compostos fenólicos totais.

Tabela 4.12 – ANOVA para o percentual de perda do conteúdo de compostos fenólicos totais.

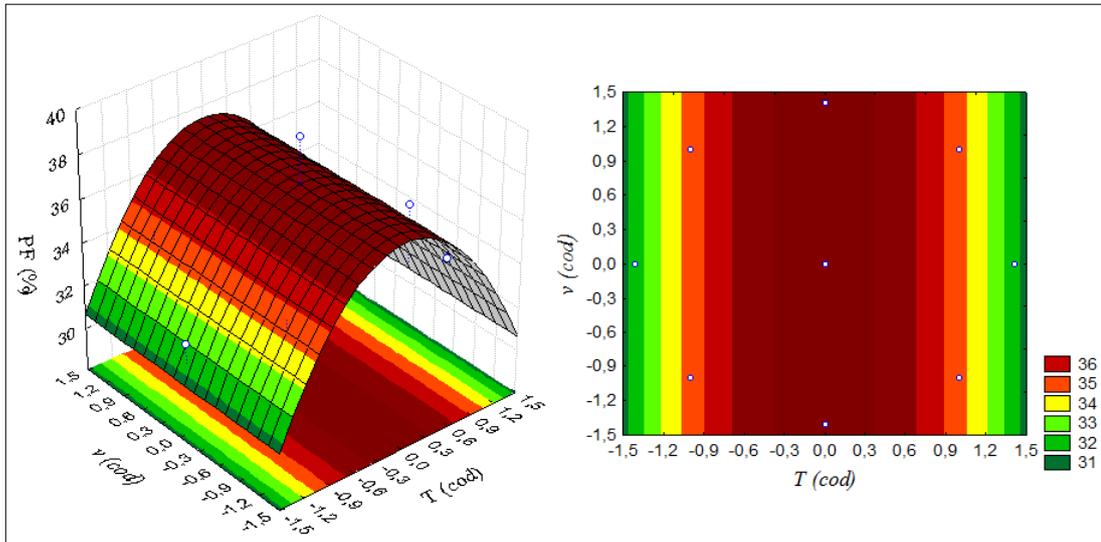
	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	$F_{calc}$	$F_{tab}$
Regressão	55,75	1,00	55,75	9,66	5,12
Resíduos	51,91	9,00	5,77		
Falta de ajuste	47,51	7	6,79	3,08	19,35
Erro puro	4,40	2	2,20		
Total	107,66				
% variação explicada pela regressão: 51,78					
% máxima de variação explicável: 95,91					

Fonte: Autor, 2017.

Através do teste  $F$  pôde-se verificar que a regressão foi significativa ( $F_{calc} > F_{tab}$ ), apesar de uma baixa porcentagem de variação explicada pela regressão em torno do valor médio de 52,61 %. O modelo também não apresentou falta de ajuste ( $F_{calc} < F_{tab}$ ). Desta maneira, considerando a significância da regressão e a ausência de falta de ajuste conforme o teste  $F$ , foi gerada a superfícies de resposta apresentada na Figura 4.13, onde pode-se verificar que as maiores perdas estão próximas ao ponto central (60 °C), ocorrendo a diminuição das perdas conforme os níveis de temperatura se afastam desse ponto.

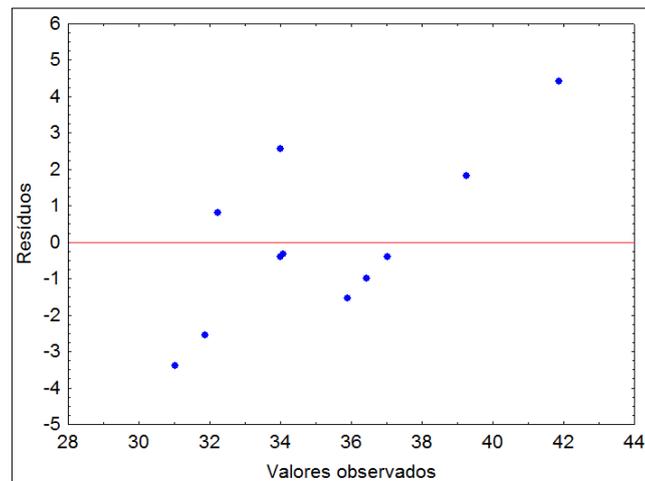
Na Figura 4.14 é apresentada a distribuição dos valores de resíduos em função dos valores observados, verificando-se uma distribuição aleatória dos valores, confirmando a possibilidade de utilização do modelo.

Figura 4.13 – Superfície de resposta e curvas de contorno para o percentual de perda do conteúdo de compostos fenólicos totais.



Fonte: Autor, 2017.

Figura 4.14 – Distribuição de resíduos para o percentual de perda do conteúdo de compostos fenólicos totais.



Fonte: Autor, 2017.

Com relação à atividade antioxidante, conforme a Tabela 4.10 os valores correspondentes aos ensaios de secagem variaram entre 86,68 e 89,43 % e as perdas percentuais em relação à folha *in natura* apresentaram valores entre 3,36 e 6,09 %. A diminuição da atividade antioxidante pode ser explicada pela diminuição do conteúdo de compostos fenólicos totais, visto que tais compostos costumam ser relatados como os principais compostos antioxidantes da folha, além disso, tanto o tempo quanto à temperatura de secagem podem não terem sido suficientemente elevados para que ocorresse a recuperação da atividade antioxidante pela formação de novos produtos antioxidantes, verificando-se

apenas a degradação dos compostos naturais da folha (NICOLI; ANESE; PARPINEL,1999). Por outro lado, apesar das perdas, todas as amostras secas apresentaram uma atividade antioxidante superior a 70 %, e segundo Hassimotto, Genovese e Lajolo (2005) podem ser classificados como produtos com boa atividade antioxidante. Considerando as variações entre os níveis de temperatura e velocidade, não foi possível verificar uma tendência dessas variáveis sobre os valores absolutos da atividade antioxidante após a secagem, bem como sobre a perda percentual.

As perdas de atividade antioxidante verificadas no presente trabalho foram inferiores às verificadas na secagem de folhas de oliveira (variedade Memecik cultivada na Turquia) no trabalho de Erbay e Icier (2009) onde foi verificada uma perda média de 45,37 %, considerando todos os ensaios do trabalho.

Através da análise estatística da resposta perda percentual de atividade antioxidante, não foi possível verificar uma influência significativa das variáveis de secagem sobre a resposta, considerando um intervalo de confiança de 95 % ( $p\text{-level} < 0,05$ ). Desta maneira, não foi desenvolvido um modelo estatístico para esta resposta.

Os ensaios de secagem foram realizados até uma umidade final de 10 % (b.u.) por ser um valor recomendado na literatura para a secagem de materiais vegetais, logo o tempo de secagem variou para as diferentes condições do processo, sugerindo que os possíveis efeitos das variáveis de estudo sobre a atividade antioxidante podem estar mascarados com os diferentes tempos de secagem, o que explicaria a ausência de efeito.

#### **4.3.3 Influência das condições de secagem sobre os parâmetros de cor**

Os resultados do planejamento experimental obtidos para os parâmetros de cor ( $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ ) e para a variação total de cor ( $\Delta E$ ) após a secagem são apresentados na Tabela 4.13, onde se pode observar uma tendência de aumento dos parâmetros de cor ( $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ ) em comparação com os parâmetros observados para a folha *in natura*, assim como pôde ser observada a variação total de cor ( $\Delta E$ ) para todos os ensaios.

Tabela 4.13 - Resultados do planejamento experimental: parâmetros de cor ( $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ ) e variação total de cor ( $\Delta E$ ).

Ensaio	$T_{ar}$ (°C)	$v_{ar}$ (m/s)	$\Delta E$	$(L^*)^{**}$	$(a^*)^{**}$	$(b^*)^{**}$
1	50,0	0,90	22,29	39,54 ± 2,51	-7,98 ± 0,14	40,56 ± 0,75
2	70,0	0,90	17,30	28,86 ± 2,19	-4,67 ± 0,44	45,89 ± 2,33
3	50,0	1,50	21,25	38,43 ± 2,24	-7,65 ± 0,06	40,52 ± 1,61
4	70,0	1,50	19,76	35,39 ± 2,18	-5,00 ± 0,28	42,66 ± 3,10
5	60,0	1,20	20,83	34,91 ± 2,44	-5,73 ± 0,10	41,75 ± 2,33
6	60,0	1,20	20,95	36,73 ± 3,06	-5,81 ± 0,15	42,95 ± 2,71
7	60,0	1,20	20,71	38,56 ± 4,01	-5,41 ± 0,23	38,30 ± 2,81
8	74,1	1,20	20,83	33,63 ± 4,09	-5,47 ± 0,46	46,64 ± 2,60
9	45,9	1,20	18,30	36,24 ± 4,77	-7,43 ± 0,22	38,02 ± 3,07
10	60,0	1,62	20,98	38,46 ± 2,47	-7,04 ± 0,13	39,72 ± 3,36
11	60,0	0,77	19,75	36,18 ± 1,43	-5,54 ± 0,24	41,46 ± 2,76
<i>in natura</i>				18,95 ± 0,81	-7,67 ± 0,10	32,02 ± 1,35

\*\* média ± desvio padrão, n=5.

Fonte: Autor, 2017.

Com relação ao parâmetro  $L^*$  (luminosidade), o aumento em relação à folha *in natura* para todos os ensaios indica a tendência de clareamento da folha após a secagem, o que pode estar relacionada à diminuição da umidade da amostra. Os valores para este parâmetro variaram entre 28,26 (Ensaio 2) e 39,54 (Ensaio 1), e não foi verificada uma influência estatisticamente significativa das variáveis independentes sobre esta resposta. Já o aumento do parâmetro  $b^*$  para todos os ensaios indica a tendência do aumento do tom amarelo, com valores variando entre 38,02 (Ensaio 9) e 46,64 (Ensaio 8), e também não foi verificada uma influência estatisticamente significativa das variáveis independentes sobre esta resposta. O aumento do parâmetro  $a^*$  para todos os ensaios indica uma diminuição da coloração verde após a secagem, e conforme Sledz et al. (2013), pode estar relacionada à degradação dos conteúdos de clorofila, com valores variando entre -7,98 (Ensaio 1) e -4,67 (Ensaio 2), sendo que este parâmetro de cor foi influenciado significativamente pela temperatura de secagem.

A variação total de cor ( $\Delta E$ ) foi superior a 2 em todos os ensaios, e conforme Rzaca e Witrowa-Rajchert (2008) indica que tal variação pode ser percebida visualmente. Os valores variaram entre 28,86 (Ensaio 2) e 39,54 (Ensaio 1), não sendo verificada uma influência significativa das variáveis independentes sobre esta resposta. Além da degradação dos conteúdos de clorofila, a variação de cor na secagem de vegetais pode ser influenciada pela degradação de carotenoides, bem como por reações enzimáticas e não enzimáticas durante o processo (SLEDZ et al., 2013).

A tendência verificada para a secagem de folhas de oliveira no presente estudo, de clareamento e aumento de tom amarelo com diminuição da coloração verde pôde ser

observada na literatura nos estudos de secagem de folhas de pitangueira cultivadas em Pinhais/PR (ASSIS, 2012) e oliveira das variedades Chemlali, Chemchali, Zarraziand e Chetoui cultivadas na Tunísia (BOUDHRIOUA et al., 2009).

Conforme mencionado anteriormente, o parâmetro de cor  $a^*$  foi o único influenciado estatisticamente, conforme é apresentado na Tabela 4.14 para um intervalo de confiança de 95 % ( $p < 0,05$ ).

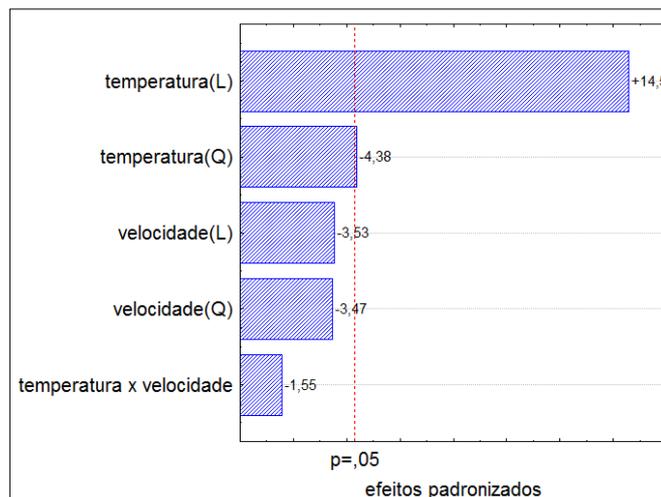
Tabela 4.14 - Efeito das variáveis sobre o parâmetro de cor  $a^*$ .

	Efeito	$p$ -level
Média	-5,66	0,00047
<b>(<math>X_1</math>) Temperatura (L)</b>	<b>2,19</b>	<b>0,00466</b>
<b>(<math>X_1</math>) Temperatura (Q)</b>	<b>-0,78</b>	<b>0,04878</b>
( $X_2$ ) Velocidade (L)	-0,52	0,06902
( $X_2$ ) Velocidade (Q)	-0,62	0,07589
$X_1(L)*X_2(L)$	-0,33	0,25982

Fonte: Autor, 2017.

Através da Tabela 4.14 verifica-se que apenas a temperatura do ar teve efeito significativo sobre a resposta parâmetro de cor  $a^*$ , através da verificação dos valores de  $p$ -level menores que 0,05. Através do diagrama de Pareto (Figura 4.15) é possível confirmar a significância das variáveis principais e suas interações, onde os efeitos significativos localizam-se à direita do limiar de significância ( $p < 0,05$ ).

Figura 4.15 - Diagrama de Pareto para o parâmetro de cor  $a^*$ .



Fonte: Autor, 2017.

Conforme a Tabela 4.14, o efeito principal da temperatura é positivo, sendo assim, o aumento de temperatura provoca um aumento do parâmetro  $a^*$ , o qual está ligado à diminuição da coloração verde da folha em função da degradação da clorofila. Tal tendência também foi verificada por Balasubramanian et al. (2011) na secagem de folhas de betel cultivadas na Índia e por Martinazzo et al. (2010) na secagem de folhas de capim limão cultivadas em Viçosa/MG. No trabalho realizado por Boudhrioua et al. (2009) na secagem com utilização de infravermelho de folhas de oliveira das variedades Chemlali, Chemchali, Zarraziand e Chetoui cultivadas na Tunísia não foi verificada a tendência de diminuição da coloração verde com aumento da temperatura.

A significância do modelo representado pela Equação 4.3 considerando as variáveis que tiveram efeito significativo foi testada pela ANOVA conforme a Tabela 4.15.

$$Y_a = -5,94 + 1,09X_1 - 0,30X_1^2 \quad (4.3)$$

em que  $Y_a$  corresponde à resposta parâmetro de cor  $a^*$ .

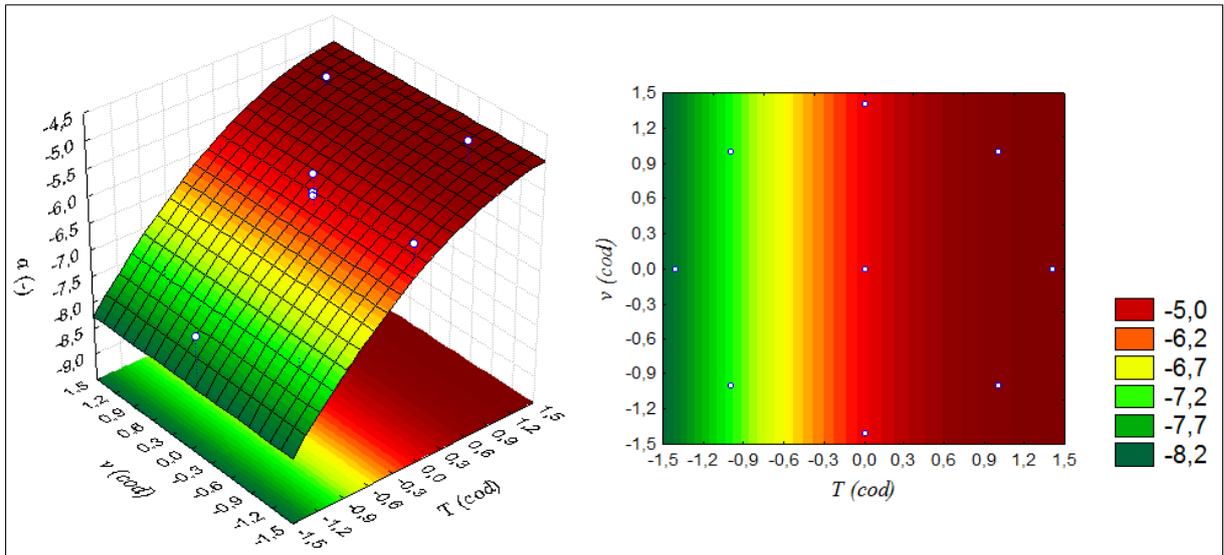
Tabela 4.15 – ANOVA para o parâmetro de cor  $a^*$ .

	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	$F_{calc}$	$F_{tab}$
Regressão	10,09	2,00	5,05	12,91	4,46
Resíduos	3,13	8,00	0,39		
Falta de ajuste	3,04	6	0,51	11,29	19,32
Erro puro	0,09	2	0,04		
Total	13,22				
% variação explicada pela regressão: 76,35					
% máxima de variação explicável: 99,32					

Fonte: Autor, 2017.

Através do teste  $F$  pôde-se verificar que a regressão foi significativa ( $F_{calc} > F_{tab}$ ) explicando 76,35 da variação em torno da média e que o modelo não apresenta falta de ajuste ( $F_{calc} < F_{tab}$ ). Desta maneira, o modelo pode ser considerado confiável para estimar o parâmetro de cor  $a^*$  em função da variável temperatura. Na Figura 4.16 é apresentada a superfície de resposta para o modelo estatístico da equação 4.3.

Figura 4.16 – Superfície de resposta e curvas de contorno para o parâmetro de cor  $a^*$ .

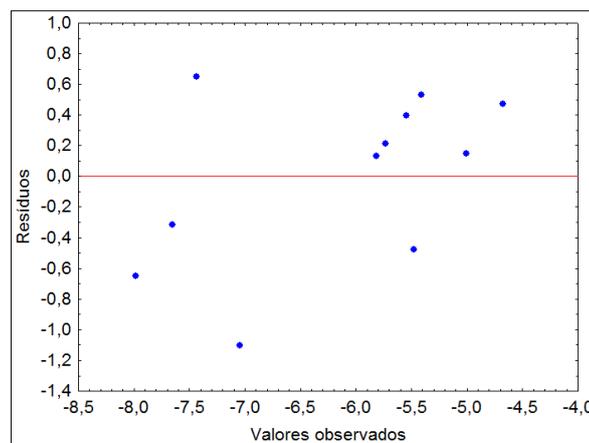


Fonte: Autor, 2017.

Através da Figura 4.16 pode-se verificar o comportamento do parâmetro de cor  $a^*$  considerando apenas a influência da temperatura conforme o modelo matemático obtido (Equação 4.3). Através do comportamento, pode-se verificar o aumento do parâmetro  $a^*$  com o aumento da temperatura, conforme já verificado anteriormente.

Na Figura 4.17 é apresentada a distribuição dos valores de resíduos em função dos valores observados, verificando-se uma distribuição aleatória dos valores, o que denota a aleatoriedade das medições.

Figura 4.17 – Distribuição de resíduos para o parâmetro de cor  $a^*$ .



Fonte: Autor, 2017.

#### 4.3.4 Otimização das condições de secagem

A obtenção das condições ótimas de temperatura e velocidade do ar foi realizada buscando um menor tempo de secagem para uma menor perda da qualidade da folha. Considerando que a perda percentual de atividade antioxidante, bem como os parâmetros de cor  $L^*$  e  $b^*$  e variação total de cor não foram influenciados pelas variáveis independentes, estas respostas não foram avaliadas na otimização. Neste sentido, o ponto ótimo foi verificado apenas para o tempo de secagem, perda percentual do conteúdo de compostos fenólicos e parâmetro de cor  $a^*$ .

A Tabela 4.16 apresenta os valores dos limites inferior e superior, além do valor médio para as referidas respostas. Também são apresentados os coeficientes  $s$  e  $u$  da função de desejabilidade.

Tabela 4.16 – Parâmetros utilizados na otimização.

Resposta	$LI$	Média	$LS$	$s$	$u$
$t$ (min)	52,83 (1)	161,80 (0)	270,78 (0)	10	10
$PF$ (%)	31,02 (1)	36,44 (0)	41,86 (0)	10	10
$a^*$ (-)	-7,98 (1)	-6,32 (0)	-4,67 (0)	10	10

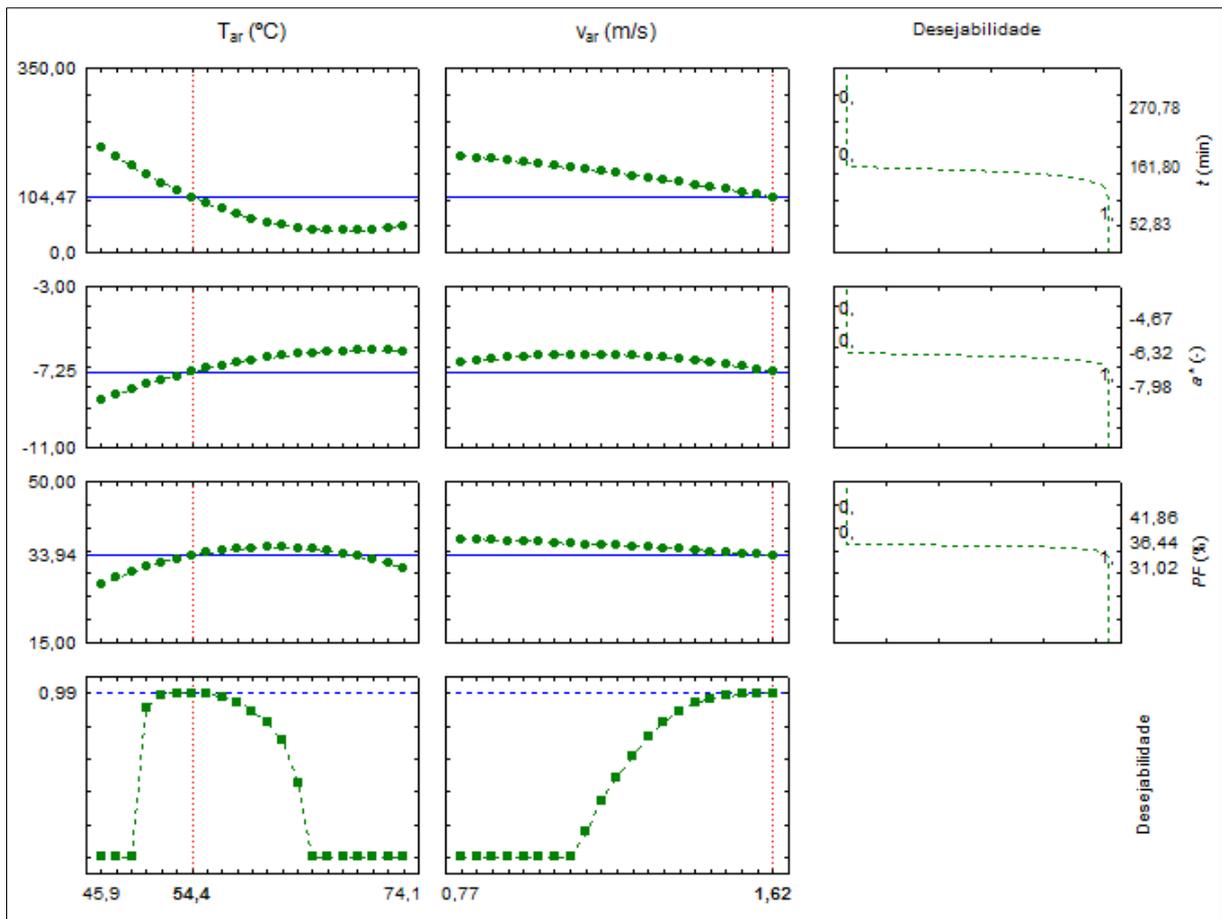
Fonte: Autor, 2017.

O valor entre parênteses representa a desejabilidade e foi atribuído o valor 1 para os limites inferiores pois estes são os valores desejáveis, já que o objetivo da otimização foi minimizar o tempo ( $t$ ) para uma menor perda percentual do conteúdo de compostos fenólicos ( $PF$ ) e menor valor do parâmetro  $a^*$ .

Foram escolhidos valores altos para os coeficientes  $s$  e  $u$ , pois fazem com que a desejabilidade tenha uma maior taxa de variação e seja muito pequena se a resposta não estiver muito próxima do valor desejado. Conforme Neto, Scarmino e Bruns (2002) valores baixos dos coeficientes, por outro lado, permitem que a resposta tenha uma variação mais ampla sem que a desejabilidade diminua. Considerando que os valores desejados foram atribuídos aos limites inferiores das respostas e não a uma faixa de variação, os altos valores dos dois coeficientes foram a melhor escolha.

Na Figura 4.18 são apresentados os resultados da otimização para as repostas consideradas através da utilização de modelos quadráticos completos.

Figura 4.18 - Resultados da otimização das condições de secagem.



Fonte: Autor, 2017.

Os perfis da desejabilidade, conforme os limites definidos na Tabela 4.16, são apresentados nos três gráficos da última coluna. Verifica-se um perfil decrescente para as três respostas, uma vez que os valores dos limites inferiores foram considerados desejáveis.

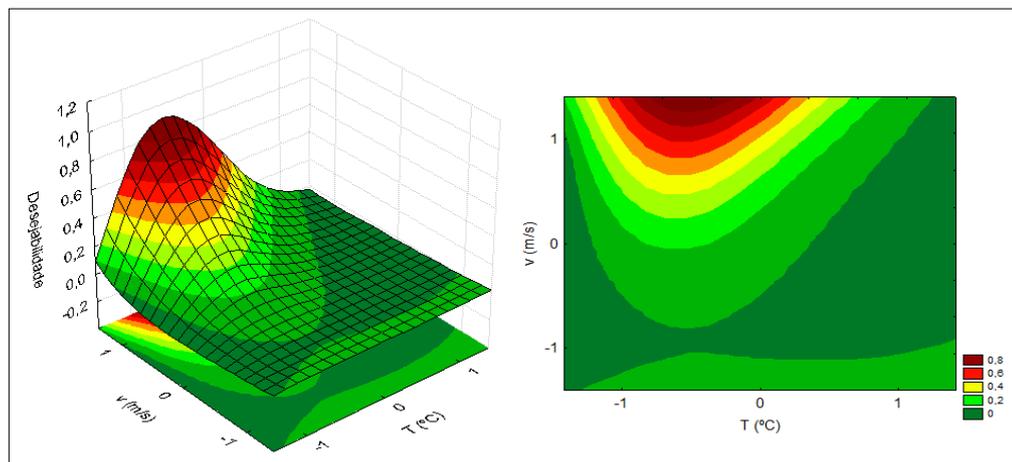
As primeiras três curvas da primeira e segunda coluna mostram como as respostas variam para cada fator. Pode-se verificar que tanto a perda do conteúdo de compostos fenólicos como o parâmetro  $a^*$  não foram muito influenciados pela velocidade do ar, conforme o segundo e o terceiro gráfico da segunda coluna. De fato o fator velocidade do ar não tem influência sobre estas respostas, conforme se verificou anteriormente através da Tabela 4.11 e 4.14. Neste sentido, avaliando a primeira curva da segunda coluna, verificando que o tempo de secagem diminui conforme o aumento da velocidade do ar e que apenas essa resposta é influenciada pela velocidade, o ponto ótimo corresponde ao nível mais elevado desse fator (1,62 m/s). Já com relação à temperatura, seu valor ótimo acaba sendo

determinado por todas as respostas, conforme pode ser verificado pelos perfis do primeiro ao terceiro gráfico da primeira coluna.

O valor da desejabilidade global chegou a 0,99 para as condições ótimas, conforme verificado nos gráficos da ultima linha. Com relação às condições ótimas de secagem, a temperatura do ar obtida foi de 54,4 °C, enquanto a velocidade do ar foi 1,62 m/s, conforme as linhas tracejadas em vermelho. Para estas condições, o tempo de secagem é de 104,47 min, a perda percentual do conteúdo de compostos fenólicos é 33,94 % e o parâmetro  $a^*$  apresenta o valor de -7,25, conforme as linhas contínuas em azul.

A Figura 4.19 apresenta a superfície de resposta e as curvas de contorno da função de desejabilidade para as condições de secagem cujos níveis estão na forma codificada.

Figura 4.19 - Superfície de resposta e curvas de contorno para a função de desejabilidade.



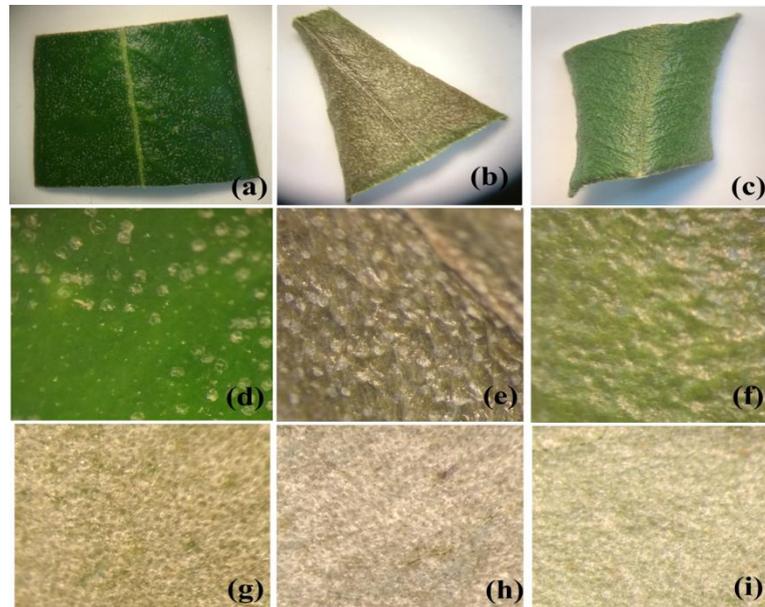
Fonte: Autor, 2017.

Pode-se verificar que o valor máximo de desejabilidade é obtido para a velocidade do ar máxima e para temperatura bastante próxima ao ponto ótimo de -0,56 (54,4 °C). Desta maneira, pode-se inferir que a secagem convectiva da folha de oliveira em leito fixo na temperatura do ar de 54,4 °C e velocidade do ar de 1,62 m/s são as condições que proporcionam um menor tempo de processo associado a uma menor perda das características originais da folha, dentro das condições experimentais avaliadas no presente trabalho.

#### 4.4 Análise morfológica

Na Figura 4.20 é apresentada as imagens obtidas pelo estereoscópio da superfície superior e inferior da folha de oliveira *in natura* e seca nas temperaturas de 50 e 70 °C.

Figura 4.20 – Análise morfológica através do estereoscópio. a) *in natura*, superfície superior, 65x; b) seca, 70 °C, superfície superior, 65x; c) seca, 50 °C, superfície superior, 65x; d) *in natura*, superfície superior, 400x; e) seca, 70 °C, superfície superior, 400x; f) seca, 50 °C, superfície superior, 400x; g) *in natura*, superfície inferior, 400x; h) seca, 70 °C, superfície inferior, 400x; i) seca, 50 °C, superfície inferior, 400x.



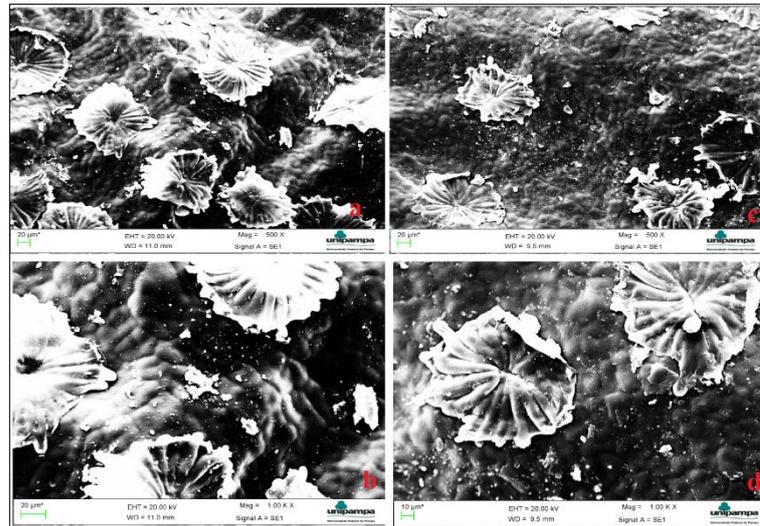
Fonte: Autor, 2017.

Pela análise da superfície superior (a–f), pode-se verificar uma maior preservação da coloração verde na temperatura de 50 °C, além de um aumento da luminosidade para as duas condições de secagem, estando coerente com a variação dos parâmetros de cor verificadas em 4.3.3. Na análise da superfície superior pela magnificação de 400x pode-se perceber um aumento da rugosidade da superfície das folhas secas em comparação com a *in natura*, e também percebe-se uma maior rugosidade da superfície da folha seca a 70 °C em comparação a 50 °C, o que pode ser explicado pela maior taxa de secagem, já que uma maior evaporação de umidade proporciona um menor preenchimento dos poros pelo ar, contribuindo para uma maior rugosidade. Silva (2014), na secagem de folhas de guacu cultivadas em Paulínia/SP, também verificou uma maior rugosidade da superfície para condições com maior taxa de secagem.

Com relação à superfície inferior (g–i), não foram verificadas diferenças morfológicas, estando a superfície densamente ocupada por apêndices epidérmicos denominados tricomas peltados. Conforme Koudounas et al. (2015), tais estruturas contribuem significativamente para a tolerância ao estresse abiótico e biótico de folhas de oliveira, podendo atuar como uma barreira mecânica, mas também acumular grandes quantidades de metabólitos secundários da planta.

Na Figura 4.21 são apresentadas as imagens obtidas através do MEV da superfície superior da folha seca a 70 °C e da *in natura* liofilizada.

Figura 4.21 – Análise morfológica através do MEV da superfície superior da folha de oliveira. a) seca a 70 °C, 500x. b) seca a 70 °C, 1000x. c) *in natura* liofilizada, 500x. d) *in natura* liofilizada, 1000x.

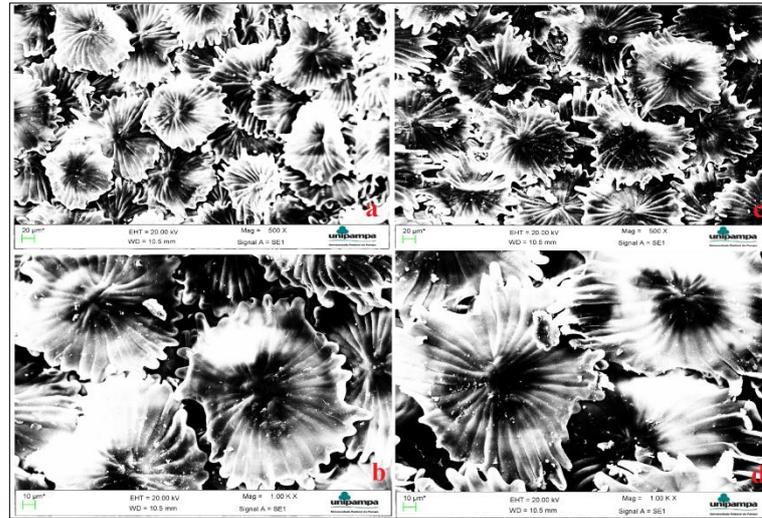


Fonte: Autor, 2017.

Através da Figura 4.21, pode-se verificar uma maior rugosidade da superfície da folha seca a 70 °C (a-b) em comparação com a superfície da folha *in natura* liofilizada (c-d), em função da maior taxa de secagem a 70 °C, conforme discutido anteriormente. Pela análise do MEV também é possível observar com mais detalhes os tricomas peltados, e percebe-se que não houve modificações perceptíveis destas estruturas comparando as amostras secas a 70 °C e *in natura* liofilizada.

Na Figura 4.22 são apresentadas as imagens obtidas através do MEV da superfície inferior da folha seca a 70 °C e da *in natura* liofilizada.

Figura 4.22 – Análise morfológica através do MEV da superfície inferior da folha de oliveira. a) seca a 70 °C, 500x. b) seca a 70 °C, 1000x. c) *in natura* liofilizada, 500x. d) *in natura* liofilizada, 1000x.



Fonte: Autor, 2017.

Através da Figura 4.22, pode-se verificar mais claramente uma maior quantidade de tricomas peltados na superfície inferior. Comparando a folha seca a 70 °C (a-b) com folha *in natura* liofilizada (c-d), assim como na superfície superior, não foi verificada uma diferença morfológica na estrutura dos tricomas peltados.

## 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

### 5.1 Conclusões

Para a caracterização da folha de oliveira *in natura*, com relação aos valores correspondentes aos constituintes da composição centesimal, os valores médios referentes aos percentuais de umidade, lipídios, cinzas, proteínas e carboidratos foram 51,65 %, 2,71 %, 3,06 %, 5,79 %, e 36,76 %, respectivamente. O conteúdo de compostos fenólicos totais e atividade antioxidante apresentaram valores médios de 22,77 mg EAG/g<sub>ss</sub> e 92,73 %, respectivamente. Enquanto que os parâmetros de cor  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  para a folha *in natura* apresentaram os valores médios de 18,95, -7,67 e 32,02, respectivamente.

As isotermas de dessecamento apresentaram um comportamento sigmoidal e o modelo de GAB foi o escolhido para representar o comportamento experimental em função do bom ajuste e das considerações físicas do modelo. Com relação às propriedades termodinâmicas relacionadas à dessecamento, foi verificada a diminuição tanto do calor isostérico de dessecamento quanto da entropia diferencial de dessecamento com o aumento do teor de umidade de equilíbrio da folha.

A partir da análise das curvas de secagem pôde-se verificar que as mesmas tiveram um comportamento típico, porém não foi verificado o período referente à taxa de secagem constante. A partir das curvas pôde-se verificar a influência do aumento da temperatura e da velocidade do ar sobre o aumento da taxa de secagem ocasionado pelo aumento da força motriz do processo de secagem. O ajuste dos dados experimentais de adimensional de umidade em função do tempo mostrou que os modelos de Henderson e Pabis e de Page apresentaram um melhor ajuste em comparação aos modelos da segunda lei de Fick e Lewis.

Na avaliação da influência das variáveis de secagem sobre as respostas, pôde-se verificar uma influência estatisticamente significativa tanto da temperatura quanto da velocidade do ar sobre a diminuição do tempo de secagem.

Com relação à avaliação do conteúdo de compostos fenólicos totais, foram verificadas perdas em todas as condições de secagem, sendo as maiores perdas verificadas na temperatura de 60 °C. Pôde-se verificar uma influência estatisticamente significativa da temperatura do ar de secagem sobre o percentual de perda do conteúdo de compostos fenólicos totais. Para a atividade antioxidante, também foram verificadas perdas em todas as condições de secagem,

porém não foi possível constatar um efeito significativo da variação dos níveis de temperatura e velocidade do ar sobre a resposta percentual de perda de atividade antioxidante.

A partir da variação dos parâmetros de cor após a secagem, foi observada a tendência de clareamento da folha, com diminuição da tonalidade verde e aumento da tonalidade amarela. As variações totais de cor obtidas em todos os ensaios indicaram que as mudanças de coloração apresentadas são perceptíveis visualmente. Com relação à influência das variáveis de secagem sobre os parâmetros de cor, a única influência significativa verificada foi a do aumento da temperatura do ar de secagem sobre a diminuição da tonalidade verde.

Através da otimização do processo, pode-se inferir que a secagem convectiva da folha de oliveira em leito fixo na temperatura do ar de 54,4 °C e velocidade do ar de 1,62 m/s são as condições que proporcionam um menor tempo de processo associado a uma menor perda das características originais da folha.

A análise morfológica possibilitou verificar um aumento da rugosidade da superfície da amostra, sendo mais acentuada para a maior temperatura.

A partir do estudo proposto foram encontrados resultados satisfatórios, pois foi possível descrever satisfatoriamente o processo de secagem de folhas de oliveira em leito fixo com fluxo paralelo de ar. Ao mesmo tempo pôde-se verificar de que maneira esse processo tão importante na indústria impacta sobre as propriedades da folha avaliadas, a partir dos intervalos de temperatura e velocidade do ar considerados.

## **5.2 Sugestões para trabalhos futuros**

Considerando os resultados apresentados no presente trabalho, pode-se sugerir como complementação do estudo:

- verificação da influência das variáveis relacionadas à extração, como tempo, tipo de solvente, temperatura, tamanho da partícula, velocidade de agitação, entre outras, sobre o rendimento do conteúdo de compostos fenólicos, bem como sobre a atividade antioxidante da folha de oliveira;

- realização de um planejamento experimental onde se considere o tempo de secagem como variável do processo, a fim de tentar evitar uma possível interferência do tempo sobre as demais variáveis do processo (temperatura e velocidade do ar);

- utilizar outras técnicas de secagem, como liofilização e fluidização, bem como outras faixas de temperatura para um melhor entendimento da influência da secagem sobre as alterações das propriedades estudadas no presente trabalho;

- investigar a influência da secagem sobre o rendimento de compostos fenólicos específicos, como a oleuropeína;

- estudo das condições ótimas obtidas no presente trabalho;

- estudo do encolhimento da folha de oliveira durante a secagem, além da descrição mais apurada do processo de secagem desta amostra através de ferramentas de simulação;

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABAZA, L. et al. Induction of growth inhibition and differentiation of human leukemia HL-60 cells by a tunisian gerboui olive leaf extract. **Bioscience, Biotechnology and Biochemistry**, v. 71, n. 5, p. 1306-1312, 2007.
- AFONSO, S. M. **Utilização de extratos de folhas de oliveira como agente antioxidante**. 90 f. Dissertação (Mestrado em Qualidade e Segurança Alimentar) – Escola Superior Agrária de Bragança, Bragança, 2014.
- AHMAD-QASEM, M. H. et al. Influence of freezing and dehydration of olive leaves (var. *Serrana*) on extract composition and antioxidant potential. **Food Research International**, v. 50, p. 189–196, 2013.
- AKPINAR, E. K. Mathematical modelling of thin layer drying process under open sun of some aromatic plants. **Journal of Food Engineering**, v. 77, n. 4, p. 864–870, 2006.
- ALCAIDE, E. M.; NEFZAOU, A. recycling of olive oil by-products: possibilities of utilization in animal nutrition. **International Biodeterioration and Biodegradation**, p. 227-235, 1996.
- ANTUNES, B. F. et al. Atividade antioxidante de folhas de oliveira (*Olea europaea* L.) da região da campanha do Rio Grande do Sul. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 25, Gramado/RS, 2016, **Anais...Gramado: Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 2016.
- ARIM, A. L. **Análise da secagem de sementes de mamão formosa (*Carica papaya* L.) utilizadas na adsorção do corante vermelho do congo**. 77 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Pampa, Alegrete, 2014.
- ASSOCIATION OF OFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS - AOAC, **Official methods of analysis**. 15. Ed. Washington D.C.: AOAC, 1990.
- ASSOCIATION OF OFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS - AOAC, **Official methods of analysis**. 16 Ed. Washington D.C.: AOAC, 1995.
- ARANTES, R. **Avaliação da ação do pó da folha de oliveira (D-lenolato) em indicadores fisiológicos do murganho**. 74 f. Dissertação (Mestrado em Biologia Clínica Laboratorial) – Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real, 2008.

ASSIS, A. L. A. **Secagem, embalagem e armazenamento de folhas de pitangueira**. 74 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

ASSOCIAÇÃO RIO-GRANDENSE DE OLIVICULTORES (ARGOS) Ijuí, 2015.  
Disponível em: <<http://www.argos.org.br>>. Acesso em: 10 de agosto de 2015.

BAHLOUL, N.; BOUDHRIOUA, N.; KECHAOU, N. Moisture desorption-adsorption isotherms and isosteric heats of sorption of Tunisian olive leaves (*Olea europaea* L.). **Industrial Crops and Products**, v. 28, n. 2, p. 162-176, 2008.

BALASUBRAMANIAN, S. et al. Validation of drying models and rehydration characteristics of betel (*Piper betel* L.) leaves. **Journal Food Science Technology**, v. 48, p. 685 - 691, 2011.

BAO, J. et al. Computational study of bindings of olive leaf extract (OLE) to HIV-1 fusion protein gp41. **FEBS Letters**, v. 581, n. 14, p. 2737-2742, 2007.

BARCELOS, M. F. P.; PEREIRA, M. C. A.; OLIVEIRA, A. F. Aspectos nutricionais do azeite de oliva e sua influência na dieta humana. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 27, n. 231, p. 98-104, 2006.

BELITZ, H. D.; GROSCH, W. **Food chemistry**. New York: Springer Verlag, 2004.

BENAVENTE-GARCIA, O. et al. Antioxidant activity of phenolics extracted from *Olea europaea* L. leaves. **Food Chemistry**, v. 68, p. 457-462, 2000.

BOSKOU, D. **Olive oil: chemistry and technology**. 2 Ed. Champaign: AOCS Press, 2006.

BOUDHRIOUA, N. et al. Comparison on the total phenol contents and the color of fresh and infrared dried olive leaves. **Industrial Crops and Products**, v. 29, p. 412-419, 2009.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **Lebensmittel-Wissenschaft Technologie**, London, v. 28, p. 25-30, 1995.

BRUNAUER, S. et al. On a theory of the Van der Waals adsorption of gases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 62, p. 1723-1732, 1940.

CABRAL-MALHEIROS, G. et al. O tempo e o tipo de embalagem sobre a erva-mate tipo chimarrão durante armazenagem em condições ambientais. **Ciência Rural**, v. 40, p. 654-660, 2010.

CARDOSO, L. G. V. et al. Características físico-químicas e perfil de ácidos graxos de azeites obtidos de diferentes variedades de oliveiras introduzidas no sul de Minas Gerais – Brasil. **Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 127-136, 2010.

CAVALHEIRO, C. V. **Extração de compostos fenólicos assistida por ultrassom e determinação de ácidos graxos e minerais em folha de olea europaea L.** 92 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Alimentos) – Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul, Santa Maria, 2013.

CAVALHEIRO, C. V. et al. Composição química de folhas de oliveira (*Olea europaea* L.) da região de Caçapava do Sul, RS. **Ciência Rural**, v. 44, p.1874-1879, 2014.

CAVALHEIRO, C. V. et al. Olive leaves offer more than phenolic compounds: fatty acids and mineral composition of varieties from southern Brazil. **Industrial Crops and Products**, v. 71, p.122-127, 2015.

CHIRIFE, J.; IGLESIAS, H. A. Equations for fitting water sorption isotherms of foods: part I. a review. **Journal of Food Technology**, v. 13, p. 159-174, 1978.

CHUTINTRASRI, B.; NOOMHORM, A. Thermal inactivation of polyphenoloxidase in pineapple puree. **Food Science and Technology**, v. 39, p. 492-495, 2005.

CLEMENTE, G.; MULET, A.; GARCI, J. V. Water sorption isotherms for lemon peel at different temperatures and isosteric heats. **Food Science and Technology**, v. 41, p. 18-25, 2008.

CORRÊA, M. J. P.; RODRIGUEZ-GARCÍA, M. I.; ARNAL, A. O. Caracterización histoquímica de la etapa del desarrollo del fruto (*Olea europea* L.). **Acta Botânica Brasilica**, v. 16, n. 1, p. 77-82, 2002.

COULSON, J. M.; RICHARDSON, J. F. **Chemical engineering: particle technology and separation processes.** 5 Ed. London: Butterworth Heinemann, 2002.

CRANK, J. **The mathematics of diffusion.** 2 ed. Clarendon Press-Oxford: University Press, 1975.

DELGADO-PERTÍÑEZ, M. et al. Effect of different drying systems for the conservation of olive leaves on their nutritive value for ruminants. **Annales de Zootechnie**, v. 47, p. 141-150, 1998.

DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous optimization of several response variables. **Journal of Quality Technology**, v. 12, p. 214-219, 1980.

EIM, V. S. et al. Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of carrot. **International Journal of Food Engineering**, v. 7, p. 1-14, 2011.

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

ERBAY, Z.; ICIER, F. 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.

ERBAY, Z.; ICIER, F. Thin-Layer drying behaviors of olive leaves (*olea europea* L.). **Journal of Food Process Engineering**, v. 3, p. 287-308, 2010b.

FARIAS, M. R. Avaliação da qualidade de matérias primas vegetais. apud SIMÕES, C. M. O. et al. **Farmacognosia: da planta ao medicamento**. 5. ed. Porto Alegre/Florianópolis: Editora UFRGS/ Editora UFSC, 2004.

FERREIRA, M. et al. Os compostos fenólicos como possíveis marcadores da autenticidade de produtos de origem vegetal. **Ciencia y Tecnologia Alimentaria**, v. 1, p. 56-63, 1997

FOURATI, H.; COSSENTINI, M.; KARRA, B. Classification of olive trees according to fruit and oil characterization. **Acta Horticulturae**. v. 586, p.141-145, 2002.

FOUST, A. S. et al. **Princípios das Operações Unitárias**. Rio de Janeiro: LTC, 1982.

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

FURMANIAK, S. et al. Heterogeneous Do – Do model of water adsorption on carbons. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 290, p. 1-13, 2005.

FURMANIAK, S. et al. Applicability of the generalised D'Arcy and Watt model to description of water sorption on pineapple and other foodstuffs. **Journal of Food Engineering**, v. 79, n. 2, p. 718-723, 2007.

FURMANIAK, S. et al. Searching the most optimal model of water sorption on foodstuffs in the whole range of relative humidity. **Food Research International**, v. 42, n. 8, p. 1203-1214, 2009.

GABAS, A. L. et al. Effect of maltodextrin and arabic gum in water vapor sorption thermodynamic properties of vacuum dried pineapple pulp powder. **Journal of Food Engineering**, v. 82, n. 2, p. 246-252, 2007.

GALANAKIS, C. M.; TOMBERG, E.; GEKAS, V. Recovery and preservation of phenols from olive waste in ethanolic extracts. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 85, p. 1148-1155, 2010.

GEANKOPLIS, C. J. **Procesos de transporte y operaciones unitarias**. 3 Ed. México: CECSA, 1998.

GOMES, P. M. A.; FIGUEIRÊDO, R. M. F.; QUEIROZ, A. J. M. Caracterização e isotermas de adsorção de umidade da polpa de acerola em pó. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 4, n. 2, p. 157-165, 2002.

GOMES, R. P. **A olivicultura no Brasil**. 2 ed. São Paulo: Nobel, 1979.

GONÇALVES, R. A. C. **Incorporação de folha de oliveira na dieta de suínos em crescimento**: efeito nas performances, digestibilidade, parâmetros sanguíneos e características da carne. 53 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Zootécnica) - Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real, 2009.

GONÇALEZ, J.C. et al. Colorimetria quantitativa: uma técnica objetiva de determinar a cor da madeira. **Brasil Florestal**, n. 72, p. 47-58, 2001.

GREEN, D. W.; PERRY, R. H. **Perry's chemical engineers' handbook**. 8 ed. McGraw-Hill, 2008.

HALLIWELL, B.; GUTTERIDGE, J. M.; CROSS, C. E. Free radicals, antioxidants and human disease: where are we now. **Journal of Laboratory and Clinical Medicine**, v. 119, p. 598-620, 1992.

HALOUI, E. et al. Pharmacological activities and chemical composition of the *Olea europaea* L. leaf essential oils from Tunisia. **Journal of Food, Agriculture and Environment**, v. 8, p. 204-208, 2010.

HASSIMOTTO, N. M. A.; GENOVESE, M. I.; LAJOLO, F. M. Antioxidant activity of dietary fruits, vegetables, and commercial frozen fruit pulps. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, p. 2928-2935, 2005.

HASSINI, L. et al. Desorption isotherms and thermodynamic properties of prickly pear seeds. **Industrial Crops and Products**, v. 67, p. 457-465, 2015.

HERAS, R. M. et al. Moisture sorption isotherms and isosteric heat of sorption of dry persimmon leaves. **Food Bioscience**, v. 7, p. 88-94, 2014.

HUANG, D.; OU, B.; PRIOR, R. L. The chemistry behind antioxidant capacity assays. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, p. 1841-1856, 2005.

INTERNATIONAL OLIVE COUNCIL. (IOC) Madrid, 2016. Disponível em: <<http://www.internationaloliveoil.org>>. Acesso em: 29 de julho de 2016.

JOHNSON, P. N. T.; BRENNAN, J. G. Moisture sorption isotherm characteristics of plantain (Musa, AAB). **Journal of Food Engineering**, v. 44, n. 2, p. 79-84, 2000.

KAMRAN, M. et al. Drying at high temperature for a short time maximizes the recovery of olive leaf biophenols. **Industrial Crops and Products**, v. 78, p. 29-38, 2015.

KAYA, S.; KAHYAOGU, T.; Moisture sorption and thermodynamic properties of safflower petals and tarragon. **Journal of Food Engineering**, v. 78, p. 413-421, 2007.

KESSLER, H. G., 1981 apud: MUJUMDAR, A. S. **Handbook of industrial drying**. 3 Ed. New York: CRC Press., 2006.

KOMAKI E. et al. Identification of anti- $\alpha$ -amylase components from olive leaf extracts. **Food Science and Technology Research**, v. 9, p. 35-39, 2003.

KONICA MINOLTA. Konica Minolta Sensing. **Precise color communication: color control from perception to instrumentation**. Japão, 2007.

KOUDOUNAS, K. et al. Transcriptional profiling unravels potential metabolic activities of the olive leaf non-glandular trichome. **Frontiers in Plant Science.**, v. 6, 2015.

KUMAR, A. J. et al. Effect of temperature on moisture desorption isotherms of kheer. **Food Science and Technology Research.**, v. 38, p. 303-310, 2005.

LABUZA, T. P. Sorption phenomena in foods. **Food Technology.** v. 22, p. 263-272, 1968.

LABUZA, T. P. The effect of water activity on reaction kinetics of food deterioration. **Food Technology**, v. 34, n. 4, p. 36–41,59, 1980.

LEE-HUANG, S. et al. Discovery of small-molecule HIV-1 fusion and integrase inhibitors oleuropein and hydroxytyrosol: part I. integrase inhibition. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 354, n. 4, p.872-878, 2007.

LEWIS, W. K. The rate of drying of solid materials. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 13, n. 5, p. 427-432, 1921.

LOUMOU, A.; GIOURGA, C. Olive groves: the life and identity of the Mediterranean. **Agriculture and Human Values.** v. 20, n. 1, p. 87-95, 2003.

MACHADO, L. M. M.; NASCIMENTO, R.; ROSA, G. S. Impacto do processo de secagem no conteúdo de compostos bioativos presentes nas folhas de oliveira (*Olea europaea*). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 10, Vassouras, 2013, **Anais...**Vassouras: Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2013.

MACHADO, L. M. M.; NASCIMENTO, R.; ROSA, G. S. Impacto do processo de secagem no conteúdo de compostos bioativos presentes nas folhas de oliveira (*Olea Europaea*) In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 20, Florianópolis, 2014. **Anais...**Florianópolis: Associação Brasileira de Engenharia Química, 2014. v. 1.

MADAMBA, P. S.; DRISCOLL, R. H.; BUCKLE, K. A. Enthalpy-entropy compensation models for sorption and browning of garlic. **Journal of Food Engineering**, v. 28, n. 1, p. 109-119, 1996.

MAISUTHISAKUL, P.; SUTTAJIT, M.; PONGSAWATMANIT, R. Assessment of phenolic content and free radical-scavenging capacity of some Thai indigenous plants. **Food Chemistry**, London, v. 100, p. 1409-1418, 2007.

MALHEIRO, R. et al. Physico-chemical characteristics of olive leaves and fruits and their relation with *Bactrocera oleae* (Rossi) cultivar oviposition preference. **Scientia Horticulturae**, v. 194, p. 208-214, 2015.

MALIK, N. S. A.; BRADFORD, J. M. Recovery and stability of oleuropein and other phenolic compounds during extraction and processing of olive (*Olea europaea* L.) leaves. **Journal of Food, Agriculture and Environment**, v. 6, n. 2, p. 8-13, 2008.

MARINOS-KOURIS, D.; MAROULIS, Z. B. apud MUJUMDAR, A. S. **Handbook of Industrial drying**. 3 Ed. New York: CRC Press., 2006.

MARKIN, D.; DUEK, L.; BERDICEVSKY, I. In vitro antimicrobial activity of olive leaves. **Mycoses**, v. 46, n. 3-4, p.132-136, 2003.

MARTINAZZO, A. P. et al. Modelagem matemática e parâmetros qualitativos da secagem de folhas de capim-limão [*Cymbopogon citratus* (DC.) Stapf]. **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, Viçosa, v. 12, n. 4, p. 488-498, 2010.

MARTINEZ-VALVERDE, I.; PERIAGO, M. J.; ROS, G. Significado nutricional de los compuestos fenólicos de la dieta. **Archivos Latinos Americano de Nutrition**, v. 50, n. 1, p. 5-18, 2000.

MARTÍN-GARCIA, A. I.; MOLINA-ALCAIDE, E. Effect of different drying procedures on the nutritive value of olive (*Olea europaea* var. *europaea*) leaves for ruminants. **Animal Feed Science and Technology**, v. 142, n. 3, p. 317-329, 2007.

MAY, B. K.; PERRÉ, P. The importance of considering exchange surface area reduction to exhibit a constant drying flux period in foodstuffs. **Journal of Food Engineering**, v. 54, n. 4, p. 271-282, 2002.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit operations of chemical engineering**, 4 Ed. Madrid: McGraw-Hill, 1991.

MCMINN, W. A. M.; AL-MUHTASEB, A. H.; MAGEE, T. R. A. Enthalpy-entropy compensation in sorption phenomena of starch materials. **Food Research International**, v. 38, n. 5, p. 505-510, 2005.

MEIRINHOS, J. et al. Analysis and quantification of flavonoidic compounds from portuguese olive (*Olea europaea* L.) leaf cultivars. **Natural Product Research**, v. 19, n. 2, p. 189-195, 2005.

MELLO, L. D.; PINHEIRO, M. F. Aspectos físico-químicos de azeites de oliva e de folhas de oliveira provenientes de cultivares do RS, Brasil. **Alimentos e Nutrição**, v. 23, n. 4, p. 537-548, 2012.

MELO, C. M. T.; FARIA, J. V. Composição centesimal, compostos fenólicos e atividade antioxidante em partes comestíveis não convencionais de seis olerícolas, **Bioscience Journal**, v. 30, n. 1, p. 93-100, 2014.

MICOL, V. et al. The olive leaf extract exhibits antiviral activity against viral haemorrhagic septicaemia rhabdovirus (VHSV). **Antiviral Research**, v. 66, n. 2-3, p. 129-136, 2005.

MOLINA-ALCAIDE, E.; YANEZ-RUIZ, D. R. Potential use of olive by-products in ruminant feeding: a review. **Animal Feed Science Technology**, v. 147, n. 1-3, p. 247-264, 2008.

MUJUMDAR, A. S. **Handbook of industrial drying**. 3 Ed. New York: CRC Press., 2006.

MULET, A.; GARCÍA-PASCUAI, P.; SANJUÁN, N; García-Reverter, J. Equilibrium isotherms and isosteric heats of morel (*Morchella esculenta*). **Journal of Food Engineering**, v. 53, n. 1, p. 75-81, 2002.

MUSTAFA, A.; TURNER, C. Pressurized liquid extraction as a green approach in food and herbal plants extraction: a review. **Analytica Chimica Acta**, v. 703, n. 1, p. 8-18, 2011.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2 Ed. Campinas: Editora Unicamp, 2001.

NICOLI, M. C.; ANESE, M.; PARPINEL, M. Influence of processing on the antioxidant properties of fruit and vegetables. **Food Science and Technology**, v.10, n. 3, p. 94-100, 1999.

NOURHÈNE, B.; MOHAMMED, K.; NABIL, K. Experimental and mathematical investigations of convective solar drying of four varieties of olive leaves. **Food and Bioproducts Processing**, v. 86, n. 3, p.176-184, 2008.

NOURHÈNE, B. et al. Sorptions isotherms and isosteric heats of sorption of olive leaves (*Chemlali* variety): Experimental and mathematical investigations. **Food and Bioproducts Processing**, v. 86, n. 3, p. 167-175, 2008.

OLIVEIRA, A. F.; ANTUNES, L. E.; SCHUCH, M. W. Caracterização morfológica de cultivares de oliveira em coleção e considerações sobre o seu cultivo no Brasil. **Informe Agropecuário**, v. 27, n. 231, p. 55-62, 2010.

OLIVEIRA, E. G. et al. Moisture sorption characteristics of microalgae *Spirulina platensis*. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 1, p. 189-197, 2009.

OLIVEIRA, R. A.; OLIVEIRA, W. P. D.; PARK, K. J. Determinação da difusividade efetiva de raiz de chicória. **Engenharia Agrícola Jaboticabal**, v. 26, n. 1, p.181-189, 2006.

OZDEMIR, M.; DEVRES, Y.O. The thin layer drying characteristics of hazelnuts during roasting. **Journal of Food Engineering**, v. 42, n. 4, p. 225-233, 1999.

PACETTA, F. C.; **Oliveira: a árvore da vida**. Mogi Guaçu: Vida e Consciência Editora, 2007.

PACETTA, F. C.; **Estudo de diferentes metodologias para a obtenção de extratos de folhas de oliveira (*Olea europaea*) contendo oleuropeína**. 82 f. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia de Alimentos) – Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2013.

PAGE, G. E. **Factor influencing the maximum rates of air drying, shelled corn in thin layers**. Thesis (MSc) - Purdue University, Indiana, 1949.

PARK, K. J. et al. **Conceitos de processo e equipamentos de secagem**. Campinas, 2007.

PARK, K. J. B. et al. Secagem: fundamentos e equações. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 16, n. 1, p. 93-127, 2014.

PARTI, M. Selection of mathematical models for drying grain in thin-layers. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v. 54, n. 4, p. 339-352, 1993.

PRASAD, K. et al. Identification of phenolic compounds and appraisal of antioxidant and antityrosinase activities from litchi (*Litchi sinensis* Sonn.) seeds. **Food Chemistry**, v. 116, n. 1, p. 1–7. 2009.

PELEG, M. Assessment of a semi-empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms. **Journal of Food Process Engineering**. v. 16, n. 1, p. 21–37, 1993.

PEREIRA, A. P. et al. Phenolic compounds and antimicrobial activity of olive (*Olea Europaea* L. Cv. Cobrançosa) leaves. **Molecules**, v.12, n. 5, p.1153-1162, 2007.

PIETTA, P. G. Flavonoids as antioxidants. **Journal of Natural Products**, v. 63, n. 7, p.1035-1042, 2000.

PIMPÃO, R. C. S. **Compostos fenólicos e sua actividade antioxidante em espécies de juniperus**: análise da produção sazonal e sob condições de stresse. 55 f. Dissertação (Mestrado em Biologia Celular e Biotecnologia) -Universidade de Lisboa, Lisboa, 2009.

PORPINO, K. K. P. **Biossorção de ferro (ii) por casca de caranguejo *Ucides cordatus***. 89 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

QUEIROZ, C.; LOPES, M. L. M.; FIALHO, E.; VALENTE-MESQUITA, V. L.; Polyphenol oxidase: characteristics and mechanisms of browning control. **Food Reviews International** v. 24, n. 4, p. 361–375, 2008.

RANALLI, A. et al. Factors affecting the contents of iridoid oleuropein in olive leaves (*Olea europaea* L.). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 2, p. 434-440, 2006.

ROMERO, L. R. Olive farming in the age of science and innovation. **Olivae**, v. 72, p. 42-51, 1998.

RYAN, D.; ROBARDS, K.; LAVÉE, S. Phenolic compounds in olives: critical review. **Analyst**, v. 123, p. 31–44, 1999.

RYAN, D. et al.. Biotransformations of phenolic compounds in *Olea europaea* L. **Scientia Horticulturae**, v. 92, p. 147–176, 2002.

RZACA, M.; WITROWA-RAJCHERT, D. Colour changes of infrared dried apple slices. **Postepy Techniki Przetwórstwa Spozywczego**, v. 1, p. 16– 19 2008.

SAHIM, S.; SAMLI, R. Optimization of olive leaf extract obtained by ultrasound-assisted extraction with response surface methodology, **Ultrasonics Sonochemistry**. v. 20, n. 1, p. 595-602, 2013.

SAMUELSSON, G. 1951 apud BENAVENTE-GARCÍA, O. et al. Antioxidant activity of phenolics extracted from *Olea europaea* L. leaves. **Food Chemistry**, v. 68, n. 4, p. 457-462, 2000.

- SASAKI, Y. et al. The comet assay with 8 mouse organs: results with 39 currently used food additives. **Mutation Research: Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, v. 519, n. 1-2, p. 103-119, 2002.
- SATO, H. et al. Anti-hyperglycemic activity of a TGR5 agonist isolated from *Olea europaea*. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 362, n. 4, p. 793-798, 2007.
- SCHNEIDER, L. S. et al. A randomized, double-blind, placebo-controlled trial of two doses of Ginkgo biloba extract in dementia of the Alzheimer's type. **Current Alzheimer Research**, v. 2, n. 5, p. 541-51, 2005.
- SCHWANKE, R. O. **Determinação da difusividade de hidrocarbonetos aromáticos em zeólitas Y e por métodos cromatográficos**. 95 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.
- SECRETARIA DA AGRICULTURA, PECUÁRIA e IRRIGAÇÃO (SEAPI/RS). Porto Alegre, 2015. Disponível em: <<http://www.agricultura.rs.gov.br/>>. Acesso em: 10 de agosto de 2015.
- SHAHIDI, F.; NACZK, M. **Phenolics in food and nutraceuticals**. CRC Press, 2004.
- SIES, H.; STAHL, W. Vitamins E and C, b-carotene, and other carotenoids as antioxidants. **American Journal of Clinical Nutrition**, v. 62, n. 6, p. 1315-1321, 1995.
- SILVA, J. M. et al. Métodos de determinação de clorofila em alface e cebolinha minimamente processadas. **Revista Iberoamericana de Tecnologia Postcosecha**, v. 8, n. 2, p. 53-59, 2007.
- SILVA, M. G. **Secagem de folhas de guaco (*Mikania laevigata* Schultze Bip. ex Baker) com adição de etanol: efeito sobre o teor de cumarina**. 83 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.
- SILVA, S. et al. Phenolic compounds and antioxidant activity of *Olea europaea* L. fruits and leaves. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 12, n. 5, p. 385-396, 2006.
- SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. **American Journal of Enology and Viticulture**, v. 16, n. 3, p. 144-158, 1965.

SLEDZ, M. et al. Selected chemical and physico-chemical properties of microwave-convective dried herbs. **Food and Bioproducts Processing**, v. 91, n. 4, p. 421-428, 2013.

SOLER-RIVAS, C.; EPSIN, J. C.; WICHERS, H. J. Oleuropein and related compounds. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 80, p. 1013–1023, 2000.

SONI, M. G. et al. Safety assessment of aqueous olive pulp extract as an antioxidant or antimicrobial agent in foods. **Food and Chemical Toxicology**, v. 44, n. 7, p. 903-1172, 2006.

TALHAOUI, N. et al. Phenolic compounds in olive leaves: analytical determination, biotic and abiotic influence, and health benefits. **Food Research International**. v. 77, n. 2, p. 92-108, 2015.

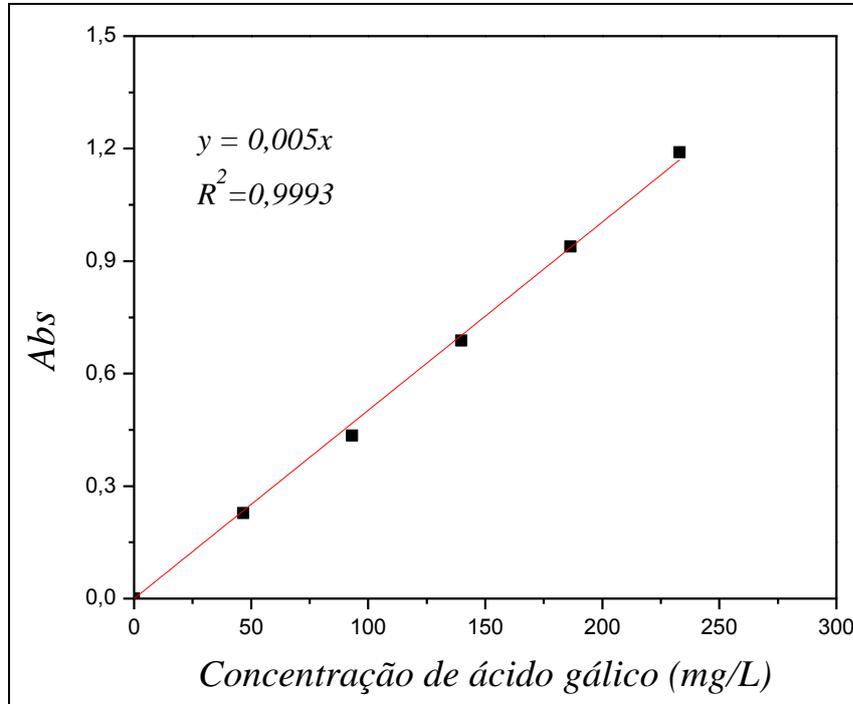
VALKO, M. et al. Role of oxygen radicals in DNA damage and cancer incidence. **Molecular and Cellular Biochemistry**, v. 266, n. 1, p.37-56, 2004.

VAN SUMERE, C. apud HARBONE, J. **Methods in plant biochemistry**. London: Academic Press., 1999.

WANG, N.; BRENNAN J. G. A mathematical model of simultaneous heat and mass transfer during drying of potato. **Journal of Food Engineering**, v. 24, n. 1, p. 47-60, 1995.

XIE, P. et al. Phenolic compositions, and antioxidant performance of olive leaf and fruit (*Olea europaea* L. ) extracts and their structure–activity relationships. **Journal of Functional Foods**, v. 16, p. 460-471, 2015.

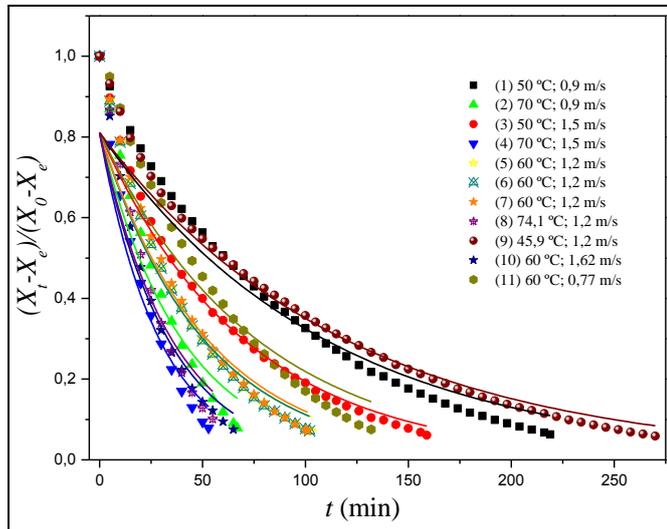
ZUQUE, A. L. F. et al. Avaliação das atividades antioxidante, antimicrobiana e citotóxica de *Couepia grandiflora* Benth. (Chrysobalanaceae). **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v.14, n. 2, p. 129-136, 2004.

**APÊNDICE A** – Curva padrão para o ácido gálico.

Fonte: Autor, 2017.

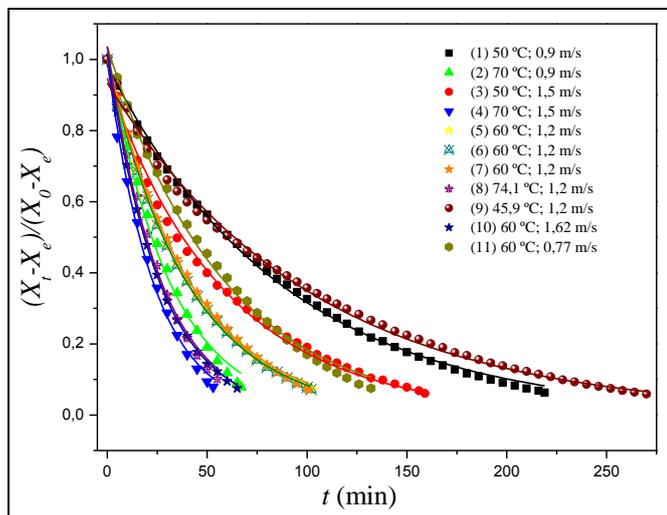
**APÊNDICE B** – Curvas dos ajustes dos modelos de secagem aos dados experimentais de adimensional de umidade livre em função do tempo.

Modelo da segunda lei de Fick.



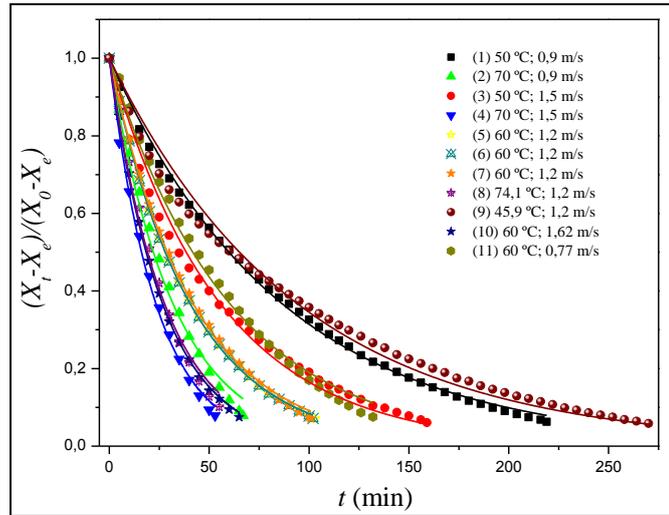
Fonte: Autor, 2017.

Modelo de Henderson e Pabis.



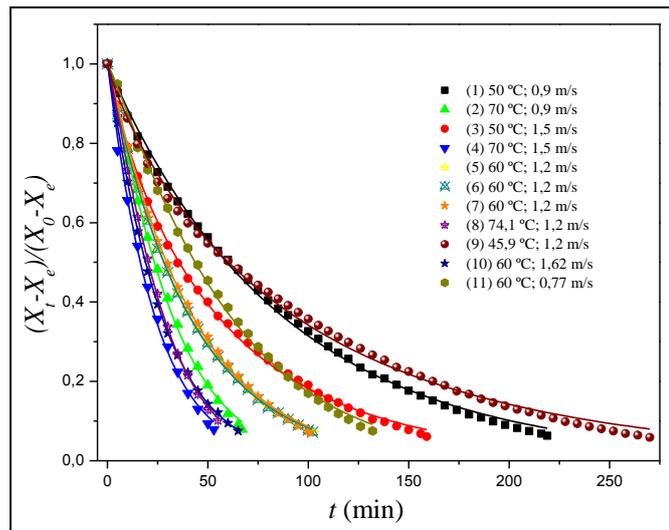
Fonte: Autor, 2017.

## Modelo de Lewis



Fonte: Autor, 2017.

## Modelo de Page.



Fonte: Autor, 2017.