

FLÁVIO THIHARA RODRIGUES

**DIAGRAMAS EXPERIMENTAIS DE TEMPERATURA DE EBULIÇÃO E ENTALPIA
DE SOLUÇÕES DE EXTRATO SOLÚVEL DE ERVA-MATE PARA MODELAGEM
E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS POR
EVAPORAÇÃO**

CURITIBA

2010

FLÁVIO THIHARA RODRIGUES

**DIAGRAMAS EXPERIMENTAIS DE TEMPERATURA DE EBULIÇÃO E ENTALPIA
DE SOLUÇÕES DE EXTRATO SOLÚVEL DE ERVA-MATE PARA MODELAGEM
E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS POR
EVAPORAÇÃO**

Dissertação apresentada como requisito parcial
à obtenção do grau de Mestre. Programa de
Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos –
PPGTA – Setor de Tecnologia, Universidade
Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Everton Fernando Zanoelo

CURITIBA

2010

FLÁVIO THIHARA RODRIGUES

DIAGRAMAS EXPERIMENTAIS DE TEMPERATURA DE EBULIÇÃO E ENTALPIA DE SOLUÇÕES DE EXTRATO SOLÚVEL DE ERVA-MATE PARA MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS POR EVAPORAÇÃO

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão formada pelos professores:


Orientador: Prof. Dr. ÉVERTON FERNANDO ZANOELO
Setor de Tecnologia, UFPR


Prof. Dr. EMERSON MARTIM
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, PUCPR


Prof. Dr. MARCOS LÚCIO CORAZZA
Setor de Tecnologia, UFPR

Curitiba, 26 de março de 2010.

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Everton Fernando Zanoelo, pela excelente orientação, competência, pela dedicação e por todo ensinamento transmitido.

Ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos (PPGTA) da UFPR pela oportunidade de qualificação profissional.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) da UFPR por disponibilizar a infra-estrutura do Laboratório de Pesquisa Experimental I para realização desta pesquisa.

A LEÃO JUNIOR S.A. pela doação do extrato solúvel em pó de erva-mate.

Ao programa REUNI pelo apoio financeiro.

Ao Dr. Marcos Rogério Mafra pelo empréstimo do sensor de temperatura tipo termistor e ao Dr. Lúcio Cardozo Filho que concedeu a bomba de vácuo (QUIMIS, modelo Q355B) e o transdutor de pressão para a realização desta investigação.

Ao Dr. Marcos Lúcio Corazza pelo auxílio na montagem do aparato experimental.

A todos meus familiares, principalmente meus pais, Audenil Rodrigues Peres e Maruta Thihara Rodrigues pelo apoio incondicional em todos os momentos da minha vida. A minha irmã, Priscila Thihara Rodrigues pela paciência, incentivo e amizade.

Aos meus amigos, Alessandro dos Santos, Gláucia Alves, Jeferson Moreto, Kely Lima, Laisa Beatriz Pereira, Marcos Vinícius Arelhano, Rafael de Freitas e Thiago Borges de Carvalho.

À Gabrieli Alves de Oliveira, pela amizade fraternal, pura e verdadeira, por suas respostas sinceras, curtas e claras, por me ensinar muito com seu pequeno grande coração.

Aos colegas e amigos, Bogdan Demczuk, Cristina Benincá, Diana Regazzi Zuim, Diego Fávero, Fabiane Hamerski, Marlene Bampi, Mariane Ayumi Shirai, Milene Bicudo; Silvana Licodiedoff, Suellen Jensen, Vitor da Silva e demais colegas do PPGTA.

A todos que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, expresso minha sincera gratidão.

Agradeço a Deus, acima de tudo, por ter conseguido concluir mais esta etapa em minha vida.

RESUMO

A concentração de infusões de erva-mate em evaporadores de simples ou múltiplos estágios é uma operação que reduz o custo de obtenção de extratos solúveis deste produto em secadores por atomização. Entretanto, o dimensionamento, modelagem matemática e simulação computacional deste processo de evaporação demandam o conhecimento de propriedades termodinâmicas. Neste contexto, o objetivo da presente investigação é a determinação experimental da temperatura de ebulição, calor específico e densidade de soluções de erva-mate. Os ensaios para estimativa das temperaturas de ebulição foram realizados em uma unidade experimental composta de um recipiente esférico de vidro, utilizado para a alimentação da solução a ser investigada, uma manta de aquecimento e um condensador. O sistema foi conectado a uma bomba de vácuo e operado a baixas pressões (abaixo da pressão atmosférica). As temperaturas de ambas as fases foram monitoradas com um sensor do tipo termistor com incerteza de $\pm 0,1$ °C. A hipótese de equilíbrio líquido-vapor ao interno do recipiente foi validada através da comparação entre dados da literatura e resultados de ensaios preliminares a pressão atmosférica com solventes puros (água, acetona e álcool) e soluções de sacarose. Um conjunto de aproximadamente 40 experimentos foi realizado para verificar o efeito da pressão e da concentração sobre a elevação do ponto de ebulição (EPE) de soluções preparadas com extratos solúveis de erva-mate. Em particular, variações de pressão na faixa de 180 a 686 mmHg e de fração mássica de sólidos de 0,0 a 0,5 foram adotadas, o que gerou resultados de temperatura de ebulição destas soluções da ordem de 64°C a aproximadamente 101°C, com EPE máximo de 4°C. Dois modelos empíricos e um termodinâmico, previamente reportados na literatura, foram utilizados e reproduziram corretamente a temperaturas de ebulição das soluções de extrato de erva investigadas. A aplicação da equação de Clausius-Clapeyron revelou um peso molecular médio do soluto igual a aproximadamente 138 g mol⁻¹. Resultados experimentais de calor específico e densidade de soluções de extrato solúvel de erva-mate em diferentes concentrações também foram obtidos envolvendo o método das misturas e picnométrico, respectivamente. Um programa computacional foi proposto para simulação da concentração das soluções de erva-mate por evaporação

em batelada, cuja validação foi confirmada por comparação com resultados de fração mássica de sólidos e solvente, massa total e temperatura de ebulição gerados em ensaios experimentais realizados em diferentes pressões (484 e 686 mmHg). O modelo matemático implementado no código de cálculo é representado por um balanço de massa global, um balanço de massa para o solvente e um balanço de energia em um evaporador de simples efeito.

ABSTRACT

The use of single or multiple-effect evaporators to concentrate infusions of mate leaves is a saving energy and economical preliminary procedure to obtain solid soluble extracts in spray dryers. However, modeling and design calculations, as well computational simulation of evaporation require the knowledge of thermodynamic properties. In this framework, the main aim of the current investigation is experimentally to determine the boiling point, specific heat and apparent density of extracts of mate solution. The experiments to define the boiling point were carried out in an experimental apparatus that involves a spherical vessel made of glass, where the aqueous solutions was fed, a heater device and a laboratory condenser. The entire system was operated under negative pressure with a centrifugal vacuum pump. A thermistor with uncertainty measurement of $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ was always applied to monitor the temperature of both the phases present in the evaporator. The hypothesis of vapor-liquid equilibrium was validated by a comparison between results available in the literature and obtained in preliminary experiments under atmospheric pressure involving pure solvents (water, acetone and alcohol) and sucrose solutions. A set of approximately 40 experiments were performed to identify the influence of pressure and solid mass fraction on boiling point elevation (BPE) of solutions of soluble extracts of mate. In particular, pressure was changed from 180 to 686 mmHg and mass fractions varied in the range of 0.0 to 0.5. At these operating conditions the boiling point were in the magnitude of 64 to 101 $^{\circ}\text{C}$, what represents a maximum BPE close to 4 $^{\circ}\text{C}$. These experimental data were correctly reproduced based on two empirical and one thermodynamic model early reported in the literature. The tuned parameter of the Clausis-Clapeyron equation revealed a molar mass of solute equal to 138 g mol $^{-1}$. Experimental results of specific heat and apparent density of the investigated solutions of mate extract at different concentrations were also measured in a calorimeter (method of mixtures) and a pycnometer, respectively. A computational FORTRAN program was suggested to simulate the concentration of aqueous solutions of soluble extracts of mate in batch evaporators. Experimental data of solid and water mass fraction, total mass and temperature at two different absolute pressures (484 and 686 mmHg) were used to check the reliability of calculated results.

The mathematical model used in the numerical code is a system of ordinary differential equations that involves an energy equation, a water and a global mass balance.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Produção brasileira de erva-mate <i>in natura</i> (IBGE, 2002, 2004-2008) e cancheada (SIDRA, 2010). Barras de erros unidas por linhas representam a quantidade estimada de erva-mate <i>in natura</i> com umidade de aproximadamente 50% (base úmida) em função da produção de erva-cancheada.....	04
Figura 2.2 – Produção brasileira e argentina de erva-mate <i>in natura</i> e cancheada em 2005 e 2006.....	05
Figura 2.3 – Fluxograma simplificado de manufatura da erva-mate para obtenção de matéria desidratada.....	08
Figura 2.4 – Linhas de Dühring para soluções de hidróxido de sódio.....	14
Figura 2.5 – Elevação do ponto de ebulição de extratos de café em diferentes frações mássicas de sólidos (TELIS-ROMERO <i>et al.</i> , 2002).....	16
Figura 3.1 – Diagrama esquemático do aparelho utilizado para medida do ponto de ebulição.....	19
Figura 3.2 – Representação esquemática de um evaporador de simples efeito.....	26
Figura 3.3 – Elemento infenitesimal de área de uma calota esférica.....	28
Figura 4.1 – Curva de calibração do termistor.....	31
Figura 4.2 – Comparação entre temperaturas de ebulição experimentais e calculadas pela equação de Antoine de solventes puros.....	32

Figura 4.3 – Temperatura de ebulição de soluções de sacarose obtidas experimentalmente, reportadas na literatura e corrigidas com as Equações (4.3) e (4.4).....	33
Figura 4.4 – Efeito da pressão sobre a temperatura de ebulição da água pura.....	34
Figura 4.5 – Comparação entre valores experimentais e calculados (curvas: Equação 2.1 com α_1 e α_2 variando exponencialmente com X) de temperatura de ebulição de soluções de extrato de erva-mate em diferentes concentrações de sólidos e nas pressões de 686, 636 e 560 mmHg.....	36
Figura 4.6 – Comparação entre valores experimentais e calculados (curvas: Equação 2.1 com α_1 e α_2 variando exponencialmente com X) de temperatura de ebulição de soluções de extrato de erva-mate em diferentes concentrações de sólidos e nas pressões de 485, 332 e 180 mmHg.....	36
Figura 4.7 – Comparação entre valores experimentais e calculados (curvas: Equação 2.2) de temperatura de ebulição de soluções de extrato solúvel de erva-mate em diferentes concentrações de sólidos nas pressões absolutas de 686, 636 e 560 mmHg.....	38
Figura 4.8 – Comparação entre valores experimentais e calculados (curvas: Equação 2.2) de temperatura de ebulição de soluções de extrato solúvel de erva-mate em diferentes concentrações de sólidos nas pressões absolutas de 485, 332 e 180 mmHg.....	39
Figura 4.9 – Comparação entre valores experimentais e calculados (curvas: Equação 2.3 com $PM_B=138,44 \text{ g mol}^{-1}$) de temperatura de ebulição de soluções de extrato	

solúvel de erva-mate em diferentes concentrações de sólidos nas pressões absolutas de 686, 636 e 560 mmHg.....	40
Figura 4.10 – Comparação entre valores experimentais e calculados (curvas: Equação 2.3 com $PM_B=138,44 \text{ g mol}^{-1}$) de temperatura de ebulição de soluções de extrato solúvel de erva-mate em diferentes concentrações de sólidos nas pressões absolutas de 485, 332 e 180 mmHg.....	41
Figura 4.11 – Efeito da umidade em base seca (Y_A) sobre o calor específico de soluções de extrato solúvel de erva-mate.....	42
Figura 4.12 – Diagrama de entalpia das soluções de extrato solúvel de erva-mate em diferentes frações mássicas de sólidos solúveis e temperaturas.....	43
Figura 4.13 – Efeito da umidade em base seca (Y_A) sobre a densidade aparente de soluções de extrato solúvel de erva-mate.....	44
Figura 4.14 – Relação entre a área de transferência de calor e volume de solução no evaporador dado pela Equação (4.11).....	46
Figura 4.15 – Variação da fração mássica de sólidos em função do tempo de ensaio em um evaporador batelada esférico operando a 686 mmHg.....	49
Figura 4.16 – Variação da fração mássica de água em função do tempo de ensaio em um evaporador batelada esférico operando a 686 mmHg.....	49
Figura 4.17 – Variação da massa de solução em função do tempo de ensaio em um evaporador batelada esférico operando a 686 mmHg.....	50

Figura 4.18 – Variação da temperatura da solução em função do tempo de ensaio em um evaporador batelada esférico operando a 686 mmHg.....	50
Figura 4.19 – Variação da pressão no evaporador a vácuo ao longo do ensaio.....	51
Figura 4.20 – Variação da fração mássica de sólidos em função do tempo de ensaio em um evaporador batelada esférico operando entre 475 e 492 mmHg.....	51
Figura 4.21 – Variação da fração mássica de água em função do tempo de ensaio em um evaporador batelada esférico operando entre 475 e 492 mmHg.....	52
Figura 4.22 – Variação da massa de solução em função do tempo de ensaio em um evaporador batelada esférico operando entre 475 e 492 mmHg.....	52
Figura 4.23 – Variação da temperatura da solução em função do tempo de ensaio em um evaporador batelada esférico operando entre 475 e 492 mmHg.....	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Condições de operação de dois experimentos de concentração de soluções de extratos solúveis em pó de erva-mate em um evaporador batelada de bancada.....	47
---	----

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIações

- A – Área de troca térmica (m^2);
- α_1 – Parâmetro da Equação (2.1) definido pela Equação (4.5);
- α_2 – Parâmetro da Equação (2.1) definido pela Equação (4.6);
- β – Razão da solução de extrato de erva-mate recirculado;
- $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ e β_4 – Coeficientes empíricos da Equação (2.2);
- C_c – Constante do calorímetro ($J\ ^\circ C^{-1}$);
- C_{p_a} – Calor específico da água ($J\ kg^{-1}\ ^\circ C^{-1}$);
- C_{p_s} – Calor específico do extrato solúvel de erva-mate ($J\ kg^{-1}\ ^\circ C^{-1}$);
- EPE – Elevação do Ponto de Ebulição;
- F – Vazão mássica de solução concentrada na saída do evaporador ($kg\ s^{-1}$);
- F_β – Vazão mássica de reciclo da solução concentrada ($kg\ s^{-1}$);
- F_i – Vazão de solução na entrada do condensador ($kg\ s^{-1}$);
- F_v – Vazão de evaporado do sistema ($kg\ s^{-1}$);
- h – Altura (m);
- H – Entalpia ($kJ\ kg^{-1}$);
- H_i – Entalpia na solução na entrada do condensador ($kJ\ kg^{-1}$);
- H_v – Entalpia da solução evaporado do sistema ($kJ\ kg^{-1}$);
- ΔH_v – Entalpia de vaporização da água ($kJ\ kg^{-1}$);
- M – Massa de água (kg);
- M^0 – Massa inicial (kg);
- M_a – Massa da água a temperatura ambiente (kg);
- M_{aq} – Massa da água aquecida (kg);
- M_p – Massa do picnômetro seco (kg);
- M_s – Massa de chá mate solúvel (kg);
- M_t – Massa total do picnômetro (kg);
- m_v – Massa de solvente evaporada (kg);
- P – Pressão absoluta (mmHg);
- PM_A – Peso molecular do solvente ($g\ mol^{-1}$);

PM_B – Peso molecular do soluto (g mol^{-1});
 \overline{PQ} – Segmento de reta definida na Equação (3.16) e representado na Figura (3.3a);
 ρ_A – Densidade da água (kg m^{-3});
 ρ_E – Densidade do extrato seco (kg m^{-3});
 ρ_s – Densidade extrato solúvel de erva-mate seco (kg m^{-3});
 r – Raio (m)
 R – Constante universal dos gases ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$);
 \overline{QR} – Segmento de reta definida na Equação (3.16) e representado na Figura (3.3a);
 s – Variável definida pela Equação (3.17);
 t – Tempo de aquecimento (s);
 T – Temperatura ($^{\circ}\text{C}$);
 T_A – Temperatura de ebulição da água pura ($^{\circ}\text{C}$);
 T_{af} – Temperatura da água fria ($^{\circ}\text{C}$);
 T_{am} – Temperatura ambiente ($^{\circ}\text{C}$);
 T_{aq} – Temperatura da água aquecida ($^{\circ}\text{C}$);
 T_e – Temperatura de equilíbrio ($^{\circ}\text{C}$);
 T_S – Temperatura de ebulição da solução ($^{\circ}\text{C}$);
 T_t – Temperatura do termistor ($^{\circ}\text{C}$);
 T_{∞} – Temperatura da manta ($^{\circ}\text{C}$);
 T_0 – Temperatura inicial do produto ($^{\circ}\text{C}$);
 V_p – Volume interno do picnômetro (m^3);
 U – Coeficiente global de transferência de calor ($\text{kJ s}^{-1} \text{m}^{-2} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$);
 X – Fração mássica sólidos solúveis;
 X_A – Fração mássica de água;
 X_0^A – Fração mássica de água inicial;
 χ_1, χ_2 e χ_3 – Constantes da equação de Antoine definidas pela Equação (3,1);
 Y_A – Umidade em base seca;
 z – Variável definida pela equação (3.18) e representada na figura (3.3b) (m).

SUMÁRIO

RESUMO.....	iv
ABSTRACT	vi
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xiii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 ERVA-MATE	3
2.1.1 Importância Sócio-Econômica.....	3
2.1.2 Processamento da Erva-Mate.....	7
2.2 PRODUTO ALIMENTÍCIO SOLÚVEL EM PÓ E GRANULADO	10
2.2.1 Tecnologia Convencional de Produção.....	11
2.3 EVAPORAÇÃO.....	12
2.3.1 Elevação do Ponto de Ebulição (EPE).....	13
3. MATERIAIS E MÉTODOS	18
3.1 EXPERIMENTOS.....	18
3.1.1 Calibração do Termistor, Montagem e Validação do Ebuliômetro	18
3.1.2 Temperatura de Ebulição de Soluções de Extrato Solúvel de Erva-Mate.....	21
3.1.3 Calor Específico e Densidade de Soluções de Extrato Solúvel de Erva-Mate	21
3.1.4 Ensaios de Evaporação para Concentração de Soluções de Extrato Solúvel de Erva-Mate.....	23
3.2 MODELAGEM MATEMÁTICA	25
3.2.1 Concentração de Extrato Solúvel em Evaporador.....	25
3.2.2 Equações para cálculo da área de transferência de calor e volume do evaporador em Função do Nível de Solução no Evaporador.....	27
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	30
4.1 CALIBRAÇÃO DO TERMISTOR E VALIDAÇÃO DO PROCEDIMENTO DE DETERMINAÇÃO DE TEMPERATURAS DE EBULIÇÃO	30

4.2 TEMPERATURA DE EBULIÇÃO DE SOLUÇÕES DE EXTRATO SOLÚVEL DE ERVA-MATE	35
4.3 CALOR ESPECÍFICO (ENTALPIA) E DENSIDADE DE SOLUÇÕES DE EXTRATO SOLÚVEL DE ERVA-MATE.....	41
4.4 ENSAIOS DE EVAPORAÇÃO PARA CONCENTRAÇÃO DE SOLUÇÕES DE EXTRATO SOLÚVEL DE ERVA-MATE.....	45
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	54
REFERÊNCIAS.....	56

1. INTRODUÇÃO

O cultivo e beneficiamento de erva-mate são atividades econômicas relevantes na Argentina, Brasil e Paraguai, onde concentra-se a produção mundial deste agroproduto (EIBL *et al.*, 2000; HECK e DE MEJIA, 2007). Embora certas compilações de dados tenham apontado um crescimento da produção mundial de erva-mate entre 1990 e 2000 (BENINCÁ *et al.*, 2009), números mais recentes, referentes unicamente ao Brasil, têm revelado que em 2004 (IBGE, 2004) houve um decréscimo da produção nacional correspondente a 50% do valor registrado em 1998 (SBS, 2007). Os indicadores nacionais mais recentes reportam uma produção constante de erva-mate *in natura* de aproximadamente 435.000 toneladas por ano (IBGE, 2004, 2006, 2008), evidenciando uma tendência de estagnação da atividade. De fato, a capacitação do setor para conquista de mercados externos e o desenvolvimento de produtos derivados com valor agregado, condições importantes para o crescimento da indústria ervateira (CARDOZO-JÚNIOR *et al.*, 2007; ZANOELO *et al.*, 2003), foram aspectos explorados de maneira marginal e são provavelmente as principais causas do atual cenário da cadeia de produção de erva-mate.

A extração de compostos por infusão de folhas e ramos de erva-mate é um procedimento elementar para obtenção de derivados com valor comercial superior quando comparado ao da erva-mate desidratada. Estes produtos geralmente encontram aplicação na formulação de fármacos ou são direcionados para a indústria alimentícia (SBS, 2007; ZANOELO e BENINCÁ, 2009; BENINCÁ *et al.*, 2009). O extrato em pó solúvel de erva-mate é um símbolo desta tendência, visto que pode ser obtido com tecnologia amplamente reportada na literatura internacional para produtos similares (PÍSECKÝ, 2005), encontra grande aceitação comercial no segmento reservado ao preparo de bebidas instantâneas.

O processo industrial de obtenção de material em pó ou grânulos solúveis envolve essencialmente uma etapa de evaporação e uma de secagem por atomização. No dimensionamento de evaporadores são requeridas propriedades termodinâmicas da solução a ser concentrada. Neste sentido, o principal objetivo da presente investigação

é a determinação da temperatura de ebulição (ou elevação do ponto de ebulição devido a presença de sólidos solúveis), da densidade aparente e do calor específico de soluções aquosas de extrato de erva-mate. Modelos matemáticos baseados nos resultados experimentais foram propostos para cálculo destas propriedades e inseridos em um código computacional para simulação do processo de concentração das soluções de extrato de erva-mate por evaporação.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será inicialmente apresentada uma breve descrição sobre as características da erva-mate, importância sócio-econômica e processamento. Definições de produto alimentício solúvel em pó e granulado, alimentos instantâneos e operações envolvidas na manufatura destes produtos serão abordados. De forma análoga, a operação de evaporação em esquemas de simples e múltiplos efeitos será enfocado, porém de maneira a evidenciar a importância dos dados investigados para dimensionamento de evaporadores. Aspectos como definição da elevação do ponto de ebulição, variáveis que afetam esta propriedade, esquemas gráficos (diagrama de Dühring) e modelos (empíricos e termodinâmicos) para representação da EPE disponíveis na literatura serão reportados.

2.1 ERVA-MATE

A erva-mate (*Ilex paraguariensis* Saint Hilaire) pertence à família Aquifoliaceae, a qual possui cerca de 600 espécies, sendo a maioria do gênero *Ilex*. Trata-se de uma espécie arbórea de clima temperado ou subtropical, com porte semelhante a laranjeira. As folhas são do tipo sucoriáceo até coriáceo (CARVALHO, 2003). Nativa da América do Sul (SANSBERRO *et al.*, 2000), é uma planta particularmente comum no Brasil, Argentina e Paraguai (Da CROCE, 2002), onde concentra-se o cultivo comercial e o beneficiamento.

2.1.1 Importância Sócio-Econômica

A cultura de erva-mate representa o sistema agrícola mais antigo do sul do Brasil e desempenha um importante papel sócio-econômico e ambiental (EMBRAPA, 2005). Sua exploração comercial foi facilitada e difundida por ser uma espécie pouco afetada por oscilações do clima, comparando-se com os cultivos agrícolas em geral (VIDOR *et al.*, 2002).

No Brasil, o cultivo de erva-mate abrange cerca de 180.000 propriedades agrícolas dos estados do Paraná (principal produtor, PASINATO, 2003), Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Mato Grosso do Sul, gerando mais de 710 mil empregos diretos e renda da ordem de R\$ 175 milhões anuais (EMBRAPA, 2005).

A Figura 2.1 apresenta a produção nacional de erva-mate *in natura* (IBGE, 2002, 2004-2008) e cancheada (SIDRA, 2010). A erva peneirada e desidratada com umidade de aproximadamente 5% (base úmida) (ZANOELO *et al.*, 2008) passa a denominar-se cancheada (MALHEIROS, 2007).

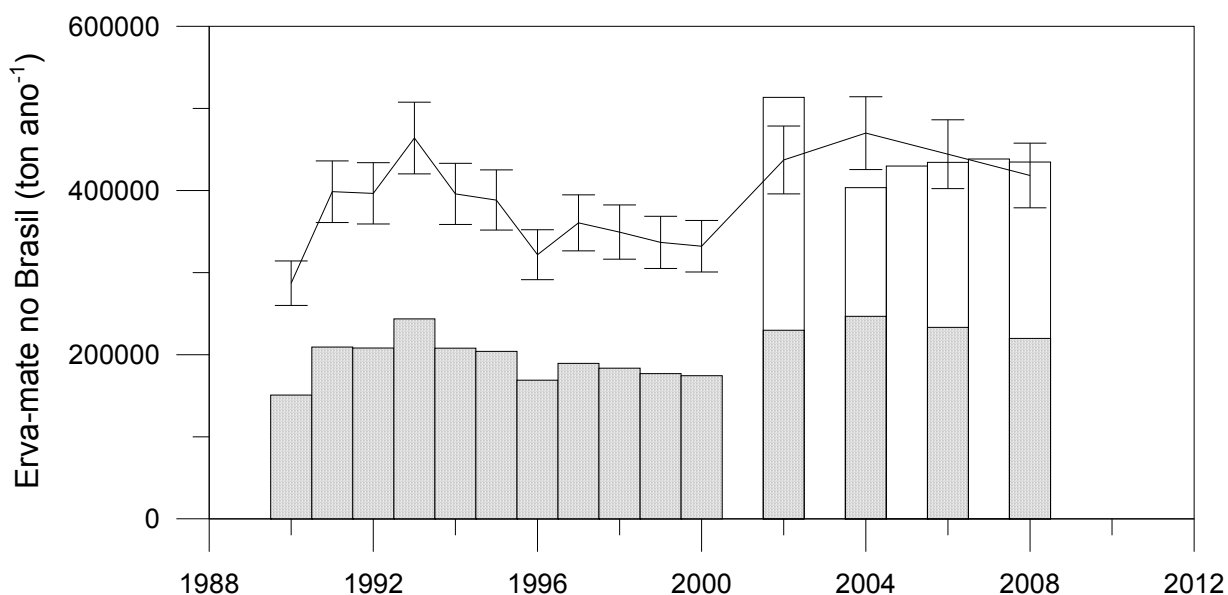


Figura 2.1 – Produção brasileira de erva-mate *in natura* (barras brancas) (IBGE, 2002, 2004-2008) e cancheada (barras escuras) (SIDRA, 2010). Barras de erros unidas por linhas representam a quantidade estimada de erva-mate *in natura* com umidade de aproximadamente 50% (base úmida) em função da produção de erva-mate cancheada.

Apesar dos dados evidenciados acima, existem algumas divergências na literatura em relação à quantidade anual produzida no Brasil. De acordo com LOURENÇO *et al.* (2000) e SEAB (1997) a produção seria de 210 a aproximadamente 270 mil toneladas de produto desidratado, respectivamente. Embora estes números estejam na mesma ordem de grandeza dos indicados na Figura 2.1, existem relatos de

produções muito superiores, como apontadas por NEUMANN (1999) e SBS (2007), segundo os quais a produção anual de erva *in natura* teria alcançado a cifra de 675.000 e 650.000 ton em 1998, respectivamente. Valores desta magnitude referentes ao mesmo ano também são indicadas por ZANOELO *et al.* (2010), porém os autores equivocadamente mencionam que se trataria de produção de erva desidratada.

Na Argentina, maior produtor de erva-mate, a produção anual deste produto desidratado é estimada em 280.000 ton (HECK e DE MEJIA, 2007). Estes números são suportados por estatísticas realizadas pelo Instituto Nacional de Erva-Mate (INYM), segundo o qual a produção em 2005 e 2006 seria de aproximadamente 239.000 e 225.000 ton, respectivamente. Nos mesmo anos a produção de erva *in natura* teria alcançado o montante de 739.000 e 685.000 ton. A Figura 2.2 apresenta uma comparação entre as produções brasileira e argentina de erva-mate nos anos de 2005 e 2006.

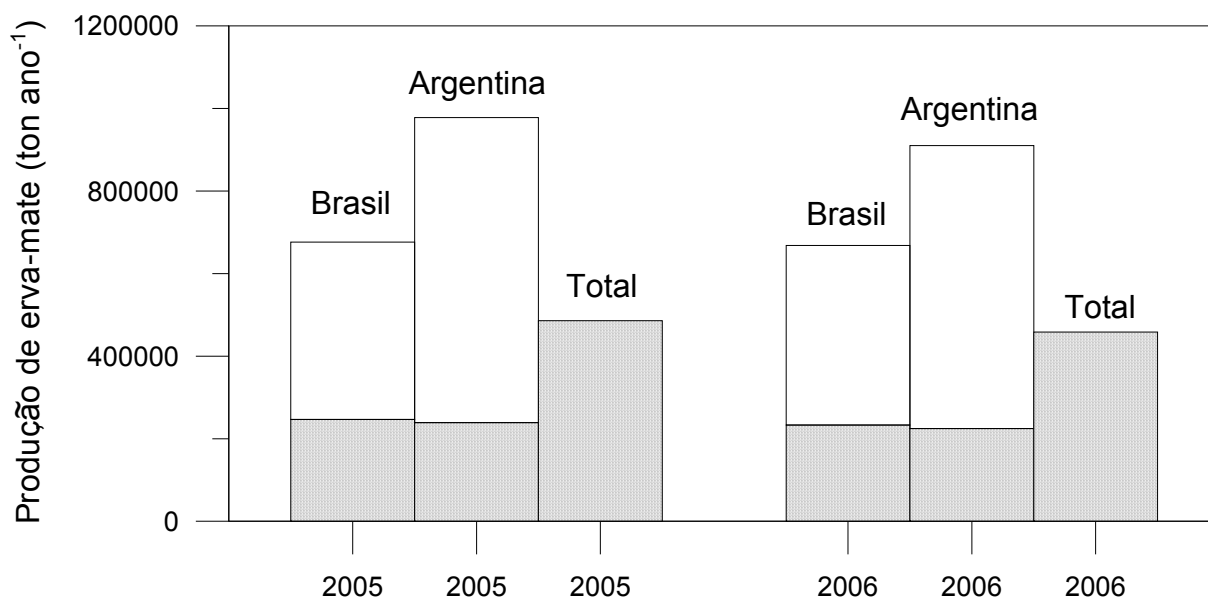


Figura 2.2 – Produção brasileira e argentina de erva-mate *in natura* (barras brancas) e cancheada (barras escuras) em 2005 e 2006.

O primeiro aspecto importante revelado na Figura 2.2 é que a produção brasileira de erva-mate cancheada superou a Argentina nos anos de 2005 e 2006. Entretanto, a

produção de erva *in natura* na Argentina foi muito superior a brasileira. De fato, esta estranha evidência é atribuída a uma razão excessivamente reduzida entre a quantidade de erva-mate *in natura* e a desidratada encontrada no produto brasileiro. A quantidade normal de água no produto proveniente da lavoura ($60 \pm 5\%$, b.u.) e desidratado ($\approx 5\%$, b.u.) (ZANOELO *et al.*, 2008) deveria resultar em uma razão entre produção de erva *in natura* e cancheada mais próxima da reportada para o produto argentino. Dentre as possíveis causas desta discrepância, pode-se citar: i) equívoco nos dados de produção brasileira de erva-mate *in natura* disponíveis na literatura; ii) umidade do produto *in natura* no Brasil (da ordem de 50%) menor do que na Argentina; iii) umidade da erva cancheada no Brasil maior do que o produto análogo argentino.

A Figura 2.2 ainda corrobora os dados de produção mundial de erva-mate reportados por HECK e DE MEJIA (2007), segundo os quais seria de aproximadamente 500 mil toneladas anuais de folhas desidratadas. Deve-se ressaltar que juntos Brasil e Argentina são responsáveis por quase a totalidade da produção, sendo o Paraguai responsável por apenas 6% da produção mundial (HECK e DE MEJIA, 2007).

Particularmente no caso do Brasil, do total de erva-mate produzida, aproximadamente 80% são consumidas no território brasileiro (SEAB, 2000). Apesar desta concentração do produto no mercado interno, a comercialização da erva-mate e derivados tem aumentado entre os países integrantes do Mercosul, particularmente envolvendo Uruguai e Chile, constituindo uma excelente opção para pequenos e médios proprietários rurais (PENTEADO *et al.*, 2000). O mate também é comercializado e explorado em outras partes do mundo, principalmente nos Estados Unidos, Oriente Médio (CARDOZO JUNIOR, *et al.*, 2007) e na Europa, onde a Alemanha é o parceiro comercial de maior expressão (PEREZ, 2007).

Embora os extratos de erva-mate contenham vários compostos que conferem aroma e principalmente biotivos, como as saponinas, metilxantinas (cafeína e teobromina), e flavonóides (quercetina, rutina e ácidos clorogênicos) (MAZZAFERA, 1997; BASTOS *et al.*, 2006), com vasto potencial de exploração comercial, a erva-mate brasileira destina-se majoritariamente ao consumo na forma de bebidas obtidas por infusão (ESMELINDRO *et al.*, 2002; BASTOS *et al.*, 2007). Dentre as formas

alternativas ao emprego convencional, destaca-se a utilização da erva-mate para produção de fármacos, cosméticos, confeitos e corantes (MAZUCHOWSKI e RÜCKER; 1993).

Cabe ainda ressaltar que embora existam evidências da exploração da erva-mate na forma de extrato em pó solúvel para preparação de bebidas e essências (BASTOS *et al.*, 2007), ou concentrados para outras finalidades mais rentáveis, os valores referentes a produção de erva-mate nos principais países produtores (ver Figuras 2.1 e 2.2) indicam uma estagnação do setor que em grande parte é atribuída a carência de desenvolvimento de produtos de valor agregado destinados aos mercados externos capitalizados.

2.1.2 Processamento da Erva-Mate

A erva-mate *in natura* constituída por folhas, ramos inteiros e galhos da planta (RAMALHO *et al.*, 2010) é submetida a várias operações industriais (MALHEIROS, 2007, LÓPEZ *et al.*, 2006), as quais são descritas simplificadaamente na Figura 2.3. O fluxograma em questão representa o processo de manufatura para preparação de erva-mate desidratada, a qual constitui a matéria-prima base para a obtenção de infusões que posteriormente podem ser tratadas com o objetivo de produção de extrato solúvel em pó de erva-mate, foco da presente investigação.

Na Figura 2.3 os estágios que envolvem modificações de composição, diâmetro, forma e características sensoriais da erva-mate *in natura* são considerados os de maior importância. O conjunto destas operações unitárias de transferência de calor e massa (desativação enzimática e secagem), separação e moagem define o ciclo principal de processamento. Por esta razão estes estágios serão explorados em maior detalhe quando confrontados com etapas preliminares e posteriores de processamento, as quais são reportadas de modo informativo na Figura 2.3.

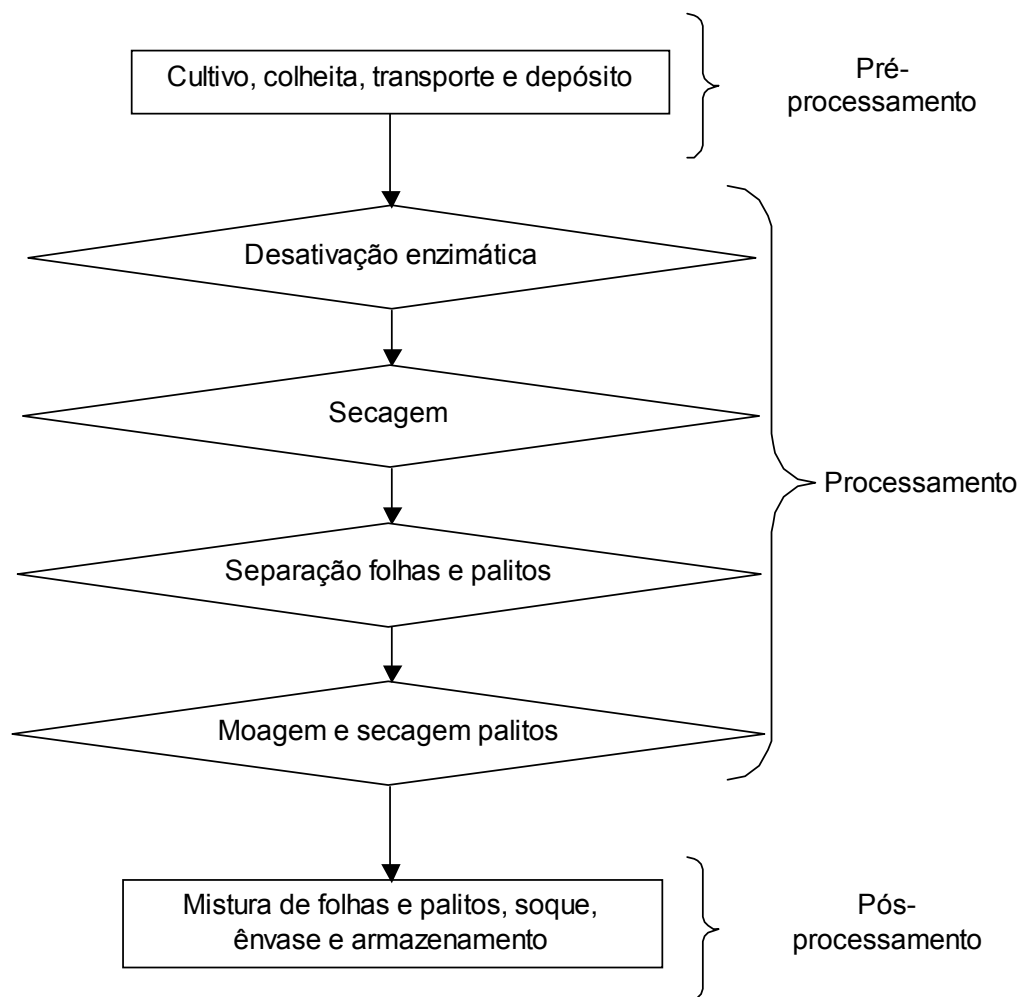


Figura 2.3 – Fluxograma simplificado de manufatura da erva-mate para obtenção de matéria desidratada.

A desativação enzimática é um processo simultâneo de secagem e tratamento térmico que visa a remoção de umidade superficial e inativação das enzimas peroxidases e polifenoloxidase, respectivamente. As enzimas citadas, naturalmente encontradas na erva-mate *in natura*, quando não tem sua atividade enzimática reduzida causam escurecimento das folhas e alteram o sabor das bebidas obtidos com o produto desidratado, normalmente conferindo amargor (SANTOS, 2009). O processo tradicional de desativação enzimática, conhecido como sapeco no meio industrial consiste no contato rápido entre folhas/ramos e uma chama decorrente da queima de madeira. Esta

operação ocorre em cilindro metálico, giratório e inclinado. Um apanhado atualizado das dimensões características do equipamento, tempo de residência, temperatura dos gases de combustão e umidade na entrada e saída do dispositivo em plantas industriais de desativação enzimática de diferentes fontes é disponível em ABITANTE (2007), ZANOELO *et al.* (2008), BENINCÁ (2009) e SANTOS (2009).

A operação de secagem, a qual é submetida a matéria proveniente do sapecador, é formalmente definida como a separação da água das folhas e ramos da erva-mate por aplicação de calor, com conseqüente transferência de água e substâncias voláteis para uma fase vapor (PASSANT *et al.*, 1993; JAIRAJ *et al.*, 2009). O tratamento térmico tem como objetivo reduzir a umidade a valores da ordem de 5% (base úmida) (ZANOELO *et al.*, 2008), o que favorece a extração de compostos solúveis da matriz sólida e reduz a possibilidade de deterioração microbiológica (PARK *et al.*, 2001), assim como degradação enzimática dos constituintes nutricionais e químicos da erva-mate (MAZUCHOWSKI *et al.*, 2000). Além disso, de forma indireta a secagem provoca diminuição substancial de peso e volume, minimizando os custos com embalagem, armazenagem e transporte (MUJUMDAR, 1995).

A operação convencional de secagem de erva-mate envolve a alimentação de folhas e ramos em secadores rotatórios e de esteira, onde é insuflado ar quente ou mais arcaicamente gases de combustão. Nestes equipamentos o controle de umidade é feito de forma empírica (ZANOELO *et al.*, 2008) até que as folhas apresentem aspecto retorcido e quebradiço. Novamente, as dissertações de ABITANTE (2007), BENINCÁ (2009) e SANTOS (2009) reportam de modo minucioso as condições de operação tipicamente encontradas em indústrias ervateiras de pequeno e médio porte. A modelagem, simulação e otimização da secagem de erva-mate validados por dados experimentais (ZANOELO *et al.*, 2007; ZANOELO, 2007, PERALTA e SCHMALKO, 2007), obtenção de propriedades relevantes para investigação detalhada do fenômeno de secagem (SCHMALKO *et al.*, 1997; ZANOELO, 2005; ZANOELO *et al.*, 2010), bem como propostas alternativas de processamento são reportados na literatura (ZANOELO *et al.*, 2006; ZANOELO *et al.*, 2008).

As etapas finais do ciclo de processamento descrito na Figura 2.3 são a separação de folhas e palitos e moagem. Uma etapa ulterior de secagem é requerida para os palitos devido a umidade maior dos mesmos, provocada pela dificuldade de remoção de água por difusão no período de queda de velocidade de secagem.

Pelas razões já mencionadas, os estágios de pós-processamento não serão discutidos em detalhe. Entretanto devido a frequência com que o termo cancheamento é empregado no meio industrial, convém uma explicação sobre o mesmo. Na verdade, a expressão designa a operação de trituração ou fragmentação da erva após o processo de secagem. A erva peneirada submetida a esta transformação passa a denominar-se cancheada, constituindo-se desta maneira a matéria-prima a preparação de produtos comerciais (MALHEIROS, 2007), como por exemplo a obtenção de extrato solúvel em pó de erva-mate.

2.2 PRODUTO ALIMENTÍCIO SOLÚVEL EM PÓ E GRANULADO

A produção de alimentos solúveis em pó e em grânulos deve-se principalmente à sua versatilidade no manuseio, armazenamento, estabilidade química e microbiológica. Exemplos desta classe de alimentos são representados pelo chá mate solúvel, sopas desidratadas, ovo em pó, leite em pó (integral e desnatado), achocolatados a base de cacau, café em pó solúvel, malte, suplementos protéicos, pré-misturas para panificação, leveduras, enzimas, sucos desidratados e aromas (TEUNOU *et al.*, 1999; VEGA *et al.*, 2005).

A qualidade dos alimentos em pó é uma função da aplicação reservada aos mesmos e principalmente de suas propriedades físicas. Em especial, a umidade, porosidade, solubilidade, dispersibilidade, distribuição de tamanhos das partículas, densidade aparente e real são de grande importância para a qualidade de alimentos instantâneos (TEUNOU *et al.*, 1999; STRAATSMA *et al.*, 1999)

O termo instantâneo tem sido empregado para descrever os alimentos em pó que são facilmente miscíveis em água fria. A redução da quantidade de partículas finas, com formação de grânulos de 150 e 200 μm , é que causa maior efeito na solubilidade

(PEÑA, 2003). A instantaneidade de um produto em pó quando despejado sobre a superfície de um líquido é caracterizada por quatro distintas propriedades (SCHUBERT, 1993; PEÑA, 2003): i) molhabilidade, que consiste na penetração do líquido para o interior da estrutura do pó devido à capilaridade; ii) imersibilidade, que é a imersão das partículas ou de porções do pó no líquido; iii) dispersibilidade, que é o espalhamento do pó no líquido; iv) solubilidade, que é a dissolução das partículas pelo líquido. As propriedades associadas a essas quatro etapas, as quais controlam a reconstituição ou rehidratação do pó, são denominadas de instantaneidade do produto. A distinção dos fenômenos associados a estas propriedades não acontece de forma evidente devido ao fato de ocorrerem simultaneamente.

2.2.1 Tecnologia Convencional de Produção

O café solúvel é formalmente definido como o produto resultante da desidratação do extrato aquoso obtido exclusivamente do café torrado, utilizando água como único agente extrator (BRASIL, 1999). O chá instantâneo ou solúvel é por sua vez caracterizado como o produto desidratado obtido a partir de infusões envolvendo uma ou mais partes de espécie vegetal inteira, fragmentada ou moída, com ou sem fermentação, tostada ou não (AQUARONE *et al.*, 2001). No caso do chá, com o propósito de conferir características sensoriais diferentes a bebida e a fim de propiciar uma maior variedade de produtos ao consumidor, a adição de aromas e especiarias é permitida.

O propósito da comparação entre as definições destes produtos é evidenciar que independente da matriz vegetal que origina a matéria em pó solúvel, o processamento do café (MOREIRA *et al.*, 2000) e chá mate envolve essencialmente as operações de extração, concentração por evaporação e secagem por atomização (pulverização) ou liofilização. De fato, exceto pela etapa de extração todos os alimentos em pó solúveis demandam a aplicação de um estágio de evaporação e secagem (ex., PÍSECKÝ, 1995). A primeira operação normalmente é realizada a vácuo e tem por objetivo a obtenção de um líquido viscoso com alta concentração de sólidos. Este extrato

concentrado é transportado por uma bomba de alta pressão diretamente na entrada de aspersores ou atomizadores, os quais regulam os diâmetros das gotículas produzidas, variável esta que influencia significativamente a taxa de secagem (STRUMILLO e KUDRA, 1986). O líquido pulverizado é alimentado em câmaras de secagem, onde entra em contato com ar a alta temperatura (BUFFO *et al.*, 2002), normalmente em fluxo contra-corrente, perde umidade rapidamente transformando-se em pó (RÉ, 1998; VEGA e ROOS, 2006) que pode ser removido da base da câmara por raspadores mecânicos ou retido no topo por intermédio de ciclones. Os secadores por atomização (spray dryers) são indicados para secagem de líquidos com sólidos solúveis particularmente termolábeis, situação bem representada pelo extrato líquido de erva-mate.

2.3 EVAPORAÇÃO

A evaporação é operação unitária que consiste na eliminação da água de um determinado produto por vaporização ou ebulição (IBARZ e CÁNOVAS, 2003). Um dos objetivos primários dessa operação é concentrar os alimentos líquidos por ebulição, aumentando a concentração dos sólidos totais para reduzir a atividade de água, contribuindo para a sua conservação, diminuir o volume do produto e evitar a perda de nutrientes (GAVA, 2007). Essa remoção no volume resulta em maior eficiência no transporte e armazenamento do produto final (HEDMAN e SING, 1981). O equipamento utilizado para realizar a eliminação da água é o evaporador.

O evaporador é um trocador de calor projetado para fornecer a um fluido o seu calor latente de vaporização (FOUST *et al.*, 1982) e desta forma concentrar a solução pela fervura do solvente (BLACKADDER e NEDDERMAN, 2004). Quando é usado um único evaporador para concentrar um determinado produto, o vapor do líquido evaporado é condensado e descartado, este método é chamado de evaporação de efeito simples (McCABE *et al.*, 2005). A evaporação de efeito simples é um processo ineficiente visto que o vapor perdido tem grande teor de energia. Em contra partida, na evaporação de múltiplos efeitos, onde ocorre evaporação em série envolvendo dois ou

mais evaporadores, faz-se uso desta energia (BLACKADDER e NEDDERMAN, 2004). A economia de vapor gasto por unidade de massa de água evaporada do produto é a grande vantagem desta conjugação, pois o vapor gerado no primeiro evaporador é utilizado como fluido de aquecimento de segundo evaporador (FOUST *et al.*, 1982).

O dimensionamento de evaporadores requer essencialmente o conhecimento da área de transferência de calor entre a solução e o meio de aquecimento. O cálculo desta variável, que basicamente se resume a aplicação da equação de Fourier (KERN, 1980), envolve a estimativa da diferença de temperatura entre o fluido de aquecimento e a solução a ser concentrada. A primeira é classicamente constante em evaporadores de simples efeito e corresponde a temperatura de saturação do vapor, porém a segunda depende da pressão interna na câmara de evaporação e da concentração de sólidos solúveis. Quando evaporadores de múltiplos efeitos são envolvidos a estimativa desta temperatura é necessária tantas vezes quantos forem os números de estágios, pois a pressão e as frações mássicas de sólidos variam nos diferentes efeitos de evaporação. No presente contexto, fica evidente a necessidade de dados de elevação de ponto de ebulição classicamente obtidos em diagramas de Dühring para dimensionamento, simulação e otimização envolvendo evaporadores.

2.3.1 Elevação do Ponto de Ebulição (EPE)

Para soluções ideais o ponto de ebulição é a temperatura na qual a pressão de vapor do líquido é igual a pressão existente no sistema, nas condições de equilíbrio térmico entre o líquido e vapor (SMITH *et al.*, 2007). A água entra em ebulição em uma temperatura fixa sempre que a pressão permanece constante. Para soluções aquosas, a temperatura de ebulição não depende apenas da pressão, mas também da quantidade de soluto. Desta forma, a presença do soluto provoca o aumento do ponto de ebulição. A determinação do aumento do ponto de ebulição é importante para o cálculo de evaporadores (IBARZ e CÁNOVAS, 2003).

A diferença entre o ponto de ebulição da solução e o ponto de ebulição do solvente à mesma temperatura é chamado de elevação do ponto de ebulição (EPE), a

qual dependente da pressão do sistema de maneira análoga a água pura (BLACKADDER e NEDDERMAN, 2004), porém dependerá exponencialmente e significativamente da concentração de soluto presente na solução (HELDMAN e SINGH, 1981).

O diagrama de Dühring pode ser definido como uma família de retas obtidas quando o ponto de ebulição de uma solução é apresentado graficamente em função do ponto de ebulição da água pura (ou pressão) em diferentes concentrações de sólidos solúveis (FOUST *et al.*, 1982; HELDMAN e SINGH, 1981).

A Figura 2.4 apresenta um exemplo clássico de diagrama de Dühring. A curva de concentração nula é uma reta diagonal que passa pela origem. As curvas para as demais concentrações são aproximadamente retilíneas e paralelas (BLACKADDER; NEDDERMAN, 2004).

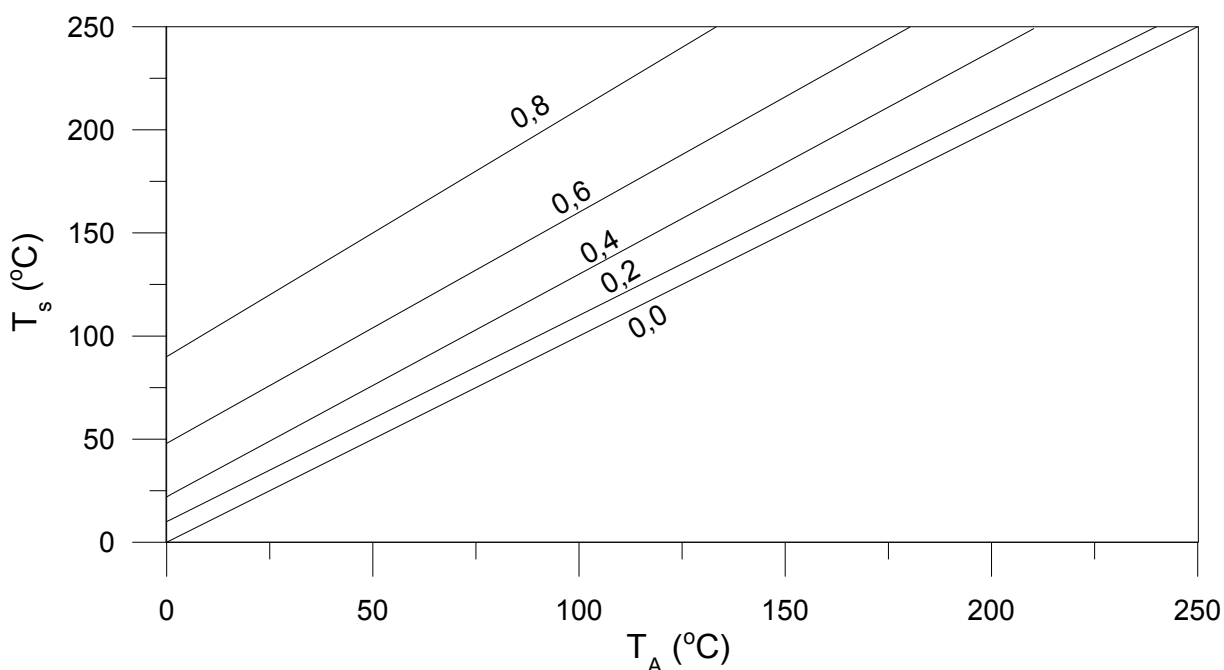


Figura 2.4 – Linhas de Dühring para soluções de hidróxido de sódio

O aumento do ponto de ebulição pode ser determinado por leituras ou interpolações utilizando diretamente esquemas gráficos (diagramas de Dühring) ou por

correlações empíricas baseadas nos mesmos, nas quais o ponto de ebulição da solução é uma função linear do ponto de ebulição do solvente puro a mesma pressão (IBARZ e CÁNOVAS, 2003). Neste caso, a Equação (2.1) envolvendo uma família de coeficientes lineares e angulares apropriados para diferentes frações mássicas de sólidos reproduziria os dados de EPE representados nos diagramas de Dühring. Entretanto, convém ressaltar que excepcionalmente esta regra pode não ser aplicável (McCABE *et al.*, 2005).

$$T_S = \alpha_1 + \alpha_2 T_A \quad (2.1)$$

Na expressão acima T_S denota a temperatura de ebulição da solução em °C, T_A a temperatura de ebulição da água pura a diferentes pressões em °C; enquanto α_1 e α_2 são parâmetros determinados por regressão linear, sendo ambos funções da concentração de sólidos.

Correlações com caráter ainda mais empírico, porém com resultados positivos nas faixas onde os parâmetros são ajustados, têm sido desenvolvidas e utilizadas (OLIVEIRA *et al.*, 2008) para determinação da elevação do ponto de ebulição. Um clássico modelo desta classe de equações foi sugerido por CAPRISTE e LOZANO (1988), onde a influência da pressão e da fração mássica de sólidos solúveis sobre a EPE é considerada. Na Equação (2.2) X é a fração mássica de sólidos solúveis, P é a pressão absoluta em mmHg e β_1 , β_2 , β_3 e β_4 são parâmetros ajustáveis do modelo.

$$T_S = T_A + \beta_1 X^{\beta_2} \exp(\beta_3 X) P^{\beta_4} \quad (2.2)$$

Modelos termodinâmicos são classicamente aplicados, porém frequentemente o objetivo de sua utilização é a obtenção de propriedades da solução estudada, como por exemplo o peso molecular do soluto. Um modelo comumente reportado em textos didáticos (BARROW, 1988) que devido a sua simplicidade será explorado é representado pela Equação (2.3):

$$T_S = T_A + \frac{R(T_A)^2}{\Delta H_v} \left(\frac{PM_A}{PM_B} \right) \left(\frac{X}{1-X} \right) \quad (2.3)$$

onde R é a constante universal dos gases ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$); ΔH_v é a entalpia de vaporização da água na pressão investigada (J mol^{-1}); enquanto PM_A e PM_B são os pesos moleculares do solvente (água no presente caso) e soluto, respectivamente.

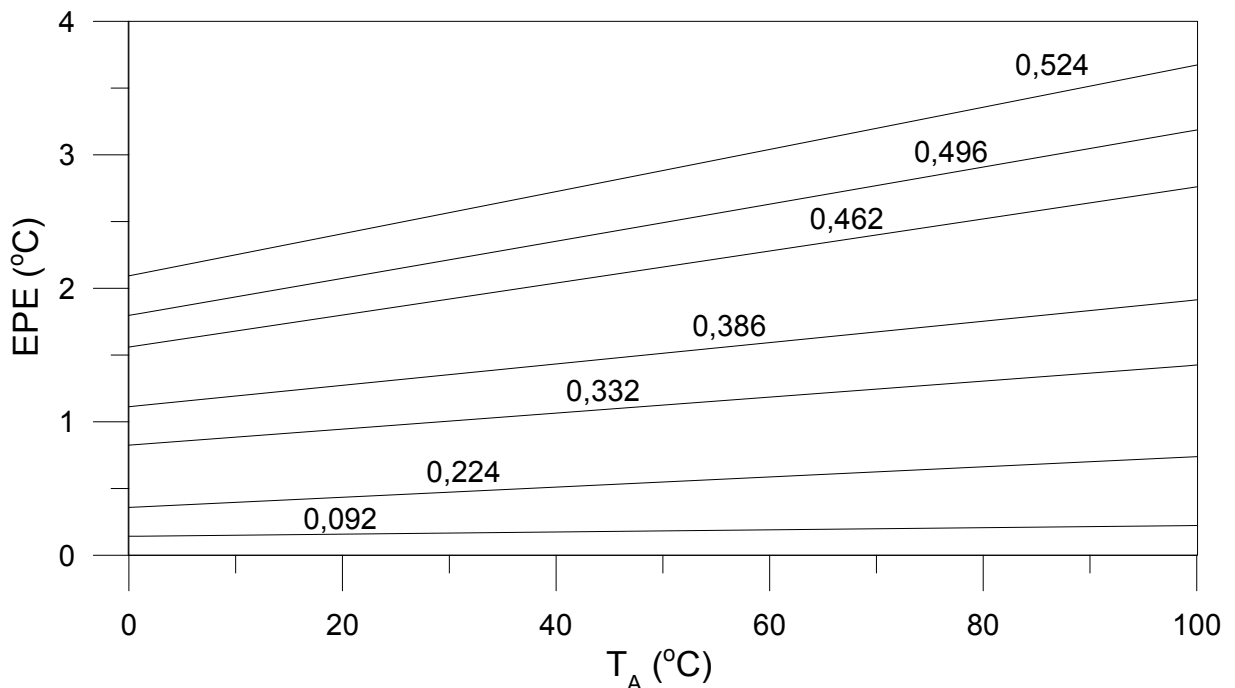


Figura 2.5 – Elevação do ponto de ebulição de extratos de café em diferentes frações mássicas de sólidos (TELIS-ROMERO *et al.*, 2002).

A Equação (2.3) evidencia que a EPE é quanto menor quanto maior for o peso molecular do soluto (HELDMAN e LUND, 2007). Por esta razão a elevação do ponto de ebulição de soluções ricas em proteínas e gorduras é geralmente desprezível. A forte dependência do EPE com o peso molecular do soluto teoricamente leva a crer que extratos de diferentes vegetais com composição química similar deveriam apresentar

EPE na mesma ordem de grandeza. Este aspecto torna-se importante no presente contexto, visto que na ausência de dados de EPE de extratos de erva-mate, dados disponíveis para o café seriam relevantes para efeito de comparação com os resultados obtidos nesta investigação. A Figura 2.5 apresenta um diagrama semelhante ao reportado na Figura 2.4, porém na ordenada são reportados valores de EPE do café em função da temperatura de ebulição da água pura (TELIS-ROMERO *et al.*, 2002).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve os experimentos e equacionamentos matemáticos envolvidos no trabalho. Os procedimentos experimentais são reportados em quatro subsecções, as quais tratam: *i*) da calibração do sensor de temperatura, montagem e validação do ebuliômetro, *ii*) da determinação experimental da EPE do extrato de erva-mate, *iii*) das metodologias e equipamentos envolvidos na obtenção das propriedades termofísicas investigadas, e *iv*) dos ensaios de evaporação por concentração a diferentes pressões. Na secção de modelagem são apresentados dois tópicos que tem por objetivo *v*) detalhar o procedimento de obtenção do sistema de equações diferenciais que matematicamente representa o processo investigado de concentração por evaporação; e *vi*) o equacionamento requerido para estimativa da área de transferência de calor e volume de solução a ser concentrada em um evaporador esférico.

3.1 EXPERIMENTOS

As diferentes atividades experimentais desta dissertação foram desenvolvidas no laboratório de Pesquisa Experimental I do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Paraná, localizado na Usina Piloto A do Setor de Tecnologia.

3.1.1 Calibração do Termistor, Montagem e Validação do Ebuliômetro

A calibração do sensor de temperatura tipo termistor demandou unicamente um banho termostático (HYDROSAN, com controle *on-off*) e termômetros de referência de alta precisão (THERMO SCIENTIFIC ERTCO THERMOMETER, modelo 15-059-15). No procedimento de calibração, o fluido presente no banho termostático era agitado constantemente para que gradientes de temperatura fossem evitados. O termistor e o termômetro de referência foram inseridos no banho sempre na mesma posição e as leituras de temperaturas eram registadas simultaneamente, permitindo a construção de

uma curva de calibração. Um dispositivo eletrônico (WATLOW, modelo SD31), conectado ao termistor, fornecia leituras diretas de temperatura deste sensor.

A Figura 3.1 ilustra de modo esquemático o aparelho empregado para determinação de temperaturas de ebulição. O balão indicado nesta figura apresentava um raio interno aproximadamente igual a 0,03 m e um volume nominal de 100 mL. Essencialmente as medidas desta variável eram realizadas por aquecimento controlado do líquido cuja temperatura de ebulição desejava-se determinar. O calor requerido para ebulição era fornecido por uma manta aquecedora (QUIMIS, modelo Q321A23) com ajuste manual de temperatura. Na abertura central do balão foi conectada uma coluna de condensação para manter a composição do sistema constante e recondensar o solvente.

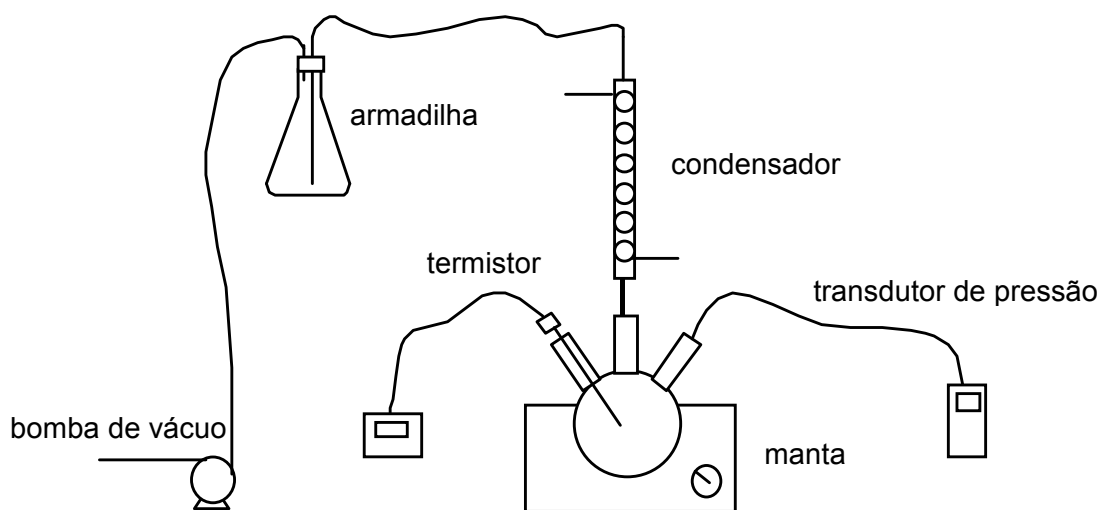


Figura 3.1 – Diagrama esquemático do aparelho utilizado para medida do ponto de ebulição

Antes do aquecimento o solvente puro (ou solução) era alimentado até aproximadamente dois terços da capacidade do balão. Em seguida, o vaso esférico era hermeticamente fechado e conectado a uma bomba de vácuo (QUIMIS, modelo

Q355B). A pressão interna do sistema era controlada por uma válvula agulha e determinada por leituras em um transdutor de pressão (GREISINGER, modelo GDH12AN). O monitoramento constante da temperatura, com o termistor previamente calibrado, permitia a identificação do ponto de ebulição, o qual era caracterizado por um estado de inalteração da temperatura do líquido, e corroborado por uma diferença apenas residual entre as temperaturas das fases. Uma vez alcançado o equilíbrio líquido-vapor eram realizadas 40 medidas de temperatura em intervalos regulares de 15 s. O ponto de ebulição era determinado pela média aritmética dos valores obtidos.

Temperaturas de ebulição de água destilada, álcool etílico (PA) e acetona (PA) a pressão atmosférica foram inicialmente determinados envolvendo a aparelhagem experimental representada na Figura 3.1 a pressão absoluta de 685 mmHg. Os resultados obtidos foram utilizados como referência para validação do procedimento experimental empregado, através da comparação dos mesmos com valores de pontos de ebulição obtidos da literatura envolvendo a equação de Antoine (PERRY e CHILTON, 1986):

$$\ln P^{sat} = \chi_1 - \frac{\chi_2}{\chi_3 + (T_A + 273)} \quad (3.1)$$

onde P representa a pressão absoluta em Pa, T_A é a temperatura de ebulição do solvente puro em °C e χ_1 , χ_2 e χ_3 são constantes reportadas na literatura para faixas específicas de temperatura.

Soluções de sacarose foram também preparadas a 50, 60, 70, 80 e 90% de sólidos e submetidas ao procedimento de determinação experimental de ponto de ebulição para verificar se na presença de sólidos solúveis a temperatura de ebulição da solução poderia ser estimada corretamente envolvendo a metodologia proposta nesta investigação. Os dados obtidos a pressão atmosférica (685 a 690 mmHg) foram comparados com resultados reportados na literatura (OLIVEIRA, 2006).

Ensaio experimentais de determinação da temperatura de ebulição da água pura em diferentes pressões também foram realizados. O propósito destes

experimentos foi verificar a validade da curva de calibração do transdutor de pressão, bem como verificar a eficiência do equipamento para determinação da temperatura de ebulição em pressões inferiores a atmosférica. Novamente a Equação (3.1) foi empregada para determinação da temperatura teórica de ebulição do solvente sob investigação.

3.1.2 Temperatura de Ebulição de Soluções de Extrato Solúvel de Erva-Mate

As amostras de extrato solúveis em pó de erva-mate, utilizadas nesta investigação, foram obtidas junto a indústria LEÃO JUNIOR S.A., localizada no estado do Paraná. Soluções do produto foram cuidadosamente preparadas através da pesagem de água e do sólido em balança digital (ADVENTURER, OHAUS) com incerteza de $\pm 10^{-4}$ g. Um volume de aproximadamente 60 mL destas soluções foi alimentado no balão reportado na Figura 3.1. A solubilização total dos sólidos ocorreu durante o estágio de aquecimento das soluções. Os ensaios de determinação da elevação do ponto de ebulição foram realizados nas pressões de 180, 332, 485, 560, 636, 686 mmHg e em frações mássicas de sólidos no intervalo de 0,0 a 0,5 com passo de 0,1. A temperatura de ebulição foi determinada de modo idêntico ao procedimento de investigação da mesma propriedade para solventes puros e soluções de sacarose, o qual foi anteriormente descrito em detalhe.

3.1.3 Calor Específico e Densidade de Soluções de Extrato Solúvel de Erva-Mate

O método de mistura calorimétrica (SASSERON, 1984; ZANOELO *et al.*, 2010) foi empregado para determinar o calor específico do extrato solúvel de erva-mate. As provas experimentais foram conduzidas em um calorímetro quase adiabático de aproximadamente 250 mL, construído em vidro espelhado e separado do ambiente externo por ar a pressão relativa negativa.

O cálculo da capacidade térmica aparente do recipiente, necessária para a estimativa do calor perdido para o ambiente externo, foi também estimado pelo método

das misturas. Em particular, o procedimento consistia em inserir no calorímetro duas massas conhecidas de água em temperaturas diferentes. O recipiente era então agitado de modo a propiciar a mistura homogênea destas quantidades e a temperatura do interior do vaso era monitorada até o estabelecimento de um estado de equilíbrio térmico. A Equação (3.2) representa matematicamente o balanço de energia para o cálculo da constante do calorímetro.

$$C_c = \frac{M_{aq} C_{p_a} (T_{aq} - T_e) + M_a (T_{af} - T_e)}{(T_e - T_{af})} \quad (3.2)$$

O procedimento de determinação do calor específico do extrato solúvel de erva-mate foi realizado de modo idêntico ao procedimento anterior, porém a massa de água fria foi substituída por amostras do sólido investigado, com temperatura (T_0) e massa (M_s) conhecidas. A Equação (3.3) foi obtida assumindo-se que o calor cedido pela água quente foi parcialmente transferido para o sólido, sendo o restante da energia perdida para o ambiente externo.

$$C_{p_s} = \frac{M_{aq} C_{p_a} (T_{aq} - T_e) - C_c (T_e - T_{am})}{M_s (T_e - T_0)} \quad (3.3)$$

Os testes experimentais foram realizados em triplicata com variação de umidade de 4,9 a 50% (base úmida). O limite inferior deste intervalo representa a umidade do produto originalmente fornecido pela indústria, enquanto amostras com valores maiores deste fator foram obtidas com a mistura homogênea de água e extrato solúvel de erva-mate. Os resultados finais de calor específico em função da umidade levam em consideração a quantidade de água inicialmente encontrada no sólido investigado.

A norma 985.19 da AOAC (1970) especifica a metodologia de deslocamento de fluido em picnômetro empregada nesta investigação para determinação da densidade aparente de soluções de erva-mate. Esta propriedade representa a razão entre a massa e o volume das amostras, incluindo nesta última variável o volume interno de

poros do material investigado. A Equação (3.4), obtida por imediata aplicação deste conceito, demonstra matematicamente o procedimento experimental empregado.

$$\rho_s = \frac{M_s}{V_p - \left(\frac{M_t - M_s - M_p}{\rho_a} \right)} \quad (3.4)$$

Essencialmente o método envolveu a inserção de uma determinada quantidade de extrato solúvel de erva-mate (M_s) com umidade conhecida no picnômetro vazio e seco, cuja massa de 0,0221774 kg (M_p) e volume igual a $5,405 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ (V_p) haviam sido previamente determinados. Em seguida o recipiente foi completado com água destilada a temperatura ambiente, que somada com a massa do picnômetro e massa do produto resulta na massa total do sistema (M_t). A estimativa do volume ocupado pela água no aparelho é determinada pela razão da massa de água do recipiente pela densidade da água na temperatura ambiente (ρ_a). O volume do produto, indicado pelo denominador a direito da igualdade da Equação (3.4), é obtido pela subtração do volume de água do volume do picnômetro. O procedimento foi repetido em triplicata, inicialmente com a umidade natural do extrato solúvel em pó de erva-mate (4,9%, b.u.) e em seguida com misturas de água e extrato com umidades de 15, 25, 35 e 45% (b.u.).

3.1.4 Ensaios de Evaporação para Concentração de Soluções de Extrato Solúvel de Erva-Mate

Os experimentos para concentração das soluções de extrato de erva-mate por evaporação foram realizados no aparato experimental ilustrado na Figura 3.1, com ligeiras modificações. A taxa de dissipação de calor para o sistema foi ajustada para permitir a ebulição do produto. Uma prova experimental foi realizada a pressão atmosférica (686 mmHg) e outra submetendo o sistema a um nível de vácuo definido por uma pressão média de aproximadamente 474 mmHg.

No ensaio a pressão atmosférica, o balão estava preliminarmente conectado a uma coluna de condensação. Após o aquecimento do sistema por um determinado período, a temperatura da fase líquida manteve-se constante indicando ebulição da solução. A partir deste momento o condensador foi removido de modo a permitir a concentração da solução e o tempo foi cronometrado. Em intervalos regulares de 600 s foi medido o nível de líquido no balão (h), a temperatura da manta (T_{∞}), e a temperatura de ebulição da solução (T_s). Nestes tempos também foram retiradas alíquotas de solução de aproximadamente 1 mL, as quais eram transferidas para uma placa de petry previamente pesada e identificada. Estas placas eram dispostas em uma estufa (NOVA ÉTICA, modelo 400-2ND) por 24 horas para a determinação da fração mássica de sólido. O processo de evaporação foi conduzido por aproximadamente 1 h.

Um procedimento análogo foi realizado na faixa de pressão entre 475 e 492 mmHg, mas neste caso a extremidade superior do condensador foi conectada a uma bomba de vácuo enquanto a base manteve-se durante o todo o ensaio acoplada a uma das aberturas do balão. A coluna de condensação foi posicionada de forma que o solvente evaporado era recolhido na armadilha de vácuo ao invés de retornar ao balão. Como no esquema indicado na Figura 3.1, uma das aberturas do evaporador foi mantida conectada ao transdutor de pressão, a fim de que a pressão fosse monitorada durante todo o experimento, o qual foi conduzido por aproximadamente 1,5 h.

O coeficiente global de transferência de calor, requerido para simulação do processo de evaporação, foi obtido a partir da média aritmética de valores determinados com a Equação (3.5), envolvendo dados resultantes de ensaios de evaporação obtidos em intervalos regulares de 600 s (Δt).

$$U = \frac{F_v \Delta H_v}{A(T_{\infty} - T_s)} \quad (3.5)$$

A massa de solvente removida do balão após transcorrido um tempo t de ensaio determina a vazão de evaporado do sistema (F_v). A Equação (3.6) representa esta razão, sendo que a massa de solvente evaporada (m_v) foi calculada a partir do

rearranjo da Equação (3.7), baseada em dados de fração mássica de água (X_A) nas amostras retiradas do balão.

$$F_v = \frac{m_v}{t} \quad (3.6)$$

$$X_A = \frac{X_A^o M^o - m_v}{M^o - m_v} \quad (3.7)$$

A área de transferência de calor requerida para o cálculo do coeficiente global (ver Equação 3.5) foi determinada em função da altura de líquido contido no balão. Uma expressão que correlaciona estas variáveis será apresentada na próxima secção.

3.2 MODELAGEM MATEMÁTICA

3.2.1 Concentração de Extrato Solúvel em Evaporador

A Figura 3.2 apresenta um esquema de um evaporador de simples efeito. Observa-se que o processo de evaporação pode ocorrer em contínuo, ou quando o parâmetro β é igual a unidade, em batelada. A razão de reciclo, indicada por este parâmetro, é representada pela divisão do produto $F\beta$ (vazão mássica de reciclo da solução concentrada) pela variável F (vazão mássica de solução concentrada na saída do evaporador).

As Equações (3.8) e (3.9) descrevem um balanço de massa aplicado ao volume de controle definido pelo círculo tracejado na Figura 3.2.

$$F_i + F\beta - F - F_v = \frac{dM}{dt} \quad (3.8)$$

$$\frac{dM}{dt} = F_i - F(1-\beta) - F_v \quad (3.9)$$

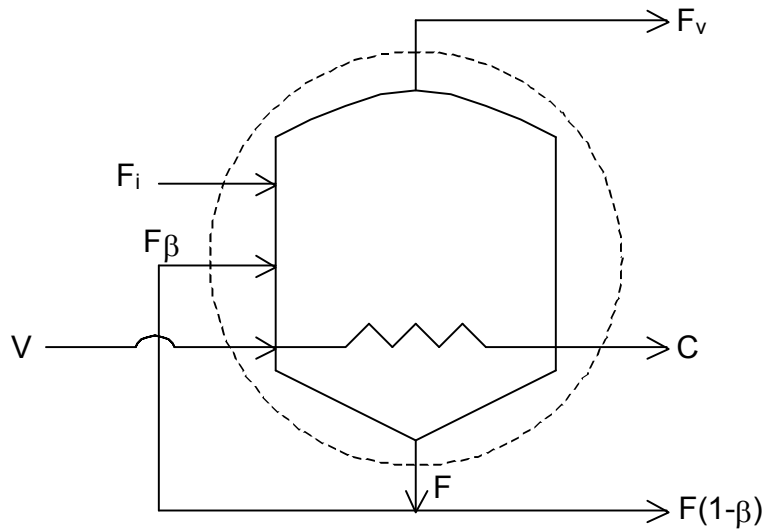


Figura 3.2 – Representação esquemática de um evaporador de simples efeito

As Equações (3.10) a (3.12) representam um balanço de massa para a água aplicado ao volume de controle definido pelo círculo tracejado na Figura 3.2.

$$F_i(X_A)_i + F\beta X_A - FX_A - F_v = \frac{d(MX_A)}{dt} \quad (3.10)$$

$$X_A \frac{dM}{dt} + M \frac{dX_A}{dt} = F_i(X_A)_i - F(1-\beta)X_A - F_v \quad (3.11)$$

$$\frac{dX_A}{dt} = \frac{F_i(X_A)_i - F(1-\beta)X_A - F_v - X_A \frac{dM}{dt}}{M} \quad (3.12)$$

As Equações (3.13) e (3.14) descrevem resumidamente um balanço de energia aplicado ao volume de controle definido pelo círculo tracejado na Figura 3.2.

$$F_i H_i + F \beta H - FH - F_v H_v + UA(T_\infty - T_s) = \frac{d(MH)}{dt} \quad (3.13)$$

$$F_v = \frac{UA(T_\infty - T_s) + F_i(H_i - H) - M \frac{dH}{dt}}{(H_v - H)} \quad (3.14)$$

As Equações (3.9), (3.12), (3.14) e (3.15), esta última para o cálculo da entalpia da solução, juntamente com uma expressão algébrica para estimativa da variação da área de transferência de calor com o tempo, constituem o sistema algébrico diferencial a ser resolvido para simulação do processo de concentração por evaporação. O método numérico de Runge-Kutta de 4ª ordem foi aplicado para solução do sistema acima mencionado.

$$H = C_p T_s \quad (3.15)$$

3.2.2 Equações para Cálculo da Área de Transferência de Calor e Volume do Evaporador em Função do Nível de Solução no Evaporador

Da Figura 3.3a obtém-se as Equações (3.16) e (3.17). Esta última quando combinada com a Equação (3.19), resultante da Equação (3.18) e da Figura 3.3b, gera uma expressão para a área de transferência de calor em função do raio r do balão volumétrico e do nível de solução h contida no mesmo (Equação 3.20).

$$dA = (\overline{PQ})(\overline{QR}) \quad (3.16)$$

$$dA = (rd\phi)(sd\theta) = (rd\phi)(r \text{sen} \phi d\theta) \quad (3.17)$$

$$z = r - h = r \cos \phi \quad (3.18)$$

$$dh = r \operatorname{sen} \phi d\phi \quad (3.19)$$

$$A = \int_0^{2\pi} \int_0^h r dh d\theta = 2\pi rh \quad (3.20)$$

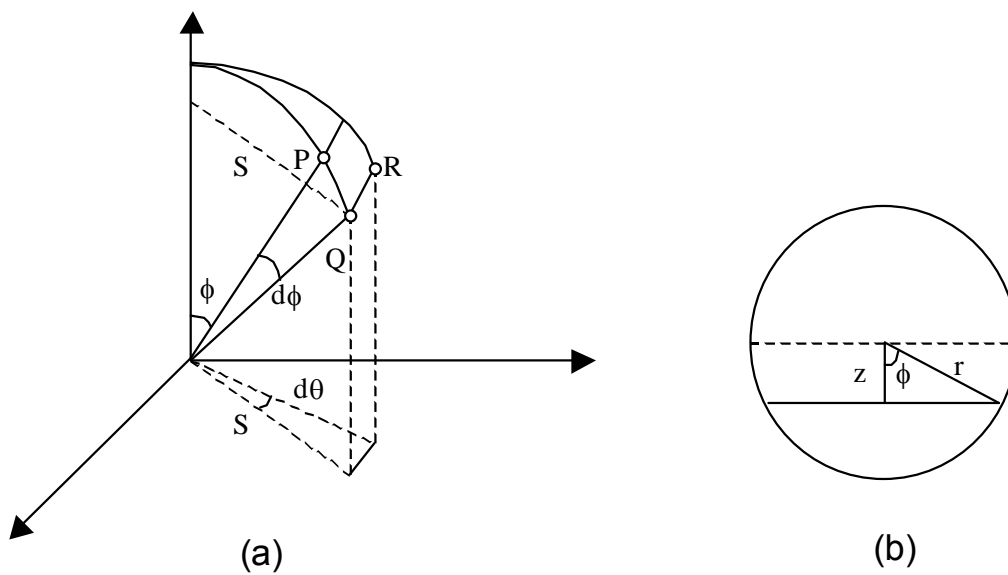


Figura 3.3 – Elemento infinitesimal de área de uma calota esférica

O volume de solução no balão é dado pela Equação (3.23), obtida por integração de volumes infinitesimais de discos de espessura dh representados na Equação (3.22). Entretanto, visto que na Equação (3.22) x varia com a altura h , uma expressão que correlaciona estas variáveis é necessária e prontamente fornecida por Pitágoras, como evidenciado na Figura 3.3b e na Equação (3.21).

$$x^2 = 2rh - h^2 \quad (3.21)$$

$$V = \int_0^h \pi x^2 dh \quad (3.22)$$

$$V = \pi \int_0^h (2\pi r h - h^2) dh = \frac{\pi h^2}{3} (3r - h) \quad (3.23)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O presente capítulo encontra-se basicamente dividido em duas secções centrais que tratam: i) dos resultados experimentais de temperatura de ebulição; ii) do calor específico e densidade aparente de soluções de extrato em pó solúvel de erva-mate. Uma secção anterior é apresentada com resultados de preparação aos ensaios envolvidos nos tópicos centrais, enquanto uma última subdivisão do capítulo apresenta os resultados dos ensaios de concentração das soluções de extrato de erva-mate no evaporador batelada anteriormente descrito.

Nas secções centrais (4.2 e 4.3), para cada parâmetro investigado foi analisado o efeito de fatores que classicamente interferem nos valores experimentais obtidos. Modelos matemáticos desenvolvidos e apresentados nos capítulos anteriores foram aplicados para cálculo de cada propriedade em função da fração mássica de sólidos. No caso da temperatura de ebulição, também foram sugeridas equações que correlacionam esta propriedade a pressão imposta ao evaporador.

4.1 CALIBRAÇÃO DO TERMISTOR E VALIDAÇÃO DO PROCEDIMENTO DE DETERMINAÇÃO DE TEMPERATURAS DE EBULIÇÃO

No procedimento de calibração do termistor, como já mencionado, os termômetros de referência de alta precisão e o sensor de temperatura foram colocados na mesma posição e ao mesmo tempo em um banho termostático. As medidas de temperatura obtidas nestas condições são apresentadas na Figura 4.1. Uma reta passando pela origem com coeficiente angular igual a $0,991 \pm 0,001$ representa a curva de calibração (Equação 4.1). Considerando o modelo de calibração adotado e a incerteza da inclinação da curva reportada na Figura 4.1, estima-se que com 90% de probabilidade as incertezas máximas nas medidas de temperatura sejam da ordem de $0,2^{\circ}\text{C}$. Este valor foi determinado a partir de cálculos de propagação de erros representados na Equação (4.2), assumindo-se que a temperatura máxima de ebulição nos ensaios seria de aproximadamente 100°C e que a incerteza na medida de temperatura do termistor é de $0,1^{\circ}\text{C}$.

$$T = (0,991 \pm 0,001)(T_t \pm 0,1) \quad (4.1)$$

$$T = 0,991T_t \pm [0,991(0,1) + T_t 0,001] \quad (4.2)$$

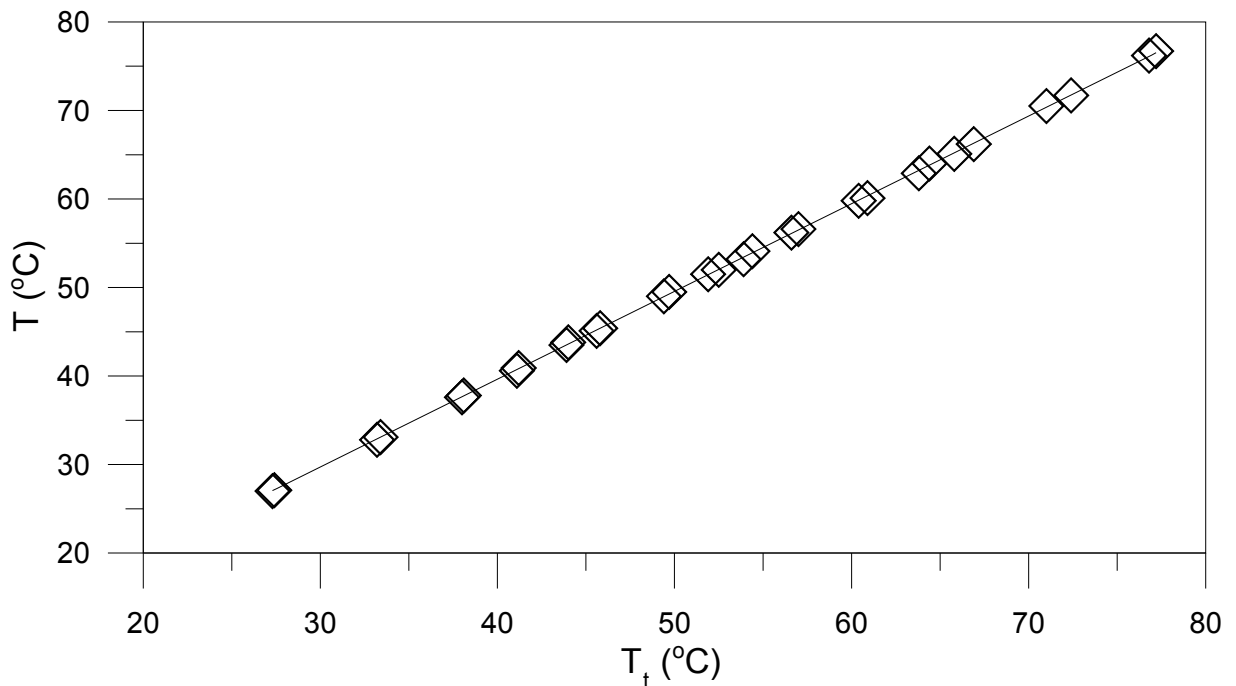


Figura 4.1 – Curva de calibração do termistor. T_t é a temperatura do termistor e T representa a temperatura real (do termômetro de referência).

Um estágio anterior ao de utilização do ebuliômetro experimental envolvendo a solução a ser investigada foi de validação do aparato. Uma comparação de resultados experimentais de temperatura de ebulição de água destilada, álcool etílico e acetona com valores obtidos a partir da equação de Antoine é reportada na Figura 4.2. Um bom acordo entre resultados experimentais e calculados é evidenciado, o que corrobora a validade do procedimento e da aparelhagem utilizada na determinação da temperatura de ebulição de solventes puros. Em particular, observa-se na Figura 4.2 que os solventes foram escolhidos por apresentarem pontos de ebulição diferentes entre si e inferiores a aproximadamente 100°C, visto que este é o intervalo de temperatura esperado de pontos de ebulição das soluções de extrato solúvel em pó de erva-mate.

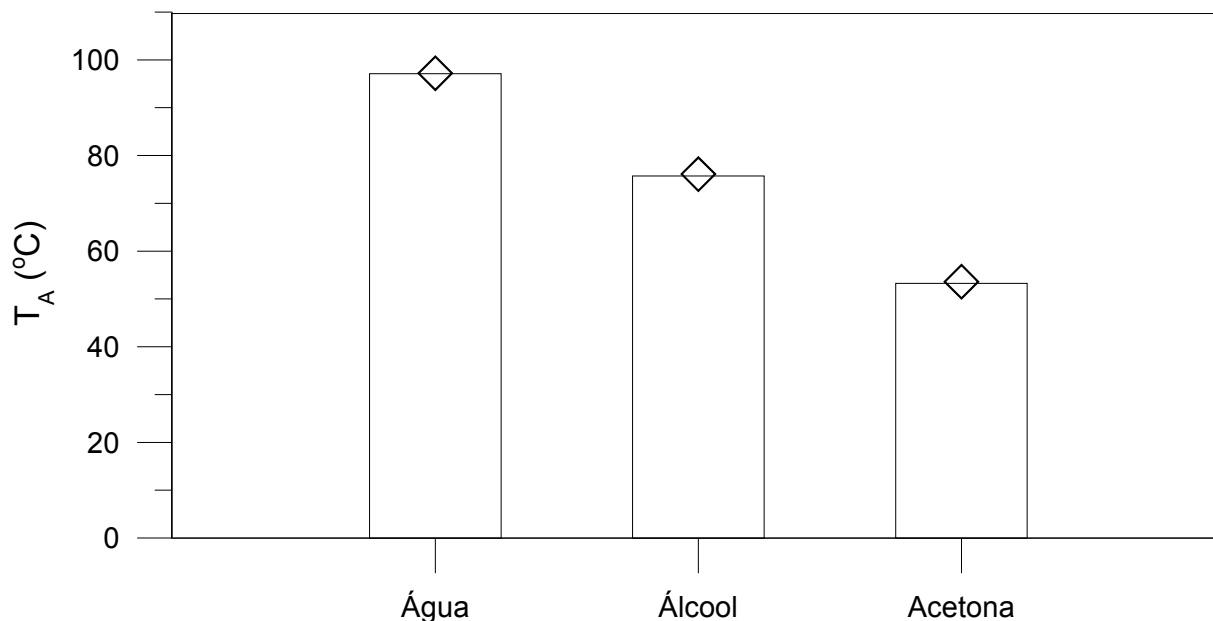


Figura 4.2 – Comparação entre temperaturas de ebulição experimentais (símbolos) e calculadas pela equação de Antoine (barras) de solventes puros.

Após a etapa de validação do ebuliômetro com solventes puros, foram realizados ensaios com soluções contendo sólidos solúveis, especificamente soluções de sacarose, cujas temperaturas de ebulição encontram-se disponíveis na literatura (OLIVEIRA, 2006). O objetivo destes experimentos era de verificar a dinâmica da dissolução de sólidos e ebulição da solução, assim como resolver as dificuldades inerentes a estes sistemas. Em especial, os maiores problemas encontrados foram relativos a homogeneização da solução e formação de bolhas de vapor superaquecido, o que provocava oscilações das temperaturas da solução.

As temperaturas de ebulição experimentais das soluções de sacarose nas pressões de 685 a 690 mmHg, em diferentes frações mássicas de sólidos solúveis, são reportadas na Figura 4.3. Para efeito de comparação e validação do procedimento experimental, correções dos dados encontrados na literatura (OLIVEIRA, 2006) foram realizadas de acordo com as Equações (4.3) e (4.4). Este cálculo adicional foi requerido devido a indisponibilidade de resultados referenciados na faixa de pressão investigada.

$$T_S(685 \text{ mmHg}) = T_S(760 \text{ mmHg}) - (760 - 685) \left[4,4 \times 10^{-2} + 4,32 \times 10^{-7} \exp(12,778X) \right] \quad (4.3)$$

$$T_S(690 \text{ mmHg}) = T_S(760 \text{ mmHg}) - (760 - 690) \left[4,4 \times 10^{-2} + 4,32 \times 10^{-7} \exp(12,778X) \right] \quad (4.4)$$

Basicamente o procedimento de correção consistiu em admitir uma variação linear entre as temperaturas de ebulição de soluções de sacarose entre 490 e 760 mmHg nas diferentes frações mássicas de sólidos solúveis investigadas, onde dados de T_S são conhecidos. A existência de duas equações de correção decorre do fato dos experimentos com fração mássica de sacarose entre 0,5 e 0,6 terem sido realizados a pressão de 685 mmHg, enquanto que os demais foram conduzidos a 690 mmHg.

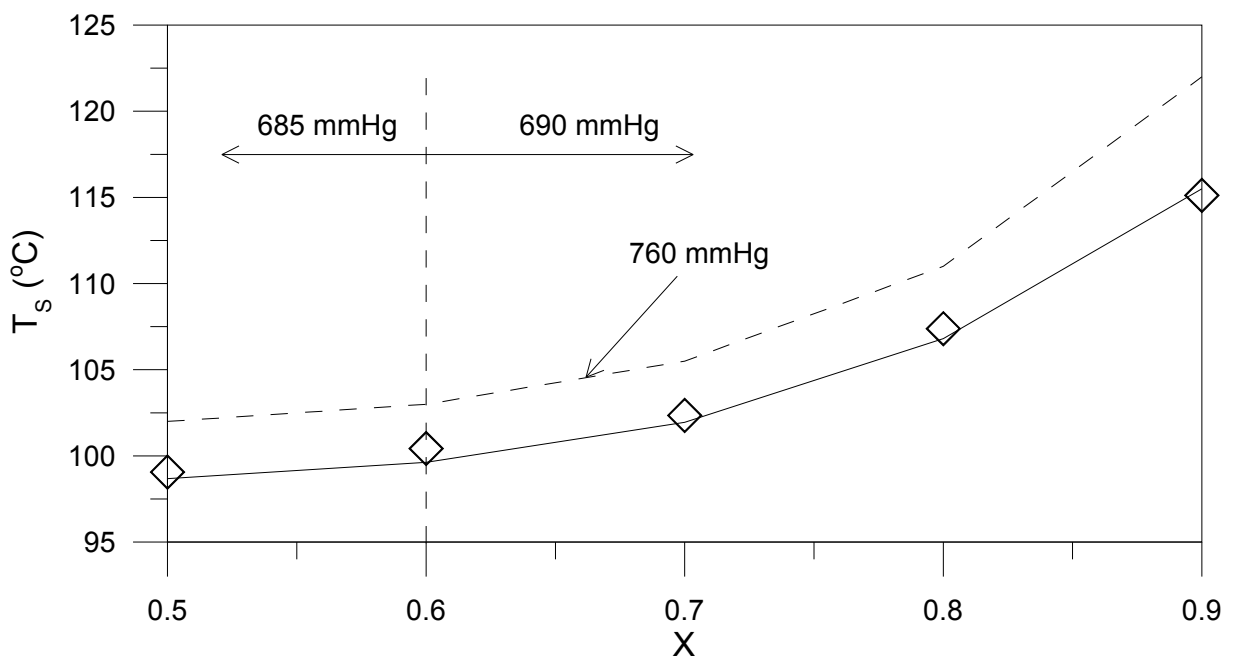


Figura 4.3 – Temperatura de ebulição de soluções de sacarose obtidas experimentalmente (símbolos), reportadas na literatura (curva tracejada) e corrigidas com as Equações (4.3) e (4.4) (curva contínua).

A sobreposição de símbolos e resultados da literatura (corrigidos para a mesma faixa de pressão investigada), revelada na Figura 4.3, novamente demonstra a consistência do procedimento e medidas realizadas no ebuliômetro.

Visto que os resultados de validação demonstrados anteriormente envolviam experimentos unicamente a pressão atmosférica (685 a 690 mmHg), e dada a necessidade de medidas de temperatura de ebulição das soluções de extrato de erva em pressões inferiores, um ulterior procedimento de verificação foi requerido. Basicamente, estes ensaios adicionais tinham por objetivo verificar a validade da curva de calibração do transdutor de pressão. A Figura 4.4 reporta finalmente os resultados deste último estágio de verificação do perfeito funcionamento do aparato experimental. Em resumo, demonstra-se que os resultados experimentais de temperatura de ebulição da água pura em diferentes pressões são coincidentes com os valores encontrados com a equação de Antoine.

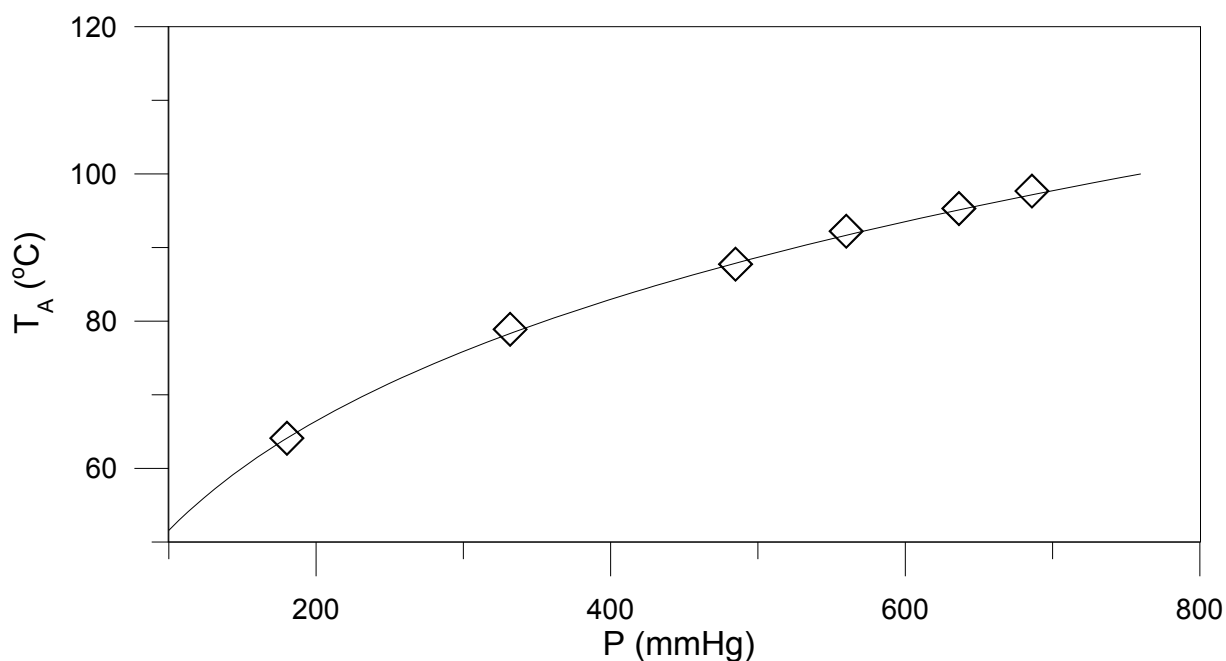


Figura 4.4 – Efeito da pressão sobre a temperatura de ebulição da água pura. Símbolos: resultados experimentais; curva: equação de Antoine.

4.2 TEMPERATURA DE EBULIÇÃO DE SOLUÇÕES DE EXTRATO SOLÚVEL DE ERVA-MATE

As Figuras 4.5 e 4.6 apresentam as temperaturas experimentais de ebulição de soluções de extrato solúvel em pó de erva-mate em diferentes concentrações de sólidos e a pressões absolutas no intervalo de 560-686 e 180-485 mmHg, respectivamente. Em todos os casos ocorreu um aumento exponencial da temperatura com o aumento da fração mássica de extrato. Como esperado, o efeito da pressão também foi positivo e importante. Este comportamento está qualitativamente em acordo com sistemas análogos reportados na literatura (TELIS-ROMERO *et al.*, 2002; OLIVEIRA, 2006).

O conjunto completo destes aproximadamente 40 valores experimentais de temperatura foi utilizado para o ajuste de parâmetros de três diferentes modelos. Em particular, as linhas contínuas nas Figuras 4.5 e 4.6 demonstram os resultados obtidos com um modelo empírico baseado na relação linear entre a temperatura da solução e da água pura, representado pela Equação (2.1). Duas diferentes relações foram propostas para descrever a dependência de α_1 e α_2 com a fração mássica de sólidos. No total o modelo envolve quatro parâmetros ajustáveis, os quais foram obtidos simultaneamente através da aplicação do método simplex (JENSON e JEFFREYS, 1977) e são reportados nas Equações (4.5) e (4.6). Assim como nas demais situações que envolvem ajustes de parâmetros de modelos de cálculo de temperatura de ebulição, as quais serão posteriormente apresentadas, a função objetivo é definida como o somatório das diferenças ao quadrado entre valores experimentais e calculados.

$$\alpha_1 = 2,734 \exp(1,653X) \quad (4.5)$$

$$\alpha_2 = 0,972 \exp(0,017X) \quad (4.6)$$

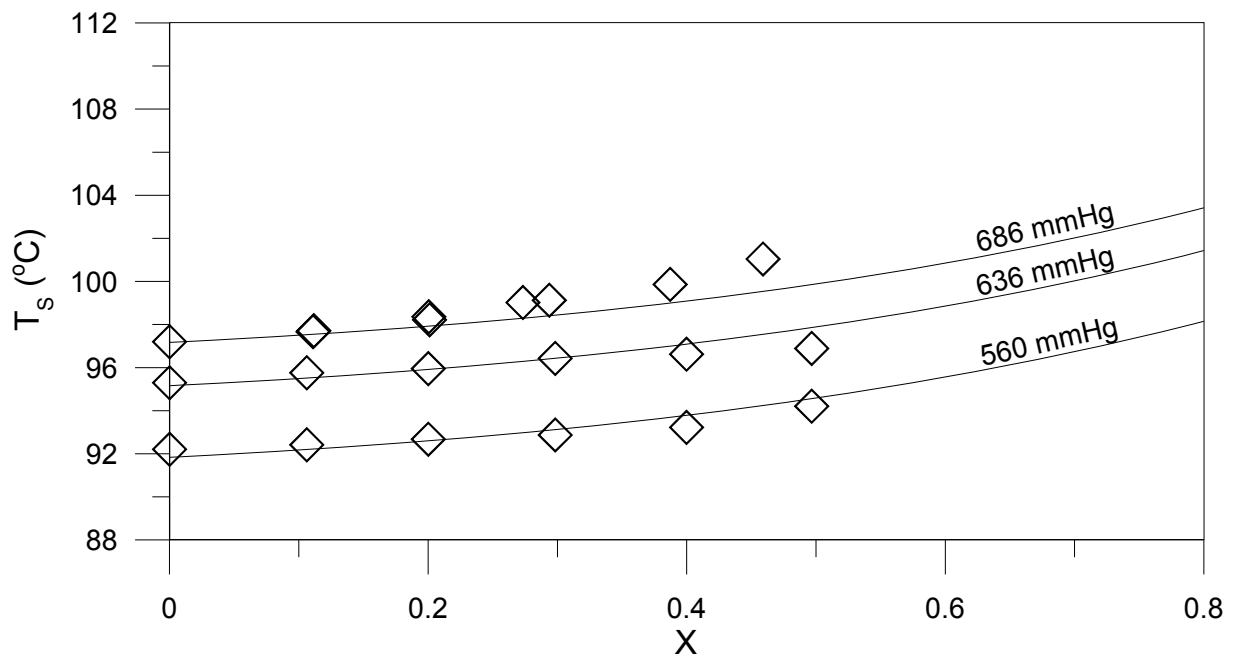


Figura 4.5 – Comparação entre valores experimentais (símbolos) e calculados (curvas: Equação 2.1 com α_1 e α_2 variando exponencialmente com X) de temperatura de ebulição de soluções de extrato de erva-mate em diferentes concentrações de sólidos e de pressões.

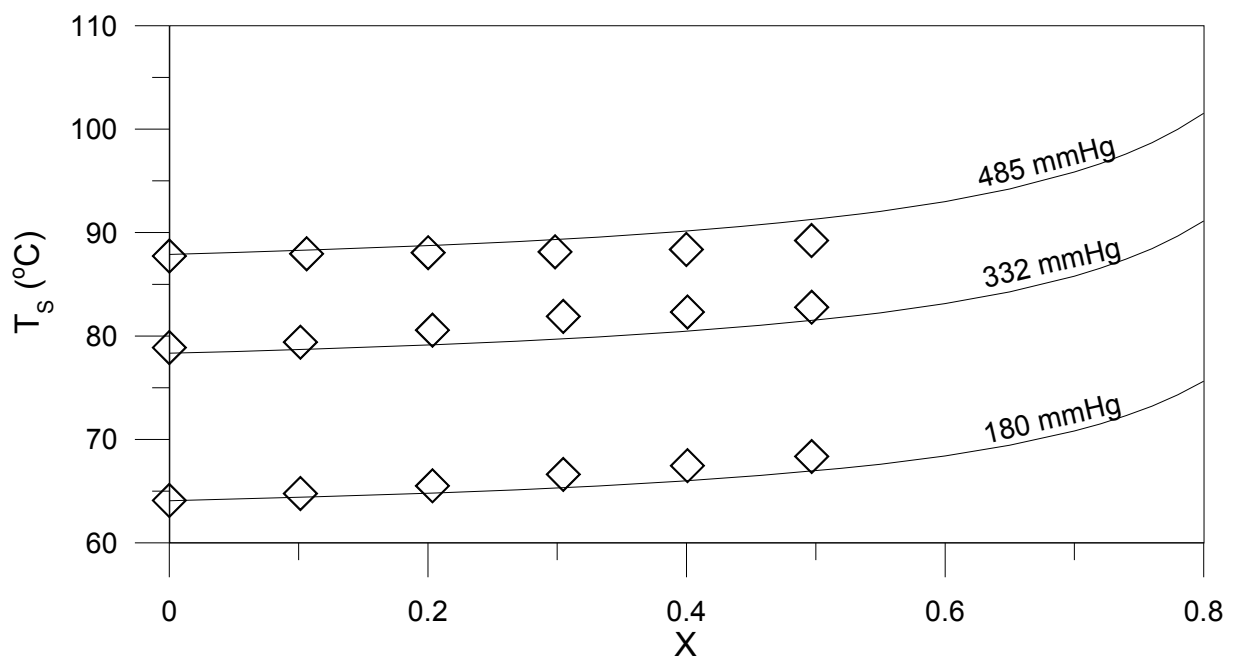


Figura 4.6 – Comparação entre valores experimentais (símbolos) e calculados (curvas: Equação 2.1 com α_1 e α_2 variando exponencialmente com X) de temperatura de ebulição de soluções de extrato de erva-mate em diferentes concentrações de sólidos e de pressões.

As Figuras 4.5 e 4.6 demonstram que o modelo empírico representado pela Equação (2.1) com α_1 estimado pela Equação (4.5) e α_2 pela Equação (4.6) reproduz corretamente as temperaturas experimentais de ebulição de extratos solúveis de erva-mate nas diferentes condições investigadas. Em particular, o modelo descreve aproximadamente 99,7% das variações de temperatura em função de modificações dos fatores considerados, dentro da faixa investigada.

Um modelo clássico (CAPRISTE e LOZANO; 1988), mas ainda empírico, utilizado frequentemente em investigações similares (ex.; OLIVEIRA, 2006) também foi aplicado com o propósito de descrever os resultados experimentais obtidos.

A Equação (2.2), anteriormente apresentada, porém contendo os parâmetros ajustados deste modelo empírico é novamente abaixo reportada. Ressalta-se que o mesmo método de otimização e a mesma função objetivo aplicada no modelo representado pela Equação (2.1) foram utilizados no ajuste dos parâmetros da expressão abaixo.

$$T_S = T_A + 1,199X \exp(4,055X) P^{-0,163} \quad (2.2)$$

Embora a Equação (2.2), assim como a (2.1), envolva quatro parâmetros ajustáveis, somente três podem ser observados na expressão acima visto que foi encontrado um valor igual a zero para β_2 . O resultado do confronto entre resultados experimentais e calculados com esta expressão é observado nas Figuras 4.7 e 4.8. Embora um coeficiente de determinação idêntico ao envolvido nos cálculos com a Equação (2.1) tenha sido obtido ($R^2=0,995$), diferenças significativas são observadas decorrentes de extrapolações. Nota-se que uma elevação do ponto de ebulição muito

mais acentuada para valores de fração mássica superiores a 0,5 é registrada na mesma pressão quando da aplicação da Equação (2.2).

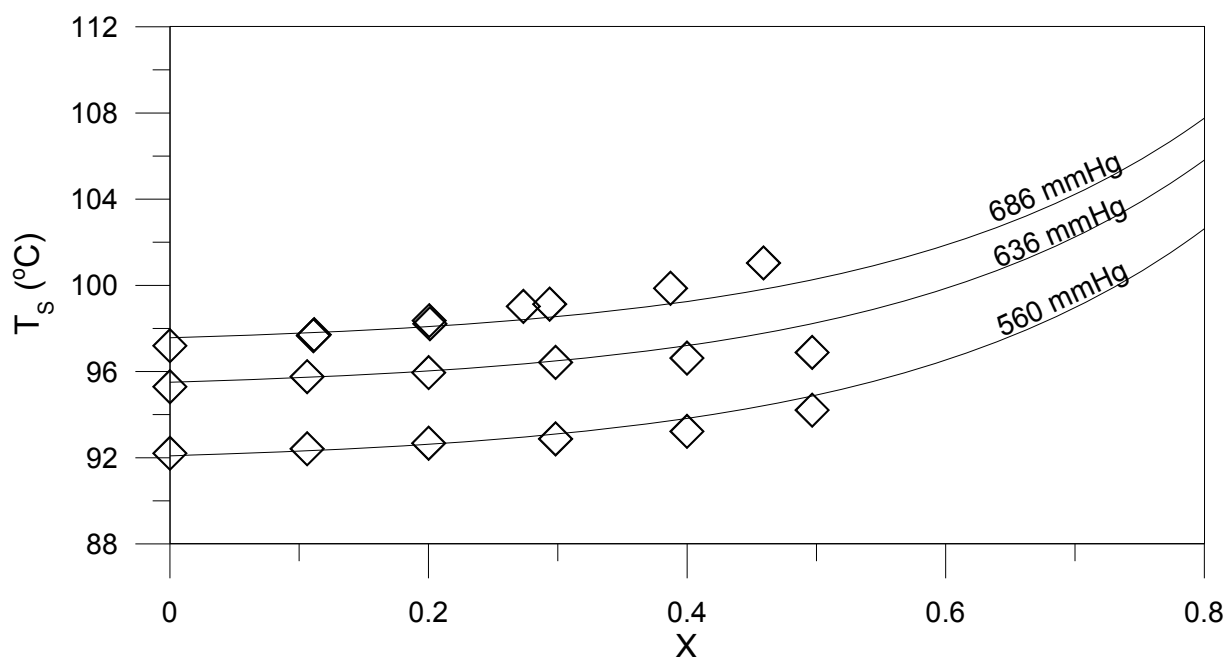


Figura 4.7 – Comparação entre valores experimentais (símbolos) e calculados (curvas: Equação 2.2) de temperatura de ebulição de soluções de extrato solúvel de erva-mate em diferentes concentrações de sólidos e pressões.

Por razões econômicas, a concentração por evaporação na indústria de alimentos, como uma etapa anterior a de secagem por atomização, normalmente é limitada a valores não muito altos de fração mássica de sólidos (<60%, PÍSECKÝ, 2005). Entretanto, a discrepância entre os dados de temperatura de ebulição obtidos com as diferentes equações empíricas para valores deste fator superiores a 0,5 é uma evidência que gera incertezas quanto a validade de aplicação de ambas as equações neste intervalo de concentração. Em função deste aspecto, um modelo termodinâmico clássico, representado pela Equação (2.3) foi sugerido para descrever os resultados experimentais obtidos, mas principalmente para permitir extrapolações mais confiáveis

quando da necessidade de cálculos de T_s envolvendo percentuais de sólidos na solução superiores a 50%.

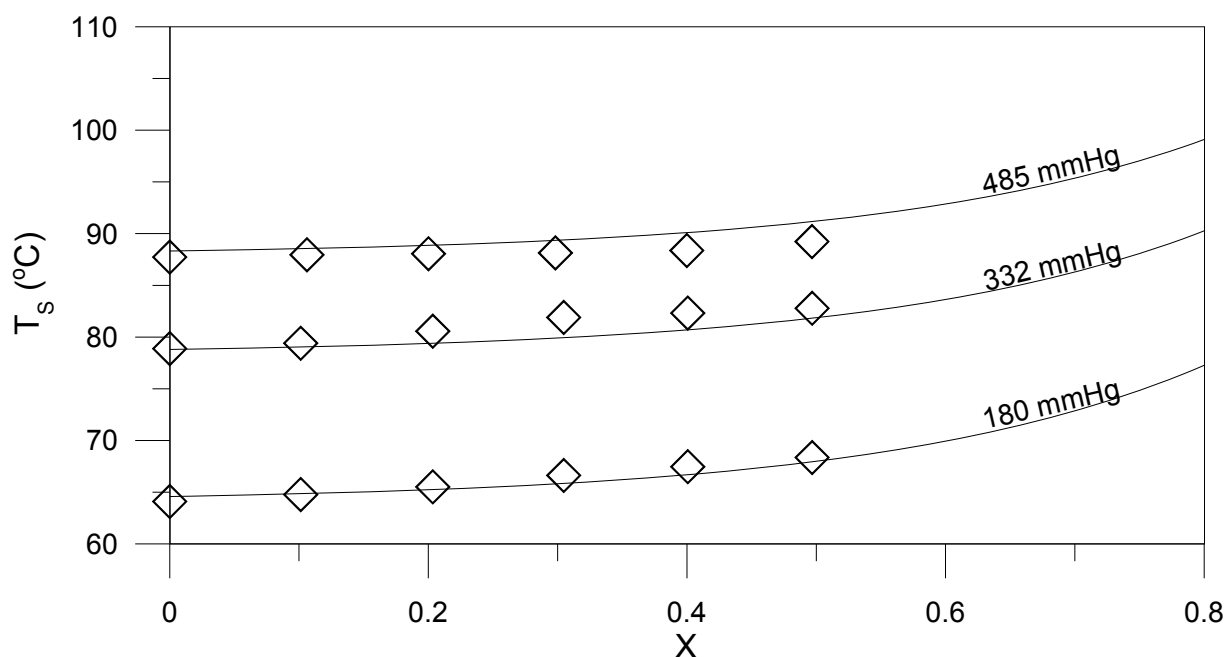


Figura 4.8 – Comparação entre valores experimentais (símbolos) e calculados (curvas: Equação 2.2) de temperatura de ebulição de soluções de extrato solúvel de erva-mate em diferentes concentrações de sólidos e pressões.

O procedimento de ajuste do parâmetro do modelo termodinâmico é idêntico ao empregado na estimativa das constantes das Equações (2.1) e (2.2), e sendo assim detalhes adicionais sobre esta questão não serão apresentados. Entretanto, uma diferença significativa em relação aos demais casos estudados é que a Equação (2.3) envolve um único parâmetro. Embora este fato pudesse contribuir negativamente para o desempenho do modelo, um coeficiente de determinação apenas ligeiramente inferior foi encontrado ($R^2=0,993$). Outro aspecto relevante que merece destaque é que o parâmetro da Equação (2.3) tem um significado físico importante. Sabe-se que o mesmo representa o peso molecular do soluto, que no presente caso é uma mistura de espécies químicas. Embora uma análise detalhada sobre o real valor do parâmetro

encontrado não seja exatamente o foco da investigação, pode-se afirmar que o valor obtido é aproximadamente da ordem de grandeza da massa molar da cafeína (194 g mol^{-1}), importante constituinte de extratos de erva-mate.

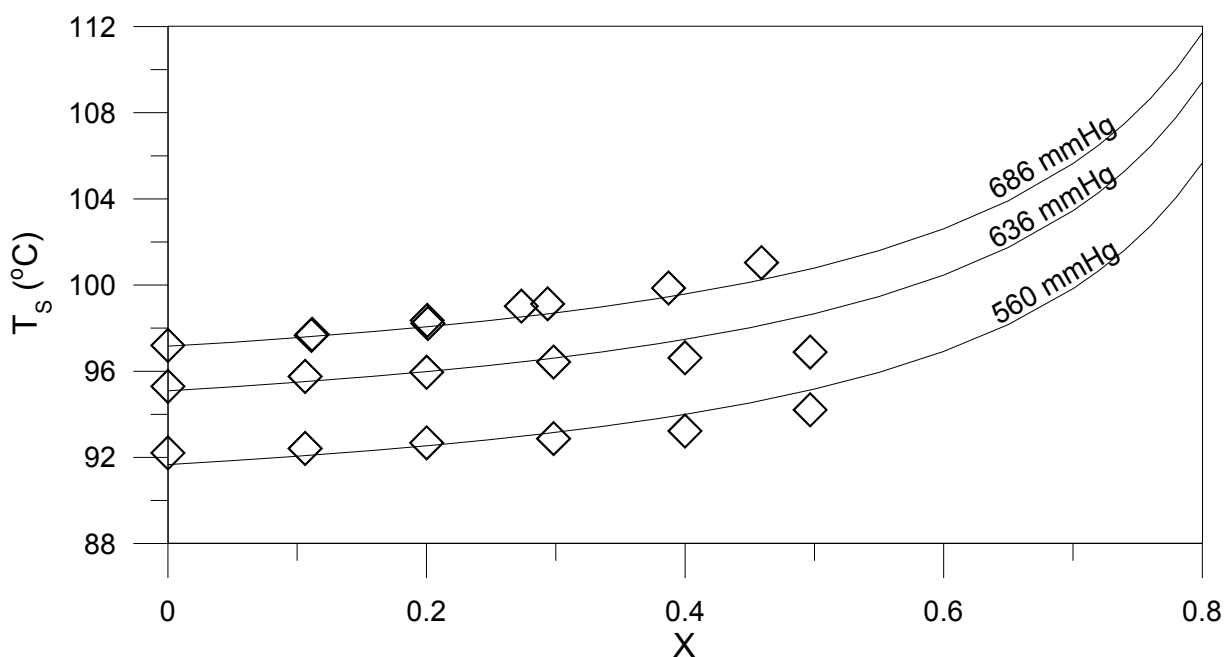


Figura 4.9 – Comparação entre valores experimentais (símbolos) e calculados (curvas: Equação 2.3 com $PM_B=138,44 \text{ g mol}^{-1}$) de temperatura de ebulição de soluções de extrato solúvel de erva-mate em diferentes concentrações de sólidos e pressões.

Uma comparação entre os resultados experimentais e calculados de temperatura de ebulição das soluções investigadas envolvendo o referido modelo termodinâmico (Equação 2.3) é apresentada nas Figuras 4.9 e 4.10. Como nos demais casos o modelo descreve corretamente os efeitos da fração mássica e pressão de operação. Entretanto, para valores do primeiro fator superiores a 0,5 um incremento muito maior da temperatura de ebulição é observado quando comparado com a mesma variável estimada pelas Equações (2.1) e (2.2).

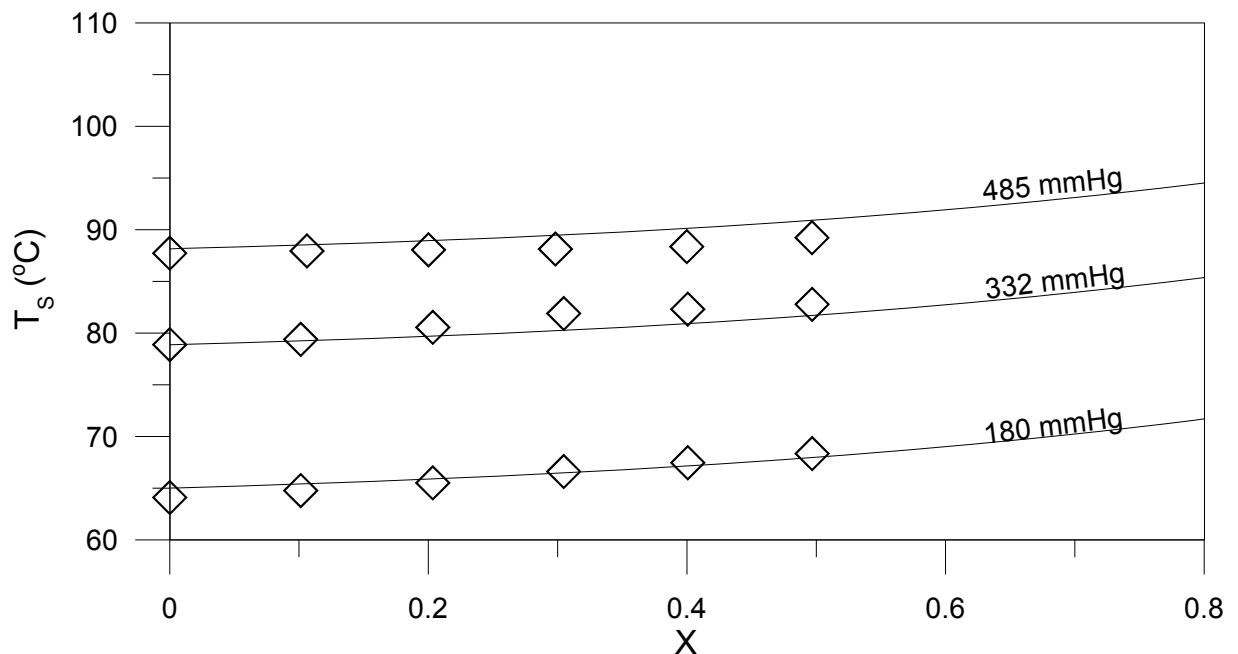


Figura 4.10 – Comparação entre valores experimentais (símbolos) e calculados (curvas: Equação 2.3 com $PM_B=138,44 \text{ g mol}^{-1}$) de temperatura de ebulição de soluções de extrato solúvel de erva-mate em diferentes concentrações de sólidos e pressões.

Um aspecto final importante relacionado as temperaturas de ebulição das soluções obtidas neste trabalho é que o máximo EPE observado, atingido próximo a pressão atmosférica e na máxima concentração de sólidos, é da mesma ordem de grandeza do maior valor reportado para soluções de café na Figura 2.5 (TELIS-ROMERO *et al.*, 2002). Esta é uma significativa evidência que corrobora os resultados de EPE experimentalmente obtidos para extratos aquosos de erva-mate.

4.3 CALOR ESPECÍFICO E DENSIDADE DE SOLUÇÕES DE EXTRATO SOLÚVEL DE ERVA-MATE

Os valores experimentais de calor específico das soluções investigadas de extrato de erva em função da umidade em base seca são demonstrados na Figura 4.11. A curva representa os resultados de um modelo desenvolvido a partir do conceito de que o produto do calor específico pela massa dos diferentes constituintes é uma

propriedade aditiva (Equação 4.7). No presente caso assumiu-se que os únicos componentes do material são extrato em pó solúvel e água. Os parâmetros ajustáveis do modelo foram obtidos aplicando o método de otimização de Levenberg-Marquadt envolvendo os dados experimentais reportados na Figura 4.11. Uma comparação entre o valor da segunda constante do lado direito da igualdade na Equação (4.7) e o calor específico da água reportado na literatura (VALENTAS *et al.*, 1997) revela a consistência do procedimento de ajuste, visto que uma diferença de apenas 2% foi encontrada.

$$Cp_s = 1528X + 4184(1 - X) \quad (4.7)$$

$$X = (1 + Y_A)^{-1} \quad (4.8)$$

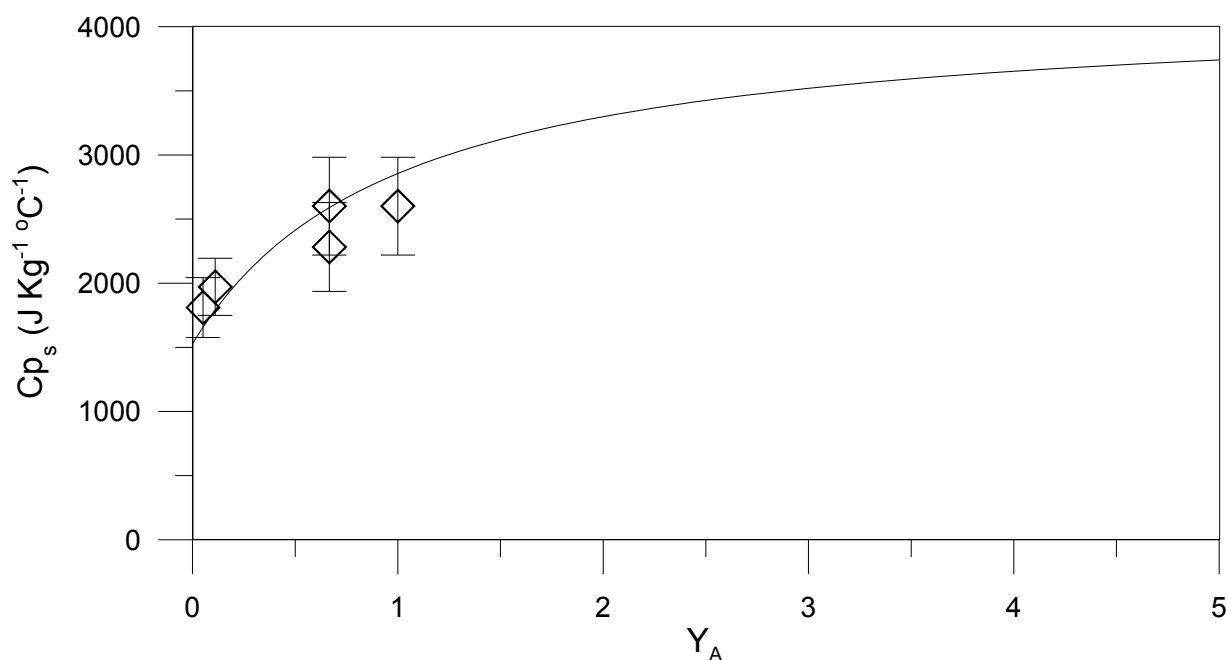


Figura 4.11 – Efeito da umidade em base seca (Y_A) sobre o calor específico de soluções de extrato solúvel de erva-mate.

Os resultados reportados na Figura 4.11 indicam que o calor específico das soluções tende ao do produto seco e da água pura quando a umidade em base seca se aproxima de zero e do infinito, respectivamente. A Equação (4.8), a qual representa a relação entre a fração mássica de sólidos e a umidade em base seca, demonstra que quando a umidade em base seca tende ao infinito a fração mássica de sólidos tende a zero e a de água tende a unidade.

A relação entre a umidade em base seca e a fração mássica de água (umidade em base úmida) é prontamente obtida a partir da Equação (4.8), visto que a fração mássica de sólidos e de água é igual a unidade.

Um diagrama de entalpia das soluções de extrato solúvel em pó de erva-mate é apresentado na Figura 4.12. As curvas na parte inferior e superior representam a variação de entalpia em função da fração mássica de sólidos a 20 e a 100°C, enquanto as demais são referentes as temperaturas intermediárias de 40, 60 e 80°C. Cada curva é obtida por simples multiplicação da Equação (4.7) pela temperatura.

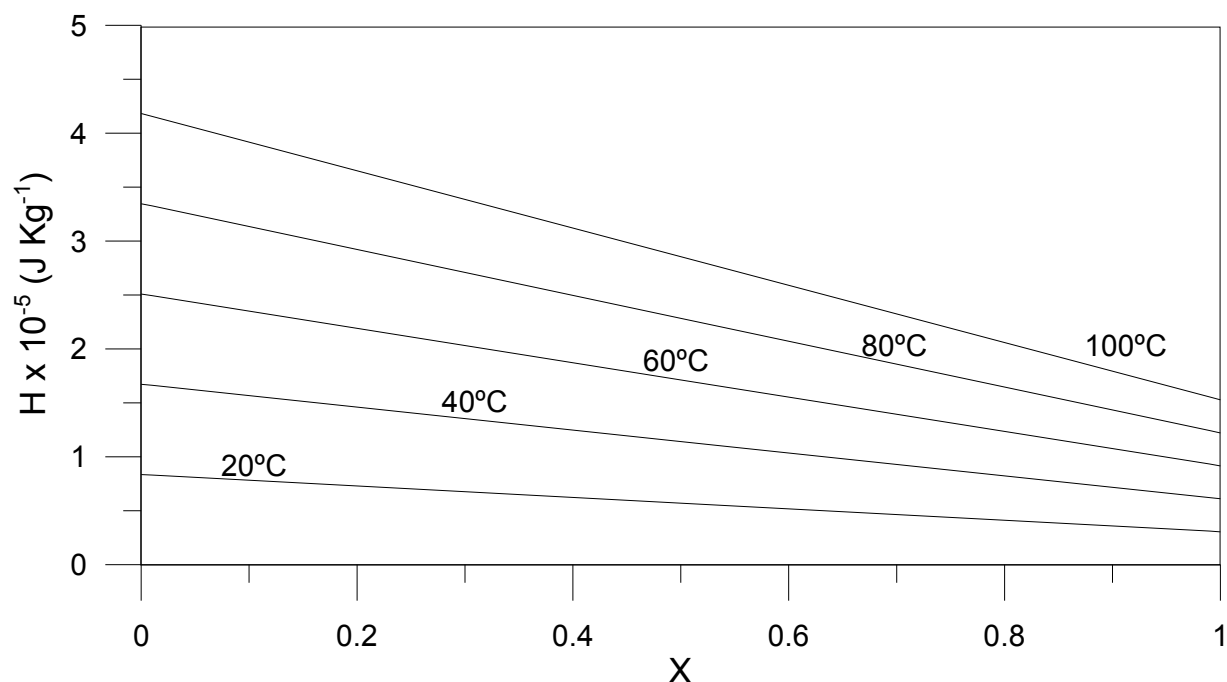


Figura 4.12 – Diagrama de entalpia das soluções de extrato solúvel de erva-mate em diferentes frações mássicas de sólidos solúveis e temperaturas.

Os resultados dos ensaios de determinação de densidade são apresentados na Figura 4.13. Os valores experimentais, representados por símbolos, foram utilizados para ajuste de parâmetros de um modelo (Equação 4.9) previamente reportado na literatura para cálculo da densidade aparente de misturas (ZANOELO *et al.*, 2010). A aplicação do método de otimização de Levenberg-Marquadt, assumindo que a densidade da água (ρ_A) igual 1000 kg m^{-3} , resultou em um valor de densidade do extrato seco (ρ_E) igual a 260 kg m^{-3} .

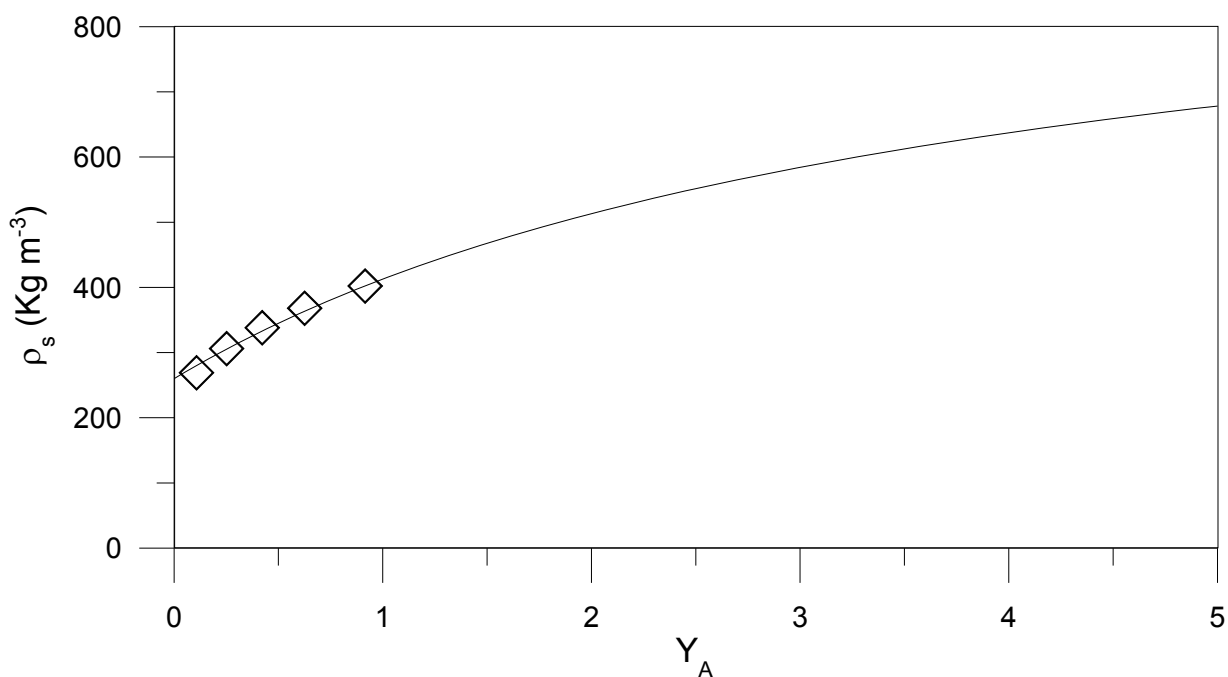


Figura 4.13 – Efeito da umidade em base seca (Y_A) sobre a densidade aparente de soluções de extrato solúvel de erva-mate.

$$\rho_s = \frac{\rho_A \rho_E}{\rho_E (1 - X) + \rho_A X} \quad (4.9)$$

Na Figura 4.13 observa-se uma tendência análoga a encontrada na Figura 4.11, ou seja, quando a umidade em base seca tende a zero ($X \rightarrow 1,0$) e a o infinito ($X \rightarrow 0,0$) os valores nas ordenadas se aproximam da densidade do extrato seco e da densidade

da água, respectivamente. Embora não seja uma prova definitiva da validade dos resultados, na ausência de resultados similares disponíveis na literatura, este fato representa uma evidência que contribui positivamente para este propósito.

4.4 ENSAIOS DE EVAPORAÇÃO PARA CONCENTRAÇÃO DE SOLUÇÕES DE EXTRATO SOLÚVEL DE ERVA-MATE

O objetivo desta secção é demonstrar resultados experimentais e de simulação de um processo de concentração de extratos solúveis de erva-mate em um evaporador batelada. O modelo empregado para cálculo das variáveis ao longo do ensaio é representado por um sistema de equações diferenciais ordinárias (EDO's) proposto no capítulo anterior (Equações 3.9, 3.12 e 3.14). A solução deste sistema permite a estimativa da fração mássica de água, da massa de solução no recipiente e da temperatura. Entretanto, a fim de que o sistema seja compatível determinado são necessárias duas equações algébricas lineares adicionais para cálculo da variação de fração mássica de sólidos e da área de transferência de calor. A primeira é prontamente obtida visto que o somatório das frações mássica de sólido seco e água deve ser igual a unidade. Entretanto, a segunda requer uma análise mais detalhada, a qual será apresentada a seguir.

A variação da área de transferência de calor durante a evaporação pode ser correlacionada ao volume de material no recipiente. As Equações (3.20) e a (3.23) foram desenvolvidas no capítulo anterior e são expressões da área e volume de um recipiente esférico em função da altura, respectivamente. Isolando a variável h da Equação (3.20) e substituindo-a na Equação (3.23) resulta na Equação (4.10), a qual correlaciona a área ao volume, mas que é implícita em A .

$$A = 2\pi rh \quad (3.20)$$

$$V = \frac{\pi h^2(3r - h)}{3} \quad (3.23)$$

$$A^3 - 6\pi r^2 A^2 + 24\pi^2 r^3 V = 0 \quad (4.10)$$

Um procedimento alternativo simplificado para obtenção de uma relação que contorna a dificuldade de utilização da expressão implícita acima proposta consiste em atribuir valores a h de 0,0 a R e estimar a área através da Equação (3.20) e o volume a partir da (3.23). De posse de um conjunto de dados que correlaciona a área ao volume propõe-se uma expressão empírica que correlaciona estas variáveis (Equação 4.11). De fato, a curva representada na Figura 4.14 foi obtida adotando-se este procedimento e substitui perfeitamente a Equação (4.10).

$$A = 6,472 \times 10^{-4} + 0,1526V - 1,7718V^2 + 10,9420V^3 \quad (4.11)$$

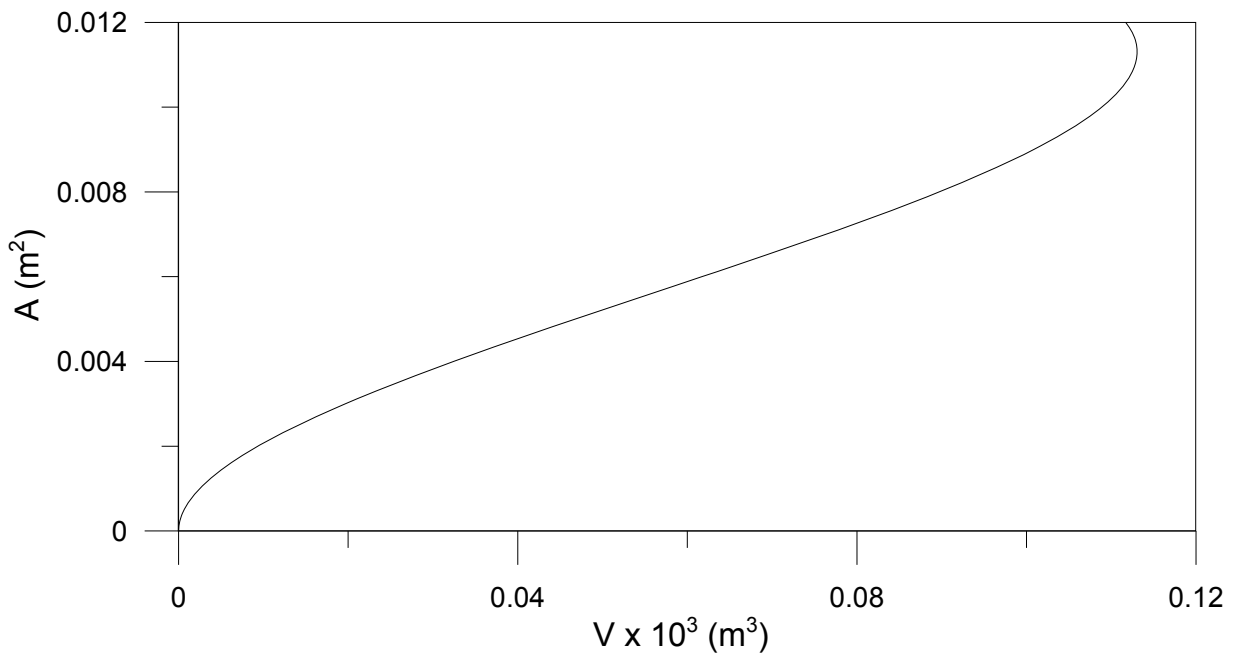


Figura 4.14 – Relação entre a área de transferência de calor e volume de solução no evaporador dado pela Equação (4.11).

Visto que a relação entre o volume e a massa de material pode ser facilmente obtida a partir da Equação (4.9), a área de transferência de calor pode ser determinada

como uma função da massa de solução, a qual pode ser estimada pelo sistema de EDO's acima mencionado.

A Tabela 4.1 apresenta resumidamente as condições de operação utilizadas nos ensaios de evaporação. As Figuras 4.15 a 4.18 são pertinentes ao primeiro ensaio, enquanto as Figuras 4.19 a 4.23 são referentes ao segundo experimento de concentração de extratos solúveis de erva-mate por evaporação.

Tabela 4.1 – Condições de operação de dois experimentos de concentração de soluções de extratos solúveis em pó de erva-mate em um evaporador batelada de bancada.

Variáveis	Ensaio 1	Ensaio 2
t (s)	3600	5400
Massa inicial de solução (kg)	0,1001	0,1008
Fração mássica inicial de sólidos	0,065	0,049
Fração mássica inicial de água	0,935	0,951
Coefficiente global médio de transferência de calor ($\text{kJ s}^{-1} \text{m}^{-2} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	0,0572	0,0659
Nível inicial de líquido no evaporador (m)	0,0441	0,0442
Pressão (mmHg)	686	484 (475 a 492)
Temperatura média do meio aquecedor ($^\circ\text{C}$)	248	147

As Figuras 4.15 e 4.20 apresentam uma comparação entre os resultados experimentais e calculados de fração mássica de sólidos nas pressões indicadas na Tabela 4.1, respectivamente. Observa-se que em ambos os casos o modelo é capaz de prever a variação da propriedade investigada em função do tempo. Como esperado, os resultados calculados com o modelo de evaporação indicam um incremento

exponencial da fração mássica de sólidos caso o experimento continuasse em períodos superiores aos adotados nos ensaios experimentais.

A variação da fração mássica de água em função do tempo de ensaio em um evaporador batelada esta representado nas Figuras 4.16 para pressão de 686 mmHg e na Figura 4.21 operando a pressão entre 475 e 492 mmHg. Também nesta situação, o modelo reproduz corretamente os dados experimentais e prevê uma diminuição acentuada da variável investigada para tempos de evaporação superiores aos investigados experimentalmente.

Uma comparação entre os resultados experimentais e calculados da variação de massa da solução em função do tempo em um evaporador batelada operando a pressão 686 mmHg e outro ensaio na faixa de 475 a 492 mmHg está representada nas Figuras 4.17 e 4.22, respectivamente. Ambas as figuras ilustram a diminuição da massa da solução em função do tempo e a correta descrição dos resultados experimentais através do modelo. O ligeiro desvio observado é atribuído ao fato de que a variação experimental da massa da solução foi estimada através da fração mássica utilizando a Equação (3.7). Uma melhor estimativa dos dados experimentais poderia ser obtida tendo conhecimento da massa de solvente evaporado nos diferentes intervalos investigados.

As Figuras 4.18 e 4.23 reportam os dados de temperatura de ebulição da solução em função do tempo nas condições dos ensaios 1 e 2 reportados na Tabela 4.1, respectivamente. Verificou-se uma ótima concordância entre os dados calculados e os experimentais. O aumento pouco significativo da temperatura de ebulição da solução ao longo do tempo pode ser atribuído aos baixos valores de fração mássica de sólidos nos ensaios experimentais. Entretanto, observa-se que o modelo estima um incremento exponencial das temperaturas para períodos superiores ao empregado nos experimentos.

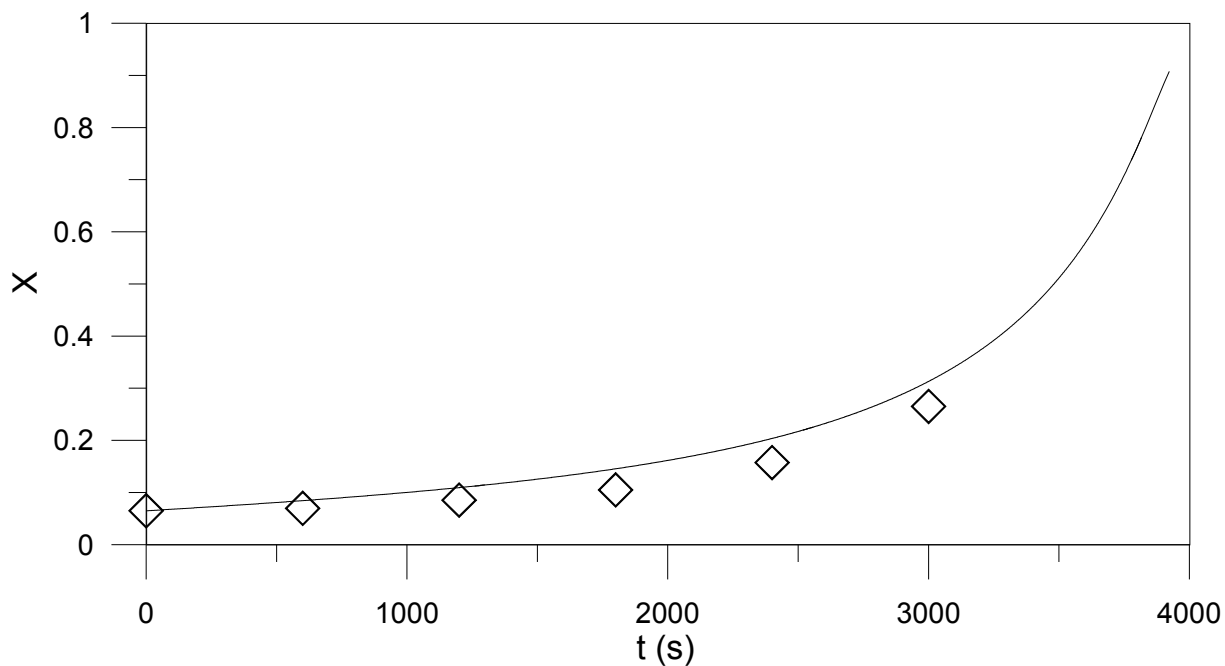


Figura 4.15 – Variação experimental (símbolos) e calculada (curva) da fração mássica de sólidos em função do tempo em um evaporador batelada operando a 686 mmHg.

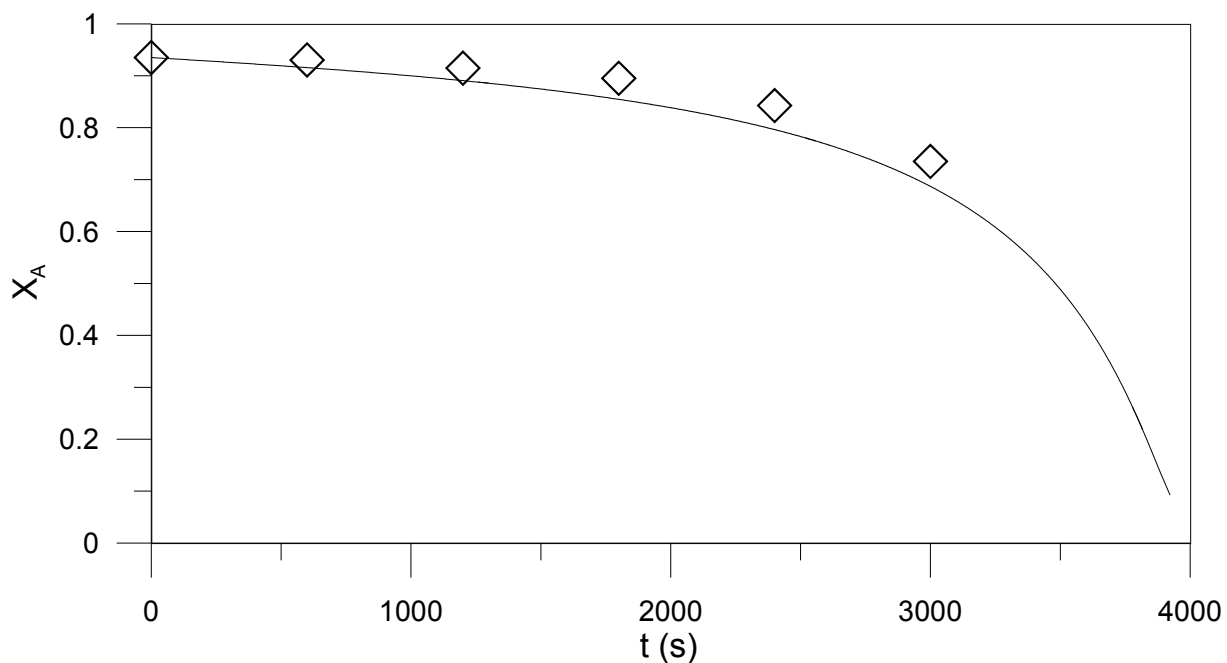


Figura 4.16 – Variação experimental (símbolos) e calculada (curva) da fração mássica de água em função do tempo em um evaporador batelada operando a 686 mmHg.

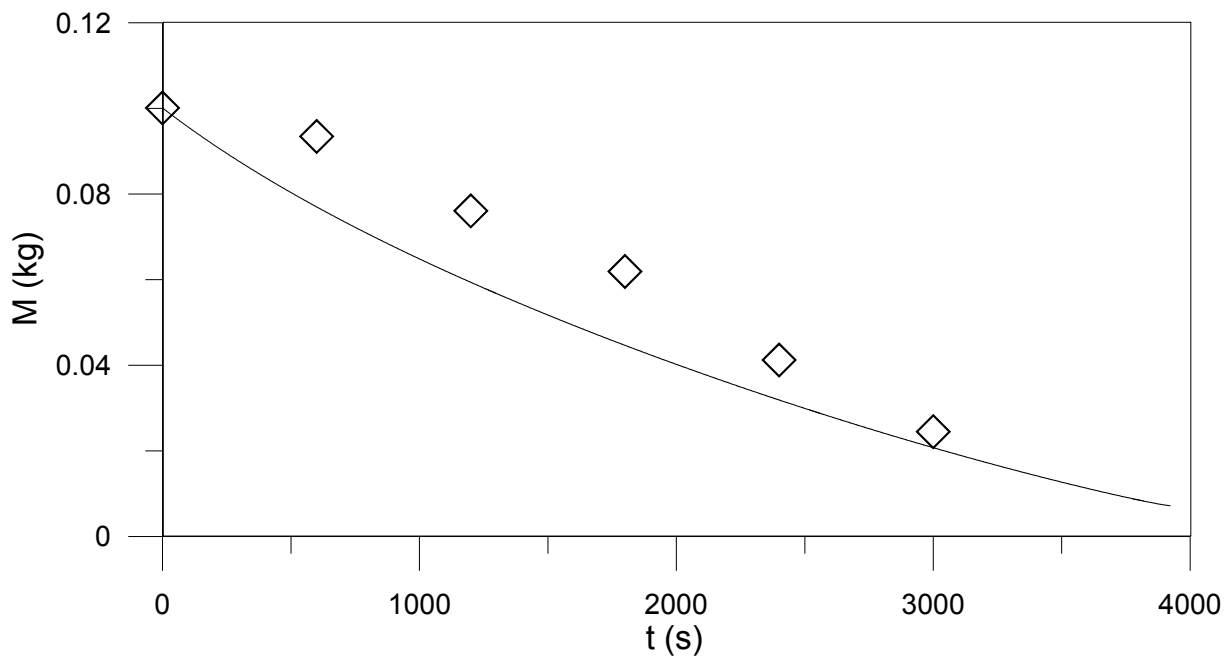


Figura 4.17 – Variação experimental (símbolos) e calculada (curva) da massa de solução em função do tempo em um evaporador batelada operando a 686 mmHg.

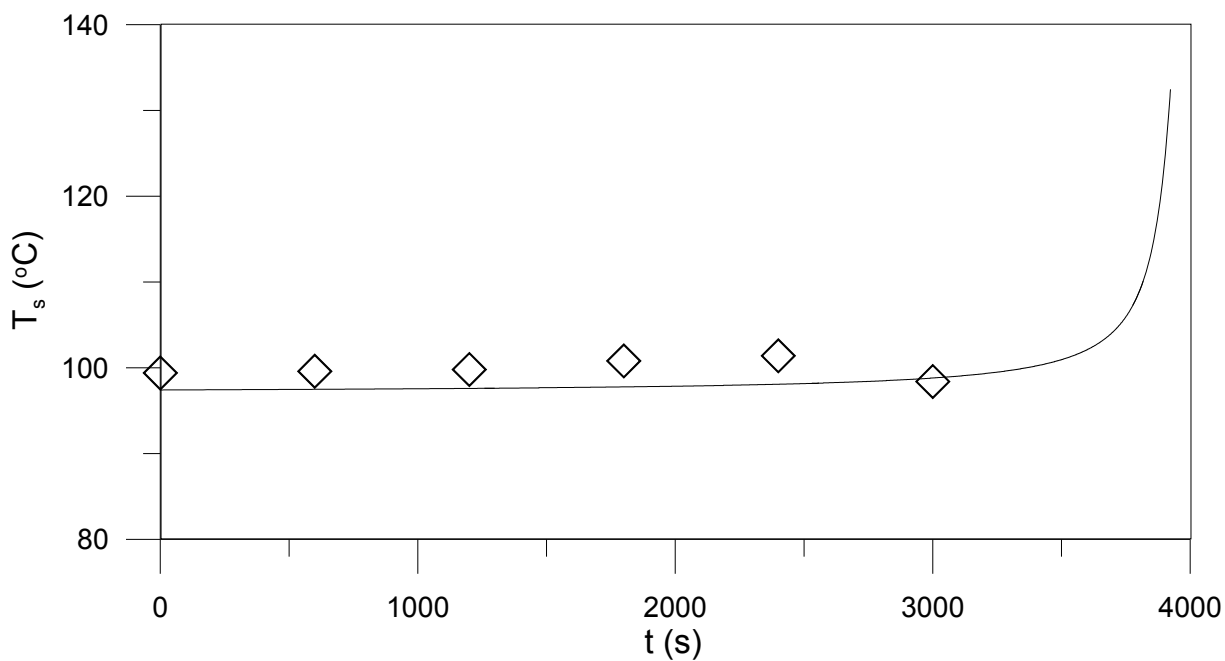


Figura 4.18 – Variação experimental (símbolos) e calculada (curva) da temperatura da solução em função do tempo em um evaporador batelada operando a 686 mmHg.

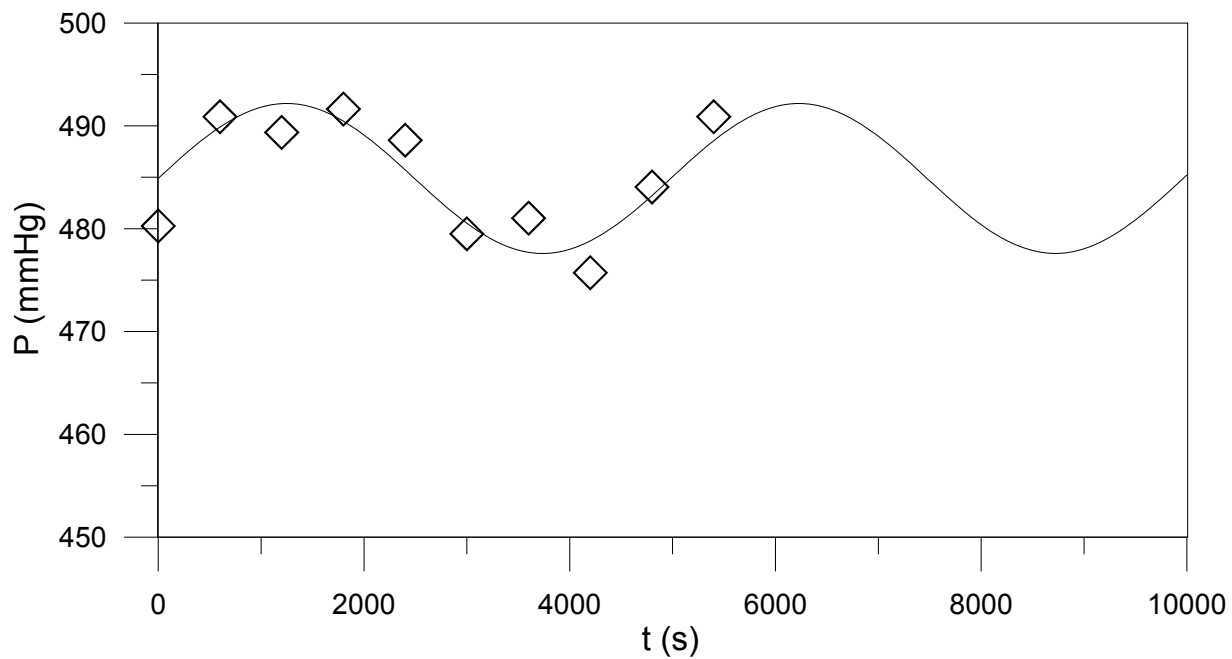


Figura 4.19 – Variação experimental (símbolos) e calculada (curva) da pressão no evaporador a vácuo ao longo do ensaio.

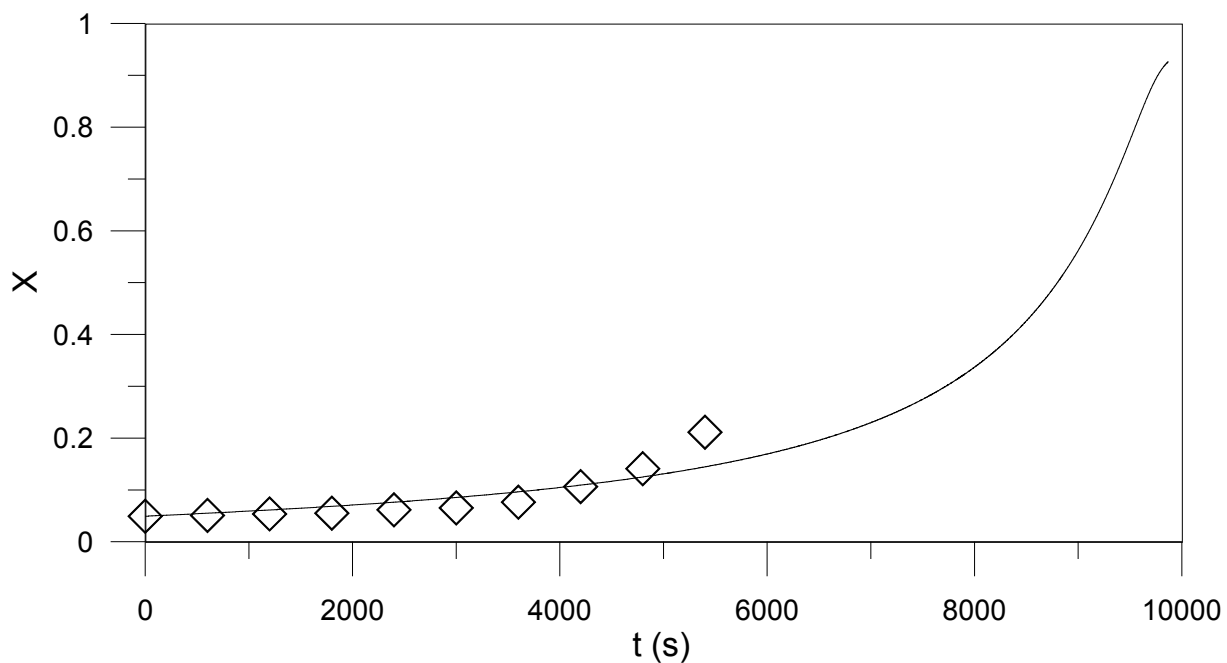


Figura 4.20 – Variação experimental (símbolos) e calculada (curva) da fração mássica de sólidos em função do tempo em um evaporador batelada operando a 484 mmHg.

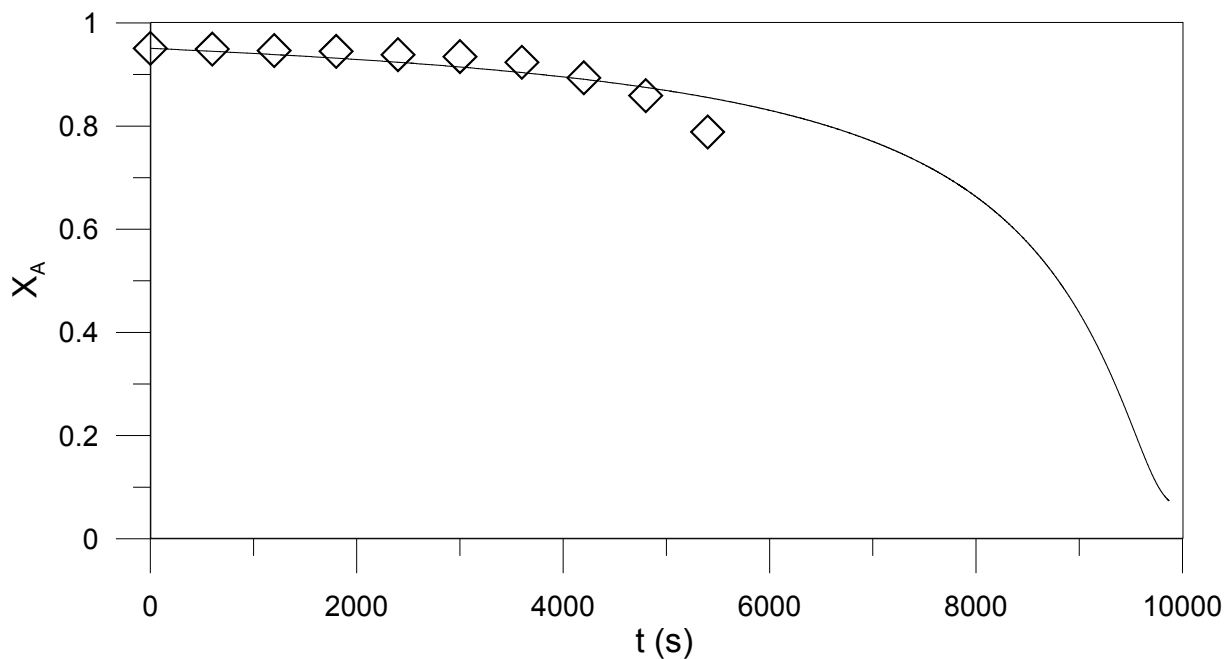


Figura 4.21 – Variação experimental (símbolos) e calculada (curva) da fração mássica de água em função do tempo em um evaporador batelada operando a 484 mmHg.

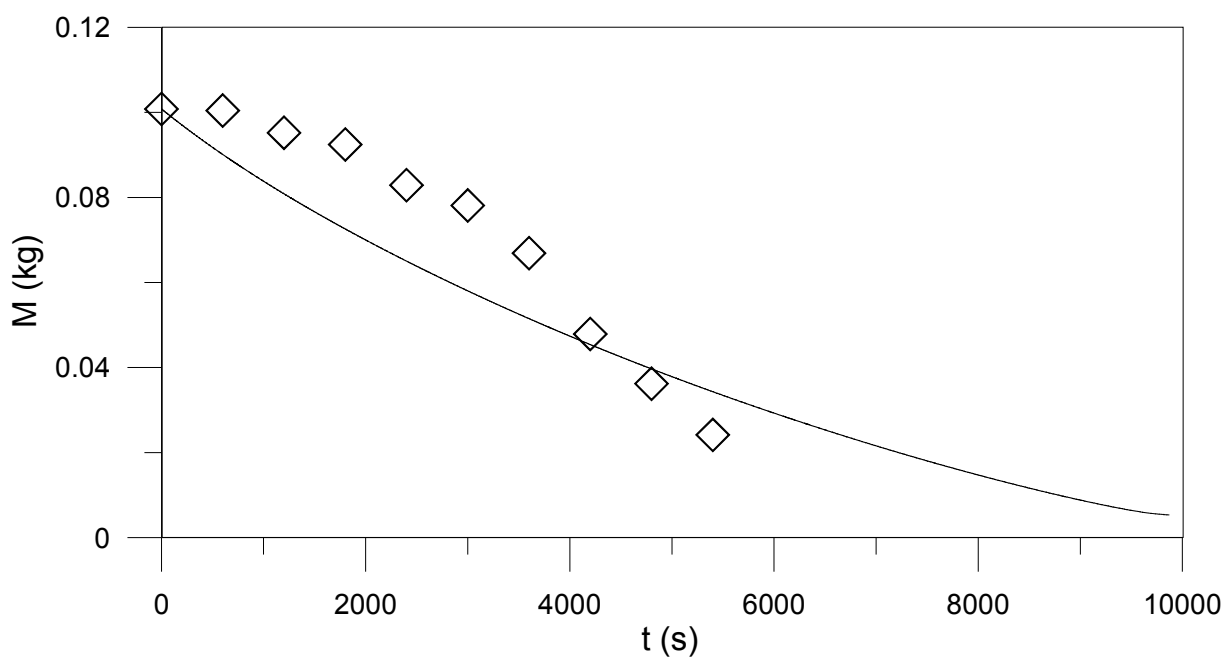


Figura 4.22 – Variação experimental (símbolos) e calculada (curva) da massa de solução em função do tempo em um evaporador batelada operando a 484 mmHg.

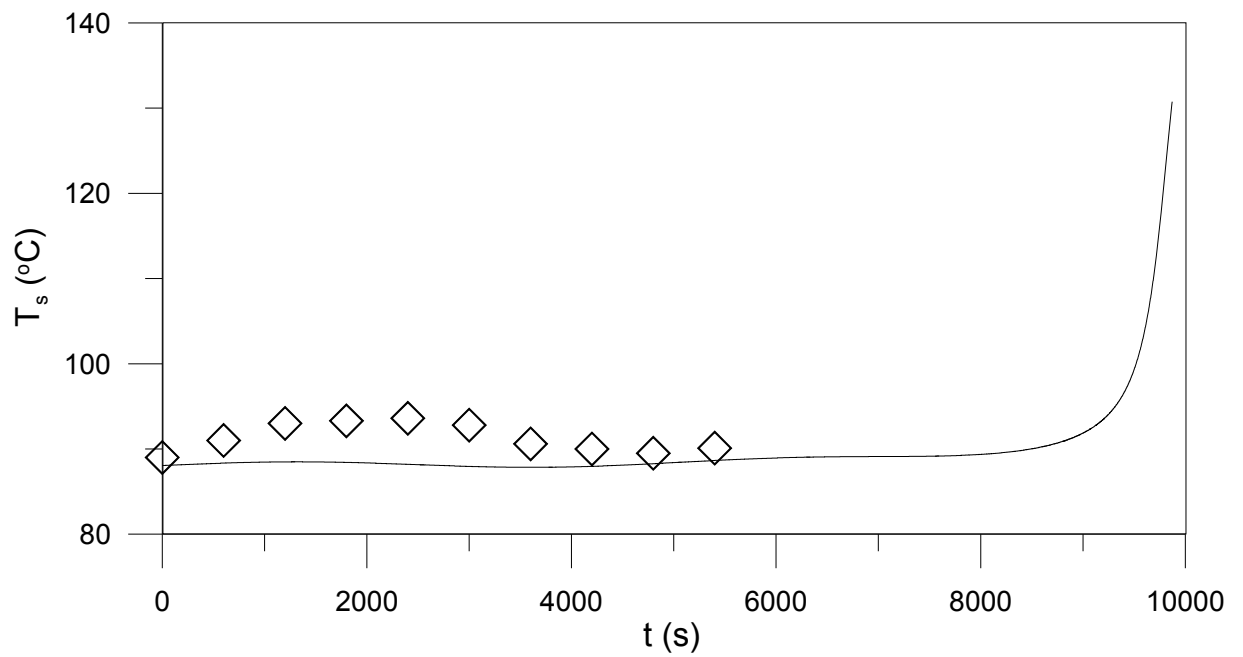


Figura 4.23 – Variação experimental (símbolos) e calculada (curva) da temperatura da solução em função do tempo de ensaio em um evaporador batelada esférico operando a 484 mmHg.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Os resultados experimentais obtidos de temperatura de ebulição de água, acetona, álcool etílico e soluções de sacarose encontram-se próximos aos valores reportados na literatura para os mesmos líquidos. A variação experimental da temperatura de ebulição da água pura com a pressão é validada pela equação de Antoine. Estas diferenças residuais entre valores obtidos neste trabalho e dados previamente disponíveis confirmam a consistência do ebulliômetro e das medidas de temperatura e pressão realizadas neste equipamento.

Os efeitos positivos da fração mássica de sólidos e da pressão sobre a temperatura de ebulição de soluções de extrato solúvel de erva-mate estão em acordo com resultados obtidos na literatura para produtos similares. Todos os modelos propostos descreveram corretamente a variação experimental desta propriedade termodinâmica em função dos fatores investigados.

O calor específico e a densidade aparente do extrato seco, bem como a influência da fração mássica de água sobre estas propriedades, foram determinados. O incremento do calor específico e da densidade com o aumento do teor de água no material, observado nesta investigação, é uma evidência extensivamente reportada na literatura para alimentos em geral.

O modelo matemático proposto para simulação do processo de concentração de infusões obtidas a partir de ramos e folhas de erva-mate foi validado com resultados de ensaios de evaporação em batelada. As propriedades termodinâmicas experimentalmente obtidas foram essenciais para a descrição correta do comportamento experimentalmente observado.

Do ponto-de-vista prático, os resultados obtidos e apresentados nesta investigação constituem importantes informações que podem ser aplicadas sem restrição para o dimensionamento e otimização de evaporadores industriais de soluções de extratos de erva-mate. A implementação desta operação, como uma etapa preliminar da secagem por atomização para produção de extrato solúvel em pó de erva-mate, reduziria o consumo de energia e os custos de transportes associados a obtenção do referido produto em escala comercial.

Como sugestão para trabalhos futuros, seria importante investigar em detalhe todas as etapas da cadeia produtiva do processo de obtenção de extrato solúvel em pó de erva-mate, mas enfatizando principalmente o processo posterior ao da evaporação. Em especial, este detalhamento daria enfoque a etapa de secagem dos extratos, simulando e modelando atomizadores ou liofilizadores, construindo curvas de secagem em diferentes pressões e desenvolvendo um modelo teórico para minimizar custos de energia e padronização na qualidade do produto final.

REFERÊNCIAS

ABITANTE, A.L. **Modelagem Dinâmica e Análise de um Sistema de Controle de Umidade de Folhas de Erva-Mate em Secadores Contínuos de Esteira**. 78 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Setor de Engenharia, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2007.

AOAC - **Association of Official Analytical Chemists**. Norma nº 985.19. Washington, 1970. Disponível em: <http://www.aoac.org/oma_revision/toc.htm>. Acesso em 10/10/2009.

AQUARONE, E.; BORZANI, W.; SCHMIDELL, W.; LIMA, U.A. **Biotecnologia Industrial: Biotecnologia na Produção de Alimentos**. São Paulo: Ed. Edgard Blucher LTDA, v. 4, 2001.

BARROW, G.M. **Physical Chemistry**. 5th ed. New York: McGraw-Hill Book Company, 1988.

BASTOS, D.H.M.; OLIVEIRA, D.M.; MATSUMOTO, R.L.T.; CARVALHO, P.O.; RIBEIRO, M.L. Yerba Maté Composition and Pharmacological Properties. **Medicinal and Aromatic Plant Science and Biotechnology**, v. 1, n. 1, p. 37-46, 2007.

BASTOS, D.H.M; ISHIMOTO, E.Y.; MARQUES, M.O.M; FERRI, A.F.; TORRES, E.A.F.S. Essential Oil and Antioxidant Activity of Green Mate and Mate Tea (*Ilex paraguariensis*) Infusions. **Journal of Food and Analysis**, v. 19, n. 6, p. 538-543, 2006.

BENINCÁ, C. **Estabilidade do Ácido 5-O-Cafeoilquínico: Relação entre a Cinética Química e o Processamento de Erva-Mate**. 68 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

BENINCÁ, C.; KASKANTZIS, G.; ZANOELO, E.F. Experimental Study of Chemical Kinetics and Simulation of 5-O-Caffeoylquinic Acid Oxidation During Manufacturing of Mate (*Ilex paraguariensis*). **Biosystems Engineering**, v. 104, n. 4, p. 503-509, 2009.

BLACKADDER, D.A.; NEDDERMAN, R.M. **Manual de Operações Unitárias**. São Paulo: Hemus Editora Ltda, 2004.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RE nº 130, de 19 de fev.1999 Regulamento Técnico para Fixação de Identidade e Qualidade de Café Solúvel. Diário Oficial da União. Brasília, DF, 25 fev. 1999.

BUFFO, R.A.; PROBST, K.; ZEHENTBAUER, G.; REINECCIUS, G.A. Effects of Agglomeration on the Properties of Spray-Dried Encapsulated Flavours. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 17, n. 4, p. 292-299, 2002.

CAPRISTE, G.H.; LOZANO, J.E. Effect of Concentration and Pressure on the Boiling Point Rise of Apple Juice and Related Sugar Solutions. **Journal of Food Science**, v. 53, n. 3, p. 865–895, 1988.

CARDOZO JUNIOR, E.L.; FERRARESE-FILHO, O.; CARDOZO FILHO, L.; FERRARESE, M.L.L.; DONADUZZI, C.M.; STURION, J.A. Methylxanthines and Phenolic Compounds in Mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.) Progenies Grown in Brazil. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 20, n. 7, p. 553–558, 2007.

CARVALHO, P.E.R. **Espécies Arbóreas Brasileiras. Embrapa Informações Tecnológicas**. Colombo: Embrapa Floresta, p. 1039, 2003.

DA CROCE, D.M. Características Físico-Químicas de Extratos de Erva-Mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil) no Estado de Santa Catarina. **Ciência Florestal**, v. 2, n. 2, p. 107-113, 2002.

EIBL, B.; FERNANDEZ, R.; KOZARIK, J.; LUPI, A.; MONTAGNINI, F.; NOZZI, D. Agroforestry Systems with *Ilex paraguariensis* (American Holly or Yerba Mate) and Native Timber Trees on Small Farms in Misiones. **Agroforestry Systems**, v. 48, n. 1, p. 1–8, 2000.

Embrapa – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Cultivo de erva-mate. **Embrapa Florestas – Sistema de Produção**, 2005. Disponível em <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Ervamate/CultivodaErvaMate/18_5_preparacao_do_cha_mate_tostado.htm>. Acessado 11/02/2010.

ESMELINDRO, M.C.; TONIAZZO, G.; WACZUK, A.; DARIVA, C.; OLIVEIRA, D. Caracterização Físico-Química da Erva-mate: Influência das Etapas do Processamento Industrial. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 22, n. 2, p. 199-204, 2002.

FOUST, A.S.; WENZEL, L.A.; CLUMP, C.W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L.B. **Princípios das Operações Unitárias**. 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1982.

GAVA, A.J. **Princípios de Tecnologia de Alimentos**. São Paulo: Nobel, 2007.

HELDMAN, D.R.; LUND, D.B. **Handbook of Food Engineering**. 2nd ed. Florida: CRC Press, 2007.

HELDMAN, D.R.; SINGH, R.P. **Food Process Engineering**. 3rd ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 1981.

HECK, C.L.; DE MEJIA, E.G. Yerba Mate Tea (*Ilex paraguariensis*): A comprehensive Review on Chemistry, Health Implications, and Technological Considerations. **Journal Food Science**, v. 72, n. 9, p. 138-151, 2007.

IBARZ, A.; CÁNOVAS, C.V.B. **Unit Operations in Food Engineering**. Florida: CRC Press, 2003.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, **Produção Agrícola Municipal Culturas Temporárias e Permanentes**, v. 29, p. 1-88, 2002.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, **Produção Agrícola Municipal Culturas Temporárias e Permanentes**, v. 31, p. 1-133, 2004.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, **Produção Agrícola Municipal Culturas Temporárias e Permanentes**, v. 33, p. 1-98, 2006.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, **Produção Agrícola Municipal Culturas Temporárias e Permanentes**, v. 35, p. 1-93, 2008.

JAIRAJ, K.S.; SINGH, S.P.; SRIKANT, K. A Review of Solar Dryers Developed for Grape Drying. **Solar Energy**, v. 83, n. 9, p. 1698-1712, 2009.

JENSON, V.G.; JEFFREYS, G.V. **Mathematical Methods in Chemical Engineering**. 2nd ed. London: Academic Press, 1977.

KERN, D.Q. **Processos de Transmissão de Calor**. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois, 1980.

LÓPEZ, P.; ISOLABELLA, S.; ANESINI, C.; FERRARO, G.; FILIP, R. Estudio Cualitativo por HPLC de Los Principios Activos Presentes em Los Extractos de *Ilex paraguariensis* (Yerba Mate) em Las Diferentes Etapas del Procesamiento Industrial. p. 116-121. In: Congresso Sudamericano de la Yerba Mate. Anais. Posadas: INYM, INTA, UNaM, EPAGRI, 2006.

LOURENÇO, R.S.; MEDRADO, M.J.S.; FOWLER, J.A.P.; MOSELE, S.H. Influência do Substrato no Desenvolvimento de Mudanças de Erva-Mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.). **Perspectiva**, v. 24, n. 88, p. 81–99, 2000.

MALHEIROS, G.C. **Estudo da Alteração da Cor e Degradação da Clorofila Durante o Armazenagem de Erva-Mate Tipo Chimarrão**. 103 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Alimentos) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2007.

MAZUCHOWSKI, J.Z.; BRACHT, M.T.; MACCARI, A.J. **Patentes Industriais e as Prioridades para os Investimentos Tecnológicos na Cadeia Produtiva da Erva-Mate**. Curitiba: EMATER-PR / PADCT Erva-Mate, p. 162, 2000.

MAZUCHOWSKI, J.Z.; RÜCKER, N.P. **Diagnóstico e Alternativas para a Erva-Mate**. Curitiba: SEAB/PR, EMATER/PR, 1993.

MAZZAFERA, P. Maté Drinking: Caffeine and Phenolic Acid Intake. **Food Chemistry**, v. 60, n. 1, p. 67-71, 1997.

McCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 7th ed. New York: McGraw-Hill, 2005.

MOREIRA, R.F.A.; TRUGO, L.C.; DE MARIA, C.A.B. Componentes Voláteis do Café Torrado. Parte II. Compostos Alifáticos, Alicíclicos e Aromáticos. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 195-203, 2000.

MUJUMDAR, A.S. **Handbook of Industrial Drying**. New York: Marcel Dekker, p. 730, 1995.

NEUMANN, R.I. In: Anuário Brasileiro da Erva-Mate (Ri Neumann, ed.), p. 79, Gazeta Grupo de Comunicação, Santa Cruz, Brasil, 1999.

OLIVEIRA, G.A. **Modelagem e Análise de um Processo de Cozimento de Balas Mastigáveis**. 69 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões. Erechim, 2006.

OLIVEIRA, G.A.; NOGUEIRA, M.R.C.; BRUSAMARELLO, C.Z.; CORAZZA, M.L.; CORAZZA, F.A. A Hybrid Approach to Modeling of an Industrial Cooking Process of Chewy Candy. **Journal of Food Engineering**, v. 89, n. 3, p. 251-257, 2008.

PARK, K.J.; YADO, M.K.M.; BROD, F.P.R. Estudo de Secagem em Pêra Bartlett (*Pyrus sp.*) em Fatias. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 21, n. 3, p. 288-292, 2001.

PASINATO, R. **Aspectos Etnoentomológicos, Sócio-Econômicos e Ecológicos Relacionados à Cultura da Erva-Mate (*Ilex paraguariensis*) no Município de Salto do Lontra**. 112 f. Dissertação (Mestrado em Ecologia de Agrossistemas) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.

PASSANT, N.R.; RICHARDSON, S.J.; SWANNEL, R.P.J; GIBSON, N.; WOODFIELD, M.J.; VANDERLUGT, J.P.; WOLSINK, J.H.; HESSELINK, P.G.M. Emissions of Volatile Organic-Compounds (vocs) from the Food and Drink Industries of the European-Community. **Atmospheric Environment Part a General Topics**, v. 27, n. 16, p. 2555-2566, 1993.

PEÑA, L.M.R., **Estudo da Instantaneização de Misturas Contendo Cacau em Pó por Aglomeração com Jato de Vapor**. 259 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

PENTEADO, S.R.C.; IEDE, E.T.; LEITE, M.S.P. Pragas da Erva-Mate: Perspectivas de Controle, p. 27-38. In: II Congresso Sul-Americano da Erva-Mate e III Reunião Técnica da Erva-mate. Encantado, ed. dos Organizadores, 2000.

PERALTA, J.M.; SCHMALKO, M.E. Modeling Heat and Mass Transfer in the Heat Treatment Step of Yerba Maté Processing. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 24, n. 1, p. 73-82, 2007.

PEREZ, L.H. Chá-Mate e Especiarias: Exportações Brasileiras de 1996 a 2006. **Informações Econômicas**, v. 7, n. 7, p. 40-49, 2007.

PERRY, R.; CHINTON, C. **Manual de Engenharia Química**. 5 ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1986.

PÍSECKÝ, J. **Evaporation and Spray Drying in the Dairy Industry. Handbook of Industrial Drying**. New York: Marcel Dekker, v. 1, p. 715-742, 1995.

PÍSECKÝ, J. Spray Drying in the Cheese Industry. **International Dairy Journal**, v. 15, n. 6, p. 531-536, 2005.

RAMALLO, L.A; LOVERA, N.N.; SCHMALKO, M.E. Effect of the Application of Intermittent Drying on *Ilex paraguariensis* Quality and Drying Kinetics. **Journal of Food Engineering**, v. 97, n. 2, p. 188-193, 2010.

RÉ, M.I. Microencapsulation by Spray Drying. **Drying Technology**, v. 16, n. 6, p. 1195-1236, 1998.

SANSBERRO, P.; REY, H.; BERNARDIS, A.; LUNA, C.; COLLAVINO, M.; MROGINSKI, L. Plant Regeneration of *Ilex paraguariensis* (Aquifoliaceae) by in Vitro Culture of Nodal Segments. **Biocell**, v. 24, n. 1, p. 53-63, 2000.

SANTOS, T.B. **Estudo Cinético da Oxidação Enzimática do Ácido 5-O-Cafeoilquínico por Polifenoloxidasas**. 61 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Setor de Engenharia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

SASSERON, J.L. **Avaliação de Propriedades Físicas e Curvas de Secagem, em Camadas Finas, de Amêndoas de Cacau (*Theobroma cacao* L.)**. 61 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1984.

SBS – Sociedade Brasileira de Silvicultura. **Fatos e números do Brasil Florestal**, 2007.

SCHMALKO, M.E.; MORAWICKI, R.O.; RAMALLO, L.A. Simultaneous Determination of Specific Heat Capacity and Thermal Conductivity Using the Finite-Difference Method. **Journal of Food Engineering**, v. 31, n. 4, p. 531-540, 1997.

SCHUBERT, H. Instantization of Powdered Food Products. **International Chemical Engineering**, v. 33, n. 1, p. 28-45, 1993.

SEAB - Secretaria da Agricultura e do Abastecimento do Paraná. **Erva-mate – Prospecção Tecnológica da Cadeia Produtiva. Documento Executivo**. Curitiba, p. 27, 1997.

SEAB - Secretaria da Agricultura e do Abastecimento do Paraná.. **Patentes industriais e as prioridades para os investimentos tecnológicos na cadeia produtiva da erva-mate**, p. 162, 2000.

SIDRA, Sistema IBGE de Recuperação Automática. **Produção da Extração Vegetal e da Silvicultura**. Disponível em: < <http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/tabela/protabl.asp> >. Acessado 13/02/2010.

SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C.; ABBOTT, M.M. **Introdução a Termodinâmica da Engenharia Química**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

STRAATSMA, J.; VAN HOUWELINGEN, G.; STEENBERGEN, A.E.; DE JONG, P. Spray Drying of Food Products: 1. Simulation Model. **Journal of Food Engineering**, v. 42, n. 2, p. 67-72, 1999.

STRUMILLO, C.; KUDRA, T. **Drying: Principles, Applications and Design**. New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1986.

TELIS-ROMERO, J.; CABRAL, R.A.F.; KRONKA, G.Z.; TELIS, V.R.N. Elevation on Boiling Point of Coffee Extract. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 19, n. 1, p. 119–126, 2002.

TEUNOU, E.; FITZPATRICK, J.J.; SYNNOTT, E.C. Characterization of Food Powder Flowability. **Journal of Food Engineering**, v. 39, n. 1, p. 31-37, 1999.

VALENTAS, K.; ROTSTEIN, E.; SINGH, R.P. **Handbook of Food Engineering Practice**, New York: CRC Press, 1997.

VEGA, C.; GOFF H.D.; ROOS Y.H. Spray Drying of High Sucrose Dairy Emulsions: Feasibility and Physicochemical Properties. **Journal of Food Science**, v. 70, n. 3, p. 244–251, 2005.

VEGA, C.; ROOS Y.H. Invited Review: Spray-Dried Dairy and Dairy-Like Emulsions—Compositional Considerations. **Journal of Dairy Science**, v. 89, n. 2, p. 383-401, 2006.

VIDOR, M.A.; RUIZ, C.P.; MORENO, S.V.; FLOSS, P.A. Variabilidade Genética em um Ensaio de Progênes de Erva-Mate (*Ilex paraguariensis* St. Hil.). **Ciência Rural**, v. 32, n. 4, p. 583-587, 2002.

ZANOELO, E.F.; ABITANTE, A.; MELEIRO, L.A. Dynamic Modeling and Feedback Control for Conveyors-Belt Dryers of Mate Leaves. **Journal of Food Engineering**, v. 84, n. 3, p. 458–468, 2008.

ZANOELO, E.F. A Theoretical and Experimental Study of Simultaneous Heat and Mass Transport Resistances in a Shallow Fluidized Bed Dryer of Mate Leaves, **Chemical Engineering and Processing**, v. 46, n. 12, p. 1365-1375, 2007.

ZANOELO, E.F.; BENINCÁ, C. Chemical Kinetics of 5-O-Caffeoylquinic Acid in Superheated Steam: Effect of Isomerization on Mate (*Ilex paraguariensis*) Manufacturing. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 24, p. 11564-11569, 2009.

ZANOELO, E.F.; BENINCÁ, C.; RIBEIRO, E. Thermophysical Properties of Mate Laves: Experimental Determination and Theoretical. Effect of moisture content. **Journal of Food Process Engineering**, Aceito para publicação 2010.

ZANOELO, E.F.; CARDOZO-FILHO, L.; LARA, E.; CARDOZO-JÚNIOR, L. Superheated Steam-Drying of Mate Leaves and Effect of Drying Conditions on the Phenol Content. **Journal of Food Process Engineering**, v. 29, n. 3, p. 253-268, 2006.

ZANOELO, E.F.; CARDOZO-FILHO, L.; NASCIMENTO-FILHO, I.; CARDOZO-JÚNIOR, L. Um Novo Conceito de Processo para Indústria Ervateira, p. 1-6. In: 3º Congresso Sul Americano de Erva-Mate, Chapecó, 2003.

ZANOELO, E.F.; Di CELSO, G.M.; KASKANTZIS, G. Drying Kinetics of Mate Leaves in a Packed Bed Dryer. **Biosystems Engineering**, v. 96, n. 4, p. 487-494, 2007.

ZANOELO, E.F. Equilibrium Moisture for Mate Leaves. **Biosystems Engineering**, v. 92, n. 4, p. 445-452, 2005.