

VALESCA KOTOVICZ

EXTRAÇÃO RÁPIDA DE COMPOSTOS SOLÚVEIS DE ERVA-MATE (*Ilex paraguariensis*) POR CICLOS DE COMPRESSÃO E DESCOMPRESSÃO HIDROSTÁTICA: EXPERIMENTOS, MODELAGEM E SIMULAÇÃO

CURITIBA

2014

VALESCA KOTOVICZ

EXTRAÇÃO RÁPIDA DE COMPOSTOS SOLÚVEIS DE ERVA-MATE (*Ilex paraguariensis*) POR CICLOS DE COMPRESSÃO E DESCOMPRESSÃO HIDROSTÁTICA: EXPERIMENTOS, MODELAGEM E SIMULAÇÃO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Engenharia de Alimentos – PPGEAL – Setor
de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.
Orientador: Prof. Everton Fernando Zanoelo

CURITIBA

2014

K87e

Kotovicz, Valesca

Extração rápida de compostos solúveis de erva-mate (*Ilex paraguariensis*) por ciclos de compressão e descompressão hidrostática: experimentos, modelagem e simulação. [manuscrito] / Valesca Kotovicz. – Curitiba, 2014.

115f. : il. [algumas color.] ; 30 cm.

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos, 2014.

Orientador: Éverton Fernando Zanoelo.

Bibliografia: p. 91-100.

1. Engenharia de alimentos. 2. Erva-mate. I. Universidade Federal do Paraná. II. Zanoelo, Éverton Fernando. III. Título.

CDD: 664

VALESCA KOTOVICZ

EXTRAÇÃO RÁPIDA DE COMPOSTOS SOLÚVEIS DE ERVA-MATE (*Ilex paraguariensis*) POR CICLOS DE COMPRESSÃO E DESCOMPRESSÃO HIDROSTÁTICA: EXPERIMENTOS, MODELAGEM E SIMULAÇÃO.

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


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


Prof. Dr. PAPA MATAR NDIAYE
Escola de Química, UFRJ


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


Prof.ª Dr.ª AGNES DE PAULA SCHEER
Setor de Tecnologia, UFPR


Prof. Dr. LUIZ FERNANDO DE LIMA LUZ JÚNIOR
Setor de Tecnologia, UFPR

Curitiba, 11 de março de 2014.

RESUMO

O principal objetivo deste estudo foi investigar a cinética de extração sólido-líquido de matéria solúvel das folhas de *Ilex paraguariensis* assistido por pressão hidrostática pulsada (1:600) e por ondas de ultrassom (47kHz). Um grande conjunto de experimentos foi realizado envolvendo uma mistura de água destilada e folhas de erva-mate trituradas, alimentados em um extrator e mantidos a cerca de $16,7\text{ °C} \pm 2,0\text{ °C}$. A influência da pressão sobre as concentrações de soluto no equilíbrio e sobre a velocidade de extração foi examinada no intervalo de pressão 91,4-338,2 kPa, aplicando ou não os ciclos de pressão hidrostática, assim como a sonificação. Para todos os casos, um aumento significativo de tais respostas com impacto positivo direto sobre o rendimento de extração e no tempo de extração foi observado experimentalmente, alterando os fatores investigados (por exemplo, o rendimento de extração foi aumentada de 13 % a 91,4 kPa para cerca de 34 % e o tempo necessário para obter 90 % da máxima eficiência foi reduzida $\approx 17000\text{ s}$ em 91,4 kPa para $\approx 6000\text{ s}$ por aplicação de pulsos de pressão hidrostática em apenas 338,2 kPa). A aplicação das ondas de ultrassom promoveu um aumento não linear do coeficiente de difusão com o aumento da pressão, em pressões próximas a atmosférica. Porém quanto a pressão tende ao infinito, o mesmo aconteceu com o coeficiente de difusão. Um modelo de difusão transiente bidimensional foi sugerido para reproduzir os resultados experimentais de extração a pressão constante, assistidos ou não por ultrassom, enquanto um modelo híbrido difusivo-convectivo foi sugerido para representar a extração transiente de compostos solúveis das partículas discóides, quanto assistidos por ciclos de pressão, sem ultrassom. A transferência de massa do sólido para a fase líquida quando envolveu extração assistida por ultrassom e por pressão hidrostática pulsada foi descrita pela segunda lei de Fick com um termo para explicar a convecção interna. A clássica lei de Fick descreveu a difusão transiente bidimensional para longos períodos estáticos de transferência de massa a pressão constante, enquanto que os modelos difusivos-convectivos foram capazes de explicar a influência positiva dos pulsos de pressão hidrostática sobre os resultados cinéticos

Palavras-chave: folhas de erva-mate, extração sólido-líquido, pulsos de pressão hidrostática, ultrassom, difusão, convecção, modelagem.

ABSTRACT

The main aim of this study was to investigate the kinetics of solid–liquid extraction of soluble matter from leaves of *Ilex paraguariensis* assisted by pulsed hydrostatic pressure (1:600) and by 47 kHz ultrasonic extraction. A large set of experiments was carried out involving a mixture of distilled water and comminute leaves of mate fed in a batch extractor kept at approximately $16.7\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2,0\text{ }^{\circ}\text{C}$. The influence of pressure on equilibrium solute concentrations and rate of extraction was examined in the pressure range from 91.4 to 338.2 kPa by applying or not hydrostatic pressure cycles, and ultrasound-assisted or ultrasound-not assisted. Whatever the case a significant increase of such responses with direct positive impact on extraction yield and time of extraction was experimentally observed by changing the investigated factor (e.g.; the extraction yield was increased from 13% at 91.4 kPa to approximately 34% and the time to have 90% of the highest efficiency was reduced from 17,000 s at 91.4 kPa to 6000 s by applying hydrostatic pressure pulses at only 338.2 kPa). A non-linear increase of the diffusion coefficient with pressure explained the reduction of extraction time by increasing the pressure. A hybrid diffusive–convective model was suggested to represent the transient extraction of soluble compounds from the discoid particles. The classical Fick’s law described the two-dimensional diffusion for the static long periods of mass transfer at constant pressure, while a model dependent on the gamma function computed the fraction of solute periodically extracted by convection from the internal solid microchannels during the rapid pulses of hydrostatic decompression. The mass transfer from the solid to the bulk liquid phase when involving ultrasonic extraction assisted by pulsed hydrostatic pressure was described by the Fick's second law with a term to account for internal convection.

Keywords: leaves of mate, solid-liquid extraction, pulsed hydrostatic pressure, ultrasound, diffusion, convection in microchannels, modeling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Fluxograma simplificado de beneficiamento da erva-mate para obtenção de matéria desidratada.	7
Figura 3.1. Ilustração da configuração do sistema de extração sob pressão constante e assistido por pressão hidrostática pulsada, não assistido por ultrassom.	26
Figura 3.2. Ilustração da configuração do sistema de extração sob pressão constante e assistido por pressão hidrostática pulsada, sob sonificação.	27
Figura 3.3. Curva de calibração do sistema de medida de pressão	29
Figura 3.4. Variação da razão $V(m)/\varepsilon$ com a quantidade de pulsos aplicados.	38
Figura 4.1. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linhas), de soluto na fase líquida durante a extração da matéria solúvel a partir de folhas de erva-mate sob pressão hidrostática constante de 338,2 kPa, a 16,7° C. Linha sólida: Eq. (3.32) (com $\varepsilon = 0$) e Eq. (3.33) (difusão bidimensional); linha tracejada: Eq. (3.15) (difusão unidimensional em placa plana).	45
Figura 4.2. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linhas), de soluto na fase líquida durante a extração da matéria solúvel a partir de folhas de erva-mate sob pressão hidrostática constante de 270,5 kPa, a 16,7° C. Linha sólida: Eq. (3.32) (com $\varepsilon = 0$) e Eq. (3.33) (difusão bidimensional); linha tracejada: Eq. (3.15) (difusão unidimensional em placa plana).	46
Figura 4.3. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linhas), de soluto na fase líquida durante a extração da matéria solúvel a partir de folhas de erva-mate sob pressão hidrostática constante de 202,9 kPa, a 16,7° C. Linha sólida: Eq. (11) (com $\varepsilon = 0$) e Eq. (3.33) (difusão bidimensional); linha tracejada: Eq. (3.15) (difusão unidimensional em placa plana).	46
Figura 4.4. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linhas), de soluto na fase líquida durante a extração da matéria solúvel a partir de folhas de erva-mate sob pressão hidrostática constante de 135,3 kPa, a 16,7° C. Linha sólida: Eq. (3.32) (com $\varepsilon = 0$) e Eq. (3.33) (difusão bidimensional); linha tracejada: Eq. (3.15) (difusão unidimensional em placa plana).	47
Figura 4.5. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linha), de soluto na fase sólida durante a extração da matéria solúvel a partir de folhas de erva-mate sob pressão	

hidrostática constante de 338,2 kPa, a 16,7° C. Linha sólida: Eq. (3.32) (com $\varepsilon = 0$) (difusão bidimensional).	47
Figura 4.6. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linha), de soluto na fase sólida durante a extração da matéria solúvel a partir de folhas de erva-mate sob pressão hidrostática constante de 270,5 kPa, a 16,7° C. Linha sólida: Eq. (3.32) (com $\varepsilon = 0$) (difusão bidimensional).	48
Figura 4.7. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linha), de soluto na fase sólida durante a extração da matéria solúvel a partir de folhas de erva-mate sob pressão hidrostática constante de 202,9 kPa, a 16,7° C. Linha sólida: Eq. (3.32) (com $\varepsilon = 0$) (difusão bidimensional).	48
Figura 4.8. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linha), de soluto na fase sólida durante a extração da matéria solúvel a partir de folhas de erva-mate sob pressão hidrostática constante de 135,3 kPa, a 16,7° C. Linha sólida: Eq. (3.32) (com $\varepsilon = 0$) (difusão bidimensional).	49
Figura 4.9. Fração mássica média calculada, de soluto na fase líquida durante a extração da matéria solúvel a partir de folhas de erva-mate sob pressão hidrostática constante (338,2 kPa; 270,5 kPa; 202,9 kPa; 135,3 kPa), a 16,7° C. Equação. (3.32) (com $\varepsilon = 0$) e Eq. (3.33) (difusão bidimensional).	51
Figura 4.10. Frações mássicas de soluto no equilíbrio na fase líquida (símbolos: resultados experimentais; linha: calculado com a Eq. (4.1)), a pressões diferentes, sem aplicação de pulsos de pressão hidrostática.	51
Figura 4.11. Difusividade (símbolos: sintonizados em resultados experimentais com a Eq. 3.32 (com $\varepsilon = 0$); linha: calculado com a Eq. 4.2), a pressões diferentes, sem aplicação de pulsos de pressão hidrostática.	52
Figura 4.12. Frações mássicas médias de soluto experimental (símbolos) e calculada (linhas) na fase líquida à temperatura ambiente e pressão atmosférica. Linha sólida: Eq. (3.32) (com $\varepsilon = 0$) e Eq. (3.33) (difusão bidimensional); linha tracejada: Eq (4.3) com os parâmetros determinados por Jensen e Zanoelo (2012).	54
Figura 4.13. Frações mássicas médias de soluto experimental (símbolos) e calculada (linhas) na fase sólida à temperatura ambiente e pressão atmosférica. Linha sólida: Eq.	

(3.32) (com $\varepsilon = 0$) (difusão bidimensional); linha tracejada: Eq (4.3) com os parâmetros determinados por Jensen e Zanoelo (2012).	54
Figura 4.14. Rendimento de extração calculado (Eq. 4.4) a pressões diferentes, sem aplicação de pulsos de pressão hidrostática.	55
Figura 4.15. Fração mássica de soluto calcula (Eq. 3.32 (com $\varepsilon = 0$)) de partículas discóides de folhas de erva-mate em tempos de extração igual a 3600 s, em 270,5 kPa.	57
Figura 4.16. Fração mássica de soluto calcula (Eq. 3.32 (com $\varepsilon = 0$)) de partículas discóides de folhas de erva-mate em tempos de extração igual a 7200 s, em 270,5 kPa.	57
Figura 4.17. Fração mássica de soluto calcula (Eq. 3.32 (com $\varepsilon = 0$)) de partículas discóides de folhas de erva-mate em tempos de extração igual a 10800 s, em 270,5 kPa.	58
Figura 4.18. Fração mássica de soluto calcula (Eq. 3.32 (com $\varepsilon = 0$)) de partículas discóides de folhas de erva-mate em tempos de extração igual a 14400 s, em 270,5 kPa.	58
Figura 4.19. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linhas), de soluto na fase líquida para HPCE em 338,2 kPa, ($T=16.7^{\circ}\text{C}$) com 1:600 pulsos por segundo. Linha sólida: Eq. (3.32) (modelo híbrido difusivo-convectivo); linha tracejada: Eq. (3.32) (com $\varepsilon = 0$) e Eq. (3.33) (difusão bidimensional).	60
Figura 4.20. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linhas), de soluto na fase líquida para HPCE em 270,5 kPa, ($T=16.7^{\circ}\text{C}$) com 1:600 pulsos por segundo. Linha sólida: Eq. (3.32) (modelo híbrido difusivo-convectivo); linha tracejada: Eq. (3.32) (com $\varepsilon = 0$) e Eq. (3.33) (difusão bidimensional).	60
Figura 4.21. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linhas), de soluto na fase líquida para HPCE em 202,9 kPa, ($T=16.7^{\circ}\text{C}$) com 1:600 pulsos por segundo. Linha sólida: Eq. (3.32) (modelo híbrido difusivo-convectivo); linha tracejada: Eq. (3.32) (com $\varepsilon = 0$) e Eq. (3.33) (difusão bidimensional).	61
Figura 4.22. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linhas), de soluto na fase líquida para HPCE em 135,3 kPa, ($T=16.7^{\circ}\text{C}$) com 1:600 pulsos por segundo. Linha sólida: Eq. (3.32) (modelo híbrido difusivo-convectivo); linha tracejada: Eq. (3.32) (com $\varepsilon = 0$) e Eq. (3.33) (difusão bidimensional).	61
Figura 4.23. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linha), de soluto na fase sólida para HPCE em 338,2 kPa, ($T=16.7^{\circ}\text{C}$) com 1:600 pulsos por segundo. Linha sólida: Eq. (3.32) (modelo híbrido difusivo-convectivo).	62

Figura 4.24. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linha), de soluto na fase sólida para HPCE em 270,5 kPa, ($T=16.7^{\circ}\text{C}$) com 1:600 pulsos por segundo. Linha sólida: Eq. (3.32) (modelo híbrido difusivo-convectivo).	62
Figura 4.25. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linha), de soluto na fase sólida para HPCE em 202,9 kPa, ($T=16.7^{\circ}\text{C}$) com 1:600 pulsos por segundo. Linha sólida: Eq. (3.32) (modelo híbrido difusivo-convectivo).	63
Figura 4.26. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linha), de soluto na fase sólida para HPCE em 135,3 kPa, ($T=16.7^{\circ}\text{C}$) com 1:600 pulsos por segundo. Linha sólida: Eq. (3.32) (modelo híbrido difusivo-convectivo).	63
Figura 4.27. Parâmetro ajustado do modelo híbrido difusivo-convectivo para descrever a cinética da HPCE (símbolos: obtidos dos resultados experimentais reportados nas Figuras 4.19 a 4.26, envolvendo a Eq. 3.32).	64
Figura 4.28. Influência da pressão na fração mássica de soluto calculada na fase líquida (Eq. 3.32). Condições operacionais: HPCE, $T=16.7^{\circ}\text{C}$ and $\omega=1/600\text{ s}^{-1}$	65
Figura 4.29. Efeito da frequência dos pulsos de pressão nos resultados cinéticos de fração mássica média de soluto na fase líquida em temperatura ambiente e a 270,5 kPa (barras: $\omega = 1/600\text{ s}^{-1}$; losangos: $\omega = 1/1200\text{ s}^{-1}$).	66
Figura 4.30. Eficiência experimental (símbolos) e calculada (linhas sólidas) para HPCE em diferentes condições de extração.	67
Figura 4.31. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linhas), de soluto na fase líquida durante a extração da matéria solúvel a partir de folhas de erva-mate sob pressão hidrostática constante de 338,2 kPa, a $16,7^{\circ}\text{C}$, e assistida por ultrassom. Linha sólida: Eq. (3.32) (com $\varepsilon = 0$) e Eq. (3.33) (difusão bidimensional); linha tracejada: Eq. (3.15) (difusão unidimensional em placa plana).	69
Figura 4.32. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linhas), de soluto na fase líquida durante a extração da matéria solúvel a partir de folhas de erva-mate sob pressão hidrostática constante de 270,5 kPa, a $16,7^{\circ}\text{C}$, e assistida por ultrassom. Linha sólida: Eq. (3.32) (com $\varepsilon = 0$) e Eq. (3.33) (difusão bidimensional); linha tracejada: Eq. (3.15) (difusão unidimensional em placa plana).	70
Figura 4.33. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linhas), de soluto na fase líquida durante a extração da matéria solúvel a partir de folhas de erva-mate sob	

pressão hidrostática constante de 202,9 kPa, a 16,7° C, e assistida por ultrassom. Linha sólida: Eq. (3.32) (com $\varepsilon = 0$) e Eq. (3.33) (difusão bidimensional); linha tracejada: Eq. (3.15) (difusão unidimensional em placa plana).	70
Figura 4.34. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linhas), de soluto na fase líquida durante a extração da matéria solúvel a partir de folhas de erva-mate sob pressão hidrostática constante de 135,3 kPa, a 16,7° C e assistida por ultrassom. Linha sólida: Eq. (3.32) (com $\varepsilon = 0$) e Eq. (3.33) (difusão bidimensional); linha tracejada: Eq. (3.15) (difusão unidimensional em placa plana).	71
Figura 4.35 Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linha), de soluto na fase sólida durante a extração da matéria solúvel a partir de folhas de erva-mate sob pressão hidrostática constante de 338,2 kPa, a 16,7° C, e assistida por ultrassom. Linha tracejada: Eq. (3.32) (com $\varepsilon = 0$) (difusão bidimensional).	71
Figura 4.36. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linha), de soluto na fase sólida durante a extração da matéria solúvel a partir de folhas de erva-mate sob pressão hidrostática constante de 270,5 kPa, a 16,7° C, e assistida por ultrassom. Linha tracejada: Eq. (3.32) (com $\varepsilon = 0$) (difusão bidimensional).	72
Figura 4.37. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linha), de soluto na fase sólida durante a extração da matéria solúvel a partir de folhas de erva-mate sob pressão hidrostática constante de 202,9 kPa, a 16,7° C, e assistida por ultrassom. Linha tracejada: Eq. (3.32) (com $\varepsilon = 0$) (difusão bidimensional).	72
Figura 4.38. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linha), de soluto na fase sólida durante a extração da matéria solúvel a partir de folhas de erva-mate sob pressão hidrostática constante de 135,3 kPa, a 16,7° C, e assistida por ultrassom. Linha tracejada: Eq. (3.32) (com $\varepsilon = 0$) (difusão bidimensional).	73
Figura 4.39. Frações mássicas de soluto no equilíbrio na fase líquida (linha sólida: calculado com a Eq. 4.7 (assistido por ultrassom); linha tracejada: calculado com a Eq. 4.1 (não assistida por ultrassom), em diferentes pressões e sem aplicação de pulsos de pressão hidrostática.	75
Figura 4.40. Difusividade (linha sólida: calculado (Eq. 4.8) para testes com ultrassom; linha tracejada: calculado (Eq. 4.2) para testes sem ultrassom), em diferentes pressões e sem aplicação de pulsos de pressão hidrostática.	76

Figura 4.41. Fração mássica média de soluto na fase líquida, experimental (símbolos) obtida com ultrassom e calculada (linha) para extração sem ultrassom, ambas sem pulsos e sob pressão hidrostática constante de 91,4 kPa.	77
Figura 4.42. Rendimento de extração calculado (Eq. 4.4) a diferentes pressões, para extração com ultrassom (linhas cheias) e sem ultrassom (linha tracejada), ambas sem aplicação de pulsos de pressão hidrostática.	78
Figura 4.43. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linhas), de soluto na fase líquida para HPCE em 338,2 kPa, ($T = 16.7\text{ }^{\circ}\text{C}$) com 1:600 pulsos por segundo, e assistida por ultrassom. Linha sólida: Eq. (3.34) (modelo difusivo-convectivo); linha tracejada: Eq. (3.32) (com $\varepsilon = 0$) e Eq. (3.33) (difusão bidimensional).	79
Figura 4.44. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linhas), de soluto na fase líquida para HPCE em 270,5 kPa, ($T = 16.7\text{ }^{\circ}\text{C}$) com 1:600 pulsos por segundo, e assistida por ultrassom. Linha sólida: Eq. (3.34) (modelo difusivo-convectivo); linha tracejada: Eq. (3.32) (com $\varepsilon = 0$) e Eq. (3.33) (difusão bidimensional).	80
Figura 4.45. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linhas), de soluto na fase líquida para HPCE em 202,9 kPa, ($T = 16.7\text{ }^{\circ}\text{C}$) com 1:600 pulsos por segundo, e assistida por ultrassom. Linha sólida: Eq. (3.34) (modelo difusivo-convectivo); linha tracejada: Eq. (3.32) (com $\varepsilon = 0$) e Eq. (3.33) (difusão bidimensional).	80
Figura 4.46. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linhas), de soluto na fase líquida para HPCE em 135,3 kPa, ($T = 16.7\text{ }^{\circ}\text{C}$) com 1:600 pulsos por segundo, e assistida por ultrassom. Linha sólida: Eq. (3.34) (modelo difusivo-convectivo); linha tracejada: Eq. (3.32) (com $\varepsilon = 0$) e Eq. (3.33) (difusão bidimensional).	81
Figura 4.47. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linha), de soluto na fase sólida para HPCE em 338,2 kPa, ($T = 16.7\text{ }^{\circ}\text{C}$) com 1:600 pulsos por segundo, e assistida por ultrassom. Linha tracejada: Eq. (3.34) (modelo difusivo-convectivo).	81
Figura 4.48. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linha), de soluto na fase sólida para HPCE em 270,5 kPa, ($T = 16.7\text{ }^{\circ}\text{C}$) com 1:600 pulsos por segundo, e assistida por ultrassom. Linha tracejada: Eq. (3.34) (modelo difusivo-convectivo).	82
Figura 4.49. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linha), de soluto na fase sólida para HPCE em 202,9 kPa, ($T = 16.7\text{ }^{\circ}\text{C}$) com 1:600 pulsos por segundo, e assistida por ultrassom. Linha tracejada: Eq. (3.34) (modelo difusivo-convectivo).	82

Figura 4.50. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linha), de soluto na fase sólida para HPCE em 135,3 kPa, ($T = 16.7 \text{ }^{\circ}\text{C}$) com 1:600 pulsos por segundo, e assistida por ultrassom. Linha tracejada: Eq. (3.34) (modelo difusivo-convectivo). 83

Figura 4.51. Concentração de soluto na fase líquida no equilíbrio, experimental (símbolos) e calculada (linhas) para as diferentes pressões. Losangos: infusão (Equação 4.7); Círculos: sem pulso e com ultrassom (Equação 4.9); Quadrados: com pulsos e com ultrassom (Equação 4.10). 84

Figura 4.52. Velocidade media da solução rica em soluto saindo pelas faces da partícula discóide devido ao efeito dos pulsos de pressão hidrostática..... 85

Figura 4.53. Rendimento de extração calculado (Eq. 4.4) a diferentes pressões, para extração com ultrassom e com pulsos (linhas cheias); com ultrassom e sem pulsos (linha pontilhada) e sem ultrassom e com pulsos (linha tracejada). 86

Figura 4.54. Imagens em Microscopia Eletrônica de Varredura de folhas de erva-mate submetidas a diferentes extrações: a) ensaio a pressão atmosférica, sem pulsos e com ultrassom; b) 135,3 kPa, sem pulsos e sem ultrassom; c) 135,3 kPa, sem pulsos e com ultrassom; d) 135,3 kPa, com pulsos e com ultrassom. 89

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Comparação entre as diferentes técnicas de extração sólido-líquido.	20
Tabela 3.1. Sequência de $V(m)/\varepsilon$ em função do número de pulsos.....	39
Tabela 4.1. Condições de extração das diferentes amostras avaliadas por microscopia eletrônica de varredura.....	88

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

λ_n	Raiz positiva de $J_0(r\lambda_n)$
β	Constante de proporcionalidade da Equação (4.3), $\text{kg} \times \text{kg}^{-1}$
D	Coefficiente efetivo de difusão da mistura soluto/solvente no interior do sólido, $\text{m}^2 \times \text{s}^{-1}$;
δ	Espessura da partícula discóide de erva-mate, m;
E	Eficiência da extração, (%);
ε	Massa de solução que entra na fase sólida no n-ésimo pulso de pressão, kg;
γ	Parâmetro do modelo equilíbrio-dependente, s^{-1} ;
J_0	Função de Bessel de ordem zero;
J_1	Função de Bessel de primeira ordem;
k	n-ésimo pulso de pressão;
K	Número total de pulsos de pressão aplicados;
m_{si}	Massa seca de sólido alimentada na câmara de extração, kg;
m_l	Massa de solvente alimentada na câmara de extração, kg;
m_{sol}	Massa de solução saindo da fase sólida no n-ésimo pulso de pressão, kg;
M_0	Umidade das folhas de erva-mate (b.s.)
ω	Frequência dos pulsos, s^{-1} ;
P	Pressão de extração, kPa;
q	Parâmetro da Equação (2.3) (0 para coordenadas cartesianas, 1 para cilíndricas e 2 para esféricas);
r	Direção radial de difusão dos solutos no interior do sólido, m;
R	Raio da partícula discóide de erva-mate, m;
Γ	Função Gamma
T	Temperatura de extração, °C
t	Tempo de extração, s;
V_i	Volume inicial (antes da compressão) do gases na câmara de extração, m^3 ;
V_f	Volume final (após a compressão) do gases na câmara de extração, m^3 ;
\overline{X}_l	Fração mássica média de soluto na fase líquida, $\text{kg} \times \text{kg}^{-1}$
\overline{X}_s	Fração mássica média de soluto na fase sólida, $\text{kg} \times \text{kg}^{-1}$

- X_s Fração mássica de soluto na fase sólida, $\text{kg} \times \text{kg}^{-1}$;
- X_{si} Fração mássica de soluto inicial na fase sólida, $\text{kg} \times \text{kg}^{-1}$;
- X_{se} Fração mássica de soluto no equilíbrio na fase sólida, $\text{kg} \times \text{kg}^{-1}$;
- X_l Fração mássica de soluto na fase líquida, $\text{kg} \times \text{kg}^{-1}$;
- X_{le} Fração mássica de soluto no equilíbrio na fase líquida, considerando a totalidade dos sólidos extraída, $\text{kg} \times \text{kg}^{-1}$;
- X_{li} Fração de sólidos solúveis na fase líquida no início do processo, $\text{kg} \times \text{kg}^{-1}$;
- Y Rendimento da extração, %;
- Y_∞ Rendimento quando todo material solúvel é extraído das folhas, %;
- z Direção axial de difusão, m.

SUMÁRIO

RESUMO	iv
ABSTRACT	v
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	xiii
LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS	xiv
1. INTRODUÇÃO	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 MATÉRIA-PRIMA	4
2.1.1 Classificação Botânica e Anatomia da Folha	4
2.1.2 Importância Sócio-Econômica	5
2.1.3 Processamento	6
2.2 EXTRAÇÃO - IMPORTÂNCIA, PRINCÍPIOS E FATORES DE INTERESSE.....	8
2.3 TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO.....	9
2.3.1 Prensagem.....	10
2.3.2 Maceração.....	10
2.3.3 Percolação.....	11
2.3.4 Extração com Fluido Supercrítico	12
2.3.5 Extração por Corrente de Vapor	13
2.3.6 Extração Assistida por Ultrassom e Micro-ondas	14
2.3.7 Método de Soxhlet.....	17
2.3.8 Extração Acelerada com Solvente.....	18
2.4 EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO COM CICLOS DE COMPRESSÃO- DESCOMPRESSÃO	18
2.5 MODELOS MATEMÁTICOS CLÁSSICOS EM PROCESSOS DE EXTRAÇÃO	21
3 MATERIAIS E MÉTODOS	24
3.1 EXPERIMENTOS DE EXTRAÇÃO.....	24
3.1.1 Determinação de Umidade e Classificação Granulométrica	24
3.1.2 Determinação de Solutos Totais por Extração Exaustiva com Solvente.....	24

3.1.3 Extração com Ciclos de Compressão-Descompressão Hidrostática e com Sistema Permanente Comprimido	25
3.2 MODELAGEM	29
3.2.1 Balanço de Massa	29
3.2.2 Modelos Difusivos.....	31
3.2.3. Modelos Difusivos-Convectivos	36
3.3. AVALIAÇÃO DA ESTRUTURA INTERNA.....	43
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
4.1. EXPERIMENTOS DE EXTRAÇÃO COM SISTEMA PERMANENTEMENTE COMPRIMIDO E HPCE, SEM ULTRASSOM.....	45
4.2. EXPERIMENTOS DE EXTRAÇÃO COM SISTEMA PERMANENTEMENTE COMPRIMIDO E HPCE, COM ULTRASSOM	68
4.3. AVALIAÇÃO DA ESTRUTURA INTERNA.....	88
5 CONCLUSÕES.....	90
REFERÊNCIAS	91

1. INTRODUÇÃO

A erva-mate (*Ilex paraguariensis*) é uma espécie nativa da América do Sul cuja dispersão natural abrange cerca de 540.000 km² divididos entre os territórios do Brasil, Argentina, Uruguai e Paraguai. No Brasil, sua área de distribuição abrange principalmente a região sul (RS, SC e PR), onde a produção vem se destacando pela modernização em tecnologia de processamento e qualidade, impulsionados pela importância sócio-econômica e cultural desse produto (EMBRAPA, 2012). Neste âmbito de inovação, devido a elevada concentração de compostos bioativos e aromáticos na erva-mate (ex.: ácidos clorogênicos, cafeína, teobromina e teofilina), uma atividade comercial promissora é a exploração em larga escala de extratos de erva-mate para produção de fármacos, cosméticos e corantes.

Exceto em processos puramente mecânicos, a extração ocorre devido a solubilidade de determinados compostos em solventes exclusivamente introduzidos no interior da matriz sólida por transporte molecular (extração sólido-líquido). Embora nos processos convencionais classicamente não ocorra movimentação do líquido nos capilares e microporos do sólido, este fenômeno seria altamente desejável pois a convecção interna teria um efeito positivo importante na cinética de extração. A fim de contornar esta clássica limitação, a técnica de extração presentemente investigada sugere a exposição do sistema a ciclos de compressão e decompressão hidrostática. O incremento da pressão hidrostática induz a compressão do gás contido nos capilares permitindo a penetração do solvente, enquanto que a decompressão do sistema transforma os microporos em canais onde a mistura soluto-solvente é transportada por convecção.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho é investigar experimentalmente o efeito de variáveis de processo sobre a cinética e o rendimento de extratos solúveis de erva-mate. Em particular, são considerados como fatores a presença ou ausência de pulsos de pressão-decompressão, a pressão exercida na câmara de extração e a assistência da extração por ondas de ultrassom. Uma etapa de modelagem envolvendo modelos difusivos e modelos difusivos-convectivos é proposta a fim de descrever a cinética do processo de extração.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MATÉRIA-PRIMA

A erva-mate (*Ilex paraguariensis* St. Hill) é uma planta nativa da América do Sul (Da Croce, 2000) e está distribuída em uma área de aproximadamente 540.000 km², representando cerca de 5% do território nacional e 3% da área da América do Sul (EMBRAPA, 2012). No Brasil concentra-se nos estados do Paraná, Santa Catarina, Rio Grande do Sul e Mato Grosso do Sul, enquanto que na Argentina sua dispersão ocorre na província de Misiones, parte da província de Corrientes e pequena parte da Província de Tucumã (EMBRAPA, 2012). A matéria-prima *in natura*, folhas e ramos verdes é beneficiada em diversas formas pela indústria e comercializada basicamente como chás, pó solúvel e essências (ANVISA, 2002).

2.1.1 Classificação Botânica e Anatomia da Folha

A erva-mate pertence à família *Aquifoliaceae*, a qual envolve unicamente o gênero *Ilex*, onde estão classificadas aproximadamente 600 espécies. A planta apresenta porte semelhante ao de arbustos ou árvores de até 2,5 m, com folhas alternas aproximadamente elípticas (Zanoelo, Di Celso e Kaskantzis, 2007), estreitas na base e ligeiramente obtusas no vértice, bordas cerradas e textura coriácea (Carvalho, 2003).

A folha é um órgão, geralmente laminar, cuja principal função é a fotossíntese, embora possa apresentar outras funções, como a transpiração, o armazenamento de água, proteção e atração de polinizadores. A parte superior da folha é chamada de adaxial ou ventral. A parte inferior da folha é chamada de abaxial ou dorsal. As duas faces da folha são cobertas pela epiderme, cujas células são achatadas e compactas, existindo pouco espaço intercelular. A maioria das folhas possui estômatos nas duas epidermes (anfiestomáticas) (Silveira, 2004).

Entre as duas epidermes, existe o mesofilo (meso = meio; phyllos = folha) que contém o sistema fundamental. O principal papel do mesofilo é realizar a fotossíntese. No mesofilo, estão distribuídos o parênquima lacunoso (células poliédricas e arranjadas

livremente, com espaços e lacunas entre si) e parênquima paliçádico (células alongadas arranjadas em filas apertadas e paralelas), o esclerênquima, o colênquima (células de parênquima providas de cloroplastos) e os feixes vasculares (floema e xilema). No parênquima lacunoso, existe uma grande quantidade de espaço intercelular, o que acredita-se que seja uma especialização da folha para maximizar as trocas gasosas, fundamentais para a fotossíntese (Silveira, 2004). Evidências apontam que compostos, como por exemplo os flavonóides, estão distribuídos nas células epidérmicas das folhas das plantas (Agati e Tattini, 2010).

2.1.2 Importância Sócio-Econômica

A exploração da erva-mate constitui uma atividade agrícola e econômica de grande importância principalmente para as regiões Sul (PR, SC e RS) e Centro-Oeste (MS) do Brasil. Esta matéria-prima é produzida em 180 mil propriedades rurais de 596 municípios gerando mais de 710 mil empregos diretos e renda superior a R\$175 milhões anuais. Além do grande número de agricultores envolvidos na produção primária, para o processamento dessa produção existem 224 microempresas, 460 pequenas empresas e 66 médias/grandes empresas totalizando 750 empresas no Brasil (EMBRAPA, 2012).

Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE, em 2010, a produção brasileira foi de 425.641 toneladas de erva-mate em folhas verdes, colhidas em 67.093 hectares (ha), com rendimento médio de 6.344 kg ha⁻¹. Esta produção esteve concentrada nos Estados do Paraná (123.132 t), Santa Catarina (38.602 t), Rio Grande do Sul (206.413 t), totalizando na região Sul 422.147 toneladas, e Mato Grosso do Sul (3.494 t). Esta produção, quando convertida para produto seco, corresponde à média de produção anual dos últimos 10 anos, a partir de quando houve um incremento da atividade produtiva para um patamar que oscila entre aproximadamente 220 e 230 mil toneladas de erva seca por ano (Jensen, 2011). Estes números confirmam a importância mundial do Brasil no que se refere a produção deste agroproduto, visto que a Argentina, considerada a maior produtora (Heck e De Mejia, 2007), oferecia ao mercado aproximadamente a mesma quantidade (entre 250 mil e 248 mil toneladas de produto seco nos anos de 2010 e 2011 (INYM, 2012), respectivamente).

2.1.3 Processamento

A erva-mate *in natura* constituída por folhas, ramos inteiros e galhos da planta (Ramalho, Lovera e Schmalko, 2010) é submetida à várias etapas de beneficiamento (Figura 2.1), a fim de obter uma matéria-prima de qualidade com suas propriedades preservadas (Esmelindro *et al.*, 2002) e visando essencialmente a obtenção de erva-mate desidratada e moída, características que aumentam a taxa de extração de compostos solúveis quando o produto é submetido a infusão para a preparação de chás (Jensen, 2011). Na Figura 2.1 as operações de pré- e pós-processamento, assim como as de separação e moagem inseridas no ciclo principal de beneficiamento são consideradas de menor importância. Por sua vez, os estágios de desativação enzimática (sapeco) e secagem são associados a mudanças de características sensoriais do produto e grande demanda de energia (Zanoelo, Di Celso e Kaskantzis, 2007), aspectos vinculados a qualidade e custo do produto final (Jensen, 2011).

A desativação enzimática é um processo simultâneo de tratamento térmico e pré-secagem que visa à inativação das enzimas oxidantes, peroxidases e polifenoloxidasas (Santos, 2009), assim como a redução de umidade das folhas *in natura* ($1,5 \pm 0,2$) para valores finais próximos a $0,33 \pm 0,11$ (base seca) (Zanoelo, Abitante e Meleiro, 2008) e fracionamento inicial (EMBRAPA, 2012). Estas enzimas citadas são encontradas naturalmente na erva-mate *in natura*, e quando não tem sua atividade enzimática inibida causam escurecimento das folhas e alteram o sabor das bebidas obtidas com o produto desidratado, normalmente conferindo amargor (Santos, 2009). O processo tradicional de desativação enzimática, conhecido no meio industrial como sapeco, consiste no contato rápido entre folhas/ramos e uma chama decorrente da queima de madeira. Esta operação ocorre em cilindro metálico, giratório e inclinado (Zanoelo, Abitante e Meleiro, 2008; Benincá, 2009), e deve ser iniciada no máximo 24 horas após a colheita, pois as folhas continuam consumindo oxigênio e açúcar após a retirada da planta (EMBRAPA, 2012). A temperatura média da erva na entrada do sapecador é de 400 °C e na saída é de 65 °C. O tempo de residência oscila em torno de 8 min (Valduga, 1995).

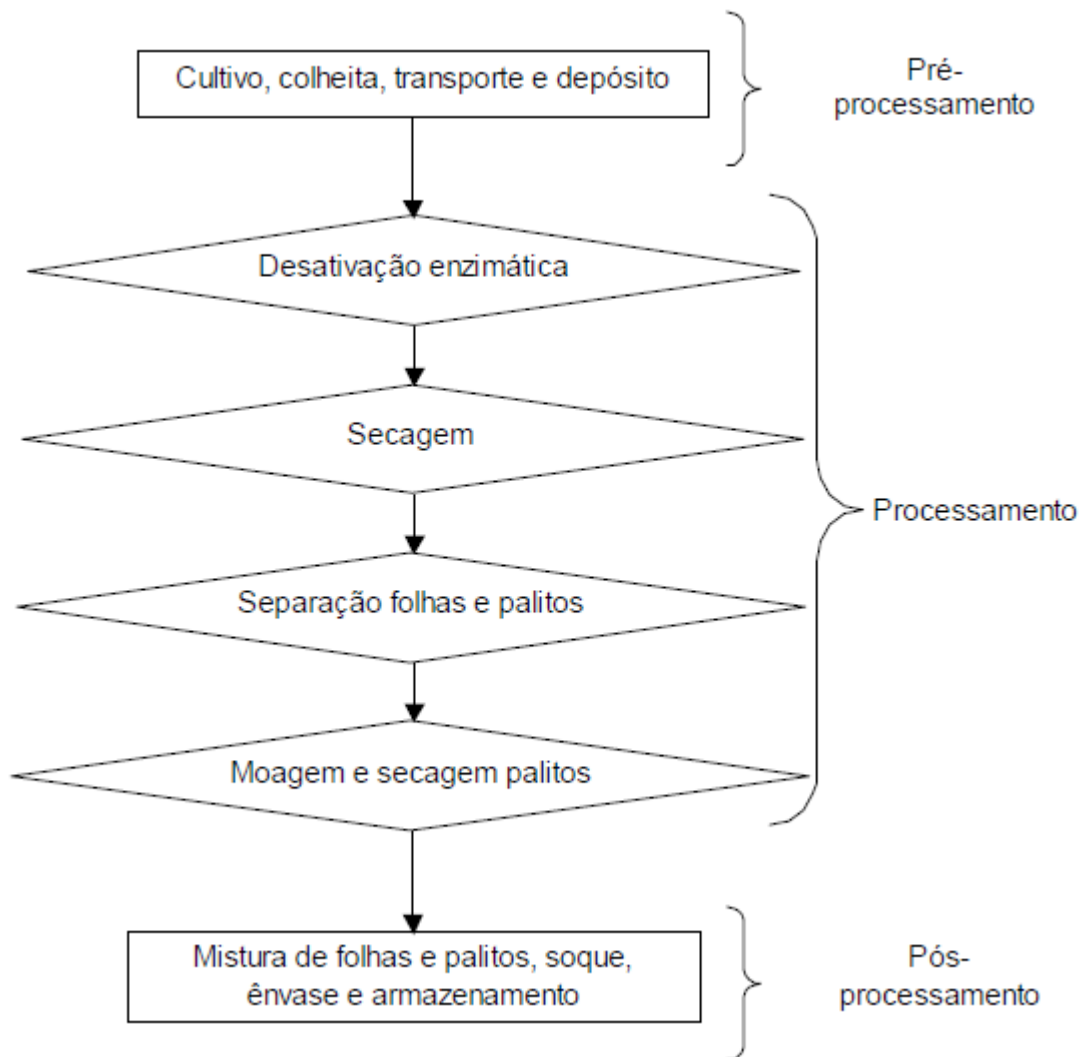


Figura 2.1. Fluxograma simplificado de beneficiamento da erva-mate para obtenção de matéria desidratada.

Após a inativação enzimática, a erva-mate é transferida para os secadores. O processo de secagem é aquele através do qual, por fogo indireto, se reduz a umidade das folhas a valores inferiores a 10% (Abitante, 2007), obtendo-se a erva-mate triturada e seca (EMBRAPA, 2012). Durante esse processo a folha de erva-mate sofre uma perda de peso da ordem de 60%, e perda de volume, minimizando os custos de embalagem, transporte e armazenamento (EMBRAPA, 2012; Mujumdar, 2006). No caso particular da erva-mate, durante o processo de desidratação o transporte do solvente da matriz sólida para o fluido de secagem ocorre por difusão e convecção (Zanoelo, Di Celso e Kaskantzis, 2007).

Após seu beneficiamento, a erva-mate tem sua umidade retificada e sofre uma limpeza por meio de peneiras, ventiladores, filtros e coletores de pó, dando origem aos seguintes subprodutos: pó, folhas, talos e palitos. Estes subprodutos separados por peneiras, nos diferentes tamanhos, seguem para diferentes depósitos, dos quais são retiradas as quantidades necessárias para composição das misturas (tipos comerciais), nos misturadores (transportadores em forma de hélice). Finalmente o produto é embalado e armazenado (EMBRAPA, 2012; Jensen, 2011).

2.2 EXTRAÇÃO - IMPORTÂNCIA, PRINCÍPIOS E FATORES DE INTERESSE

A extração sólido-líquido é uma operação para separar um ou mais compostos solúveis contidos em uma matriz sólida utilizando um solvente líquido. Os compostos transferidos do sólido para a fase líquida são chamados solutos ou analitos, enquanto o restante do material é tratado como inerte. O soluto pode ser um sólido, disperso no material insolúvel ou cobrindo a superfície, ou pode ser um líquido, retido dentro do sólido ou contido na estrutura molecular (Ibarz e Barbosa-Cánovas, 2003; Naviglio *et al.*, 2007; Naviglio e Ferrara, 2008).

Em muitos processos industriais a fase inicial de preparação de um produto exige a aplicação de uma técnica de extração sólido-líquido para isolar o material solúvel contido nas mais variadas matrizes vegetais. Um exemplo importante são os medicamentos, os quais tem seus princípios ativos com propriedades farmacológicas extraídos de diferentes partes das plantas, tais como flores, folhas, raízes, frutos e sementes. O mesmo ocorre com cosméticos e perfumes, assim como com alimentos e bebidas, pois estes frequentemente utilizam extratos vegetais em sua composição (Ibarz e Barbosa-Cánovas, 2003; Naviglio *et al.*, 2007; Naviglio e Ferrara, 2008).

A extração sólido-líquido é um processo de múltiplos estágios envolvendo diferentes fenômenos. Teoricamente a operação é iniciada com a transferência do solvente para o interior do sólido, seguida por difusão da solução rica no soluto para a interface sólido-líquido e transferência de massa externa da superfície da partícula para o seio da fase líquida (Spiro e Page, 1984; Spiro e Selwood, 1984; Price e Spitzer, 1993, Jensen e Zanoelo, 2012). Além da importância dos mecanismos citados de transporte de massa por

difusão e convecção, com efeito sobre a cinética de extração, a solubilidade e o equilíbrio de fases são fenômenos relevantes pois condicionam o rendimento de extrato, entre outras variáveis de interesse.

Em face aos diversos fenômenos envolvidos, vários fatores tem efeito significativo sobre respostas de interesse em processos de extração sólido-líquido. O tamanho das partículas da matriz sólida tem influência sobre a difusão, o tipo de solvente sobre solubilidade, a relação quantitativa solvente/matriz sobre o equilíbrio e o tempo de contato é uma variável cinética com impacto sobre o rendimento. A temperatura tem efeito sobre todos os fenômenos de transporte e físico-químicos mencionados no parágrafo anterior, bem como sobre a concentração de compostos termolábeis. Embora pelas razões apontadas a temperatura seja o parâmetro mais importante na extração, as investigações deste tipo de operação são majoritariamente focadas na influência dos diferentes fatores citados sobre respostas como eficiência, cinética e qualidade do extrato obtido (Marcic *et al.*, 2005; Naviglio *et al.*, 2007; Gizir *et al.*, 2008; Naviglio e Ferrara, 2008; Bi *et al.*, 2010; Pin *et al.*, 2011; Zhang e Bai, 2011; Borges *et al.*, 2012; Jensen e Zanoelo, 2012).

2.3 TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO

Exemplos de técnicas de extração convencionais são a maceração, a percolação, extração com corrente de vapor, método de Soxhlet, e as técnicas modernas como a extração com fluido supercrítico (SFE), extração assistida por ultrassom e micro-ondas e extração acelerada com solvente (ASE[®]). A escolha do método de extração está vinculada à complexidade estrutural e composição da matriz sólida, por isso é fundamental o conhecimento das propriedades dos constituintes de interesse e seu comportamento com os diferentes solventes. Importantes informações sobre a caracterização dos solventes em relação a sua força e seletividade, e sua aplicação em processos de extração podem ser obtidas em Nyiredy (2000). A técnica de extração ideal não deveria utilizar solventes orgânicos, deveria ser passível de automatização, barata, exigir baixo tempo e custo de preparo da amostra, ser eficiente e capaz de separar os analitos simultaneamente (Yinhai *et al.*, 2005; Yu *et al.*, 2009). Normalmente, o extrato obtido é um conjunto de moléculas com propriedades físico-químicas semelhantes, e que pode ser purificado com técnicas

mecânicas e químicas, como centrifugação, destilação fracionada e cromatografia (Nyiredy, 2000; Naviglio *et al.*, 2007, Naviglio e Ferrara, 2008).

2.3.1 Prensagem

É a técnica mais antiga de extração, utilizada principalmente para extração de compostos responsáveis pelas cores e aromas. A operação é simples e consiste na separação mecânica sólido-líquido, baseada na aplicação de pressão sobre o material vegetal por meio de dispositivos como o almofariz-pistilo, moinhos e prensas. A prensagem provoca a liberação de diversos compostos indesejáveis, o que demanda ulteriores etapas de tratamento do soluto envolvendo sofisticados processos de separação e limitando sua utilização. A principal aplicação em larga escala é para extração de óleo de sementes e frutos oleaginosos, como a azeitona. Ainda, apresenta a vantagem de não utilizar o gradiente térmico, o que no caso específico de extração de óleos poderia induzir o processo de oxidação dos ácidos graxos e a rancidez (Naviglio e Ferrara, 2008).

2.3.2 Maceração

A maceração é um processo onde o sólido rico no soluto de interesse é coberto com um líquido oportuno (geralmente metanol, etanol ou acetona). A difusão normalmente é a etapa limitante do processo, visto que a agitação ocasional do recipiente contendo a mistura sólido-líquido facilmente evita o fenômeno da saturação na proximidade da superfície do sólido (Naviglio *et al.*, 2007; Gizir *et al.*, 2008; Naviglio e Ferrara, 2008), o que reduz a importância da convecção externa.

Os aspectos positivos da técnica são a viabilidade para utilização de solventes orgânicos ou inorgânicos e o baixo custo de operação e de capital, estes últimos motivados pela operação a temperatura ambiente e pela simplicidade dos equipamentos utilizados, respectivamente. As principais desvantagens deste processo (geralmente é lento e requer dias ou mesmo semanas para a completa extração) podem ser amenizadas pelo incremento da temperatura, o que aumenta o coeficiente de difusão e a concentração no equilíbrio na fase líquida (Bucić-Kojić *et al.*, 2007; Linares *et al.*, 2010; Jensen e Zanoelo, 2012).

Entretanto, é preciso destacar que o aumento da temperatura tem impacto negativo sobre o custo operacional, assim como contribui para a degradação de compostos sensíveis ao calor. Uma análise causa-efeito semelhante, relacionada a esta variável, é aplicável aos demais métodos de extração considerados neste documento. Como alternativa ao incremento de temperatura, a maceração pode ser acelerada pelo uso de ultrassom ou micro-ondas, o que aumenta a energia cinética das moléculas no interior da matriz com impacto prático sobre a cinética e rendimento (Marcic *et al.*, 2005; Naviglio *et al.*, 2007; Gizir *et al.*, 2008; Naviglio e Ferrara, 2008).

2.3.3 Percolação

A extração por percolação é recomendada quando a quantidade de matriz sólida a ser processada for grande. Assim como normalmente ocorre com outras técnicas análogas aqui consideradas, a percolação é baseada essencialmente na difusão interna. A técnica requer um recipiente especial (percolador), geralmente na forma de um funil ou cilindro, feito de ferro esmaltado, porcelana ou aço inoxidável, capaz de conter volumes da mistura sólido-líquido da ordem de 0,5 a 5 m³. Durante a extração o líquido flui a partir do topo para a base, podendo ser recirculado com o auxílio de uma bomba (Naviglio *et al.*, 2007, Naviglio e Ferrara, 2008). O exemplo mais usual e ilustrativo de aplicação batelada desta técnica é o preparo de café expresso. Nesta operação, a água quente é percolada sob pressão através de uma camada de café torrado e moído. Devido a pressão aplicada, a água não atinge o ponto de ebulição e assim, os compostos responsáveis pelo sabor e aroma são extraídos sem significativa alteração.

A percolação também pode ser empregada de forma contínua. Neste caso, vários percoladores são dispostos em seqüência e alimentados em contracorrente. O solvente vai se enriquecendo em compostos solúveis a partir da matriz mais esgotada, e no sentido oposto a matriz vai se tornando pobre em solutos (Naviglio *et al.*, 2007, Naviglio e Ferrara, 2008). A principal aplicação de percolação contínua é para a extração da sacarose de beterraba (Naviglio *et al.*, 2007, Naviglio e Ferrara, 2008).

O rendimento de extrato obtido a partir da aplicação desta técnica, em batelada ou contínuo, em geral não é elevado. Entretanto, devido a grande quantidade de material sólido

utilizado, a fase líquida resultante acaba por ser satisfatoriamente rica em compostos solúveis. O baixo rendimento pode ser compensado por aquecimento do sistema, porém com os mesmos efeitos adversos anteriormente indicados para outros métodos clássicos de extração. De qualquer forma, a percolação é bastante utilizada industrialmente devido ao reduzido tempo de extração (Naviglio *et al.*, 2007, Naviglio e Ferrara, 2008).

2.3.4 Extração com Fluido Supercrítico

É uma técnica relativamente recente, de custo considerável e complexa do ponto de vista operacional, porém apresenta como vantagens a aplicação de baixas temperaturas e de solventes orgânicos. A técnica baseia-se na utilização de um fluido supercrítico como solvente de extração, geralmente dióxido de carbono. No estado supercrítico, o fluido apresenta propriedades (densidade, viscosidade) intermediárias a dos gases e dos líquidos, favorecendo o transporte difusivo e solubilidade do soluto. Acima do ponto crítico, é possível controlar a solubilidade do fluido com pequenas alterações de pressão isotérmicas ou com pequenas alterações de temperatura isobáricas. Esta capacidade de ajuste da solubilidade é a principal característica dos sistemas de extração com fluido supercrítico (Santoyo *et al.*, 2006; Naviglio *et al.*, 2007; Naviglio e Ferrara, 2008; Borges *et al.*, 2012).

A literatura é abundante em casos de aplicação de extração supercrítica em escala de laboratório ou industrial, para os mais diferentes propósitos, dentre os quais destacam-se a obtenção de aditivos para alimentos (Vagi *et al.*, 2002; Vasapollo *et al.*, 2004), fármacos (Rompp *et al.*, 2004), e princípios ativos para pesticidas e inseticidas (Della Porta e Reverchon, 2002). A extração de óleo de sementes, da cafeína do café, e da nicotina do tabaco (Naviglio *et al.*, 2007, Naviglio e Ferrara, 2008), assim como a extração de antocianinas e compostos antimicrobianos (Santoyo *et al.*, 2006, Mazutti *et al.*, 2008) são exemplos adicionais importantes de aplicação deste procedimento.

As vantagens de aplicação da extração com fluido supercrítico são reportadas extensivamente na literatura (ex.; Cardozo *et al.*, 2007), porém as mais corriqueiramente citadas são a remoção do solvente na forma de gás (possibilitando a eliminação de processos dispendiosos de recuperação do solvente e a imediata recuperação do extrato concentrado) e as altas taxas de transporte, pois no estado supercrítico os fluidos

apresentam propriedades de transporte mais próximas daquelas dos gases. Como a viscosidade do fluido supercrítico é muito menor, os coeficientes de difusão são da ordem de 100 vezes maior do que os observados para os líquidos convencionais. As baixas temperaturas de operação, a alta solubilidade dos solutos e a natureza não tóxica do solvente também tornam os gases comprimidos em condições supercríticas mais atrativos do que os solventes orgânicos convencionais. A seletividade do solvente a determinados solutos também é uma característica relevante explorada na literatura (Cardozo *et al.*, 2007; Garcia *et al.*, 2012).

Devido ao fato de não ser tóxico ou explosivo, e por ser facilmente removido do extrato a temperatura ambiente o dióxido de carbono é o fluido supercrítico mais frequentemente empregado (Santoyo *et al.*, 2006). O CO₂ pressurizado apresenta a vantagem adicional de adquirir propriedades físico-químicas semelhantes as do n-hexano, assim é possível extrair compostos apolares da matriz sólida (Naviglio *et al.*, 2007, Naviglio e Ferrara, 2008).

O alto rendimento de extrato inicialmente atribuído a extração supercrítica (ver primeiro parágrafo desta seção) é ao menos parcialmente corroborado por evidências encontradas na literatura (Borges *et al.*, 2012). De acordo com os referidos autores, seus resultados mostraram significativo aumento no rendimento de ácido carmínico, um corante natural presente na cochonilha, pela extração pressurizada (42,2%) e pela extração com fluido supercrítico (39,4%) em comparação com valores alcançados por aplicação da técnica convencional de maceração (18,5%).

2.3.5 Extração por Corrente de Vapor

Também reportada na literatura como destilação por arraste de vapor (Naviglio e Ferrara, 2008), a extração por corrente de vapor é uma técnica peculiar, recomendada e empregada com frequência para extração de compostos voláteis (Naviglio *et al.*, 2007), os quais quando líquidos são imiscíveis ou com miscibilidade muito pequena em água. A operação requer um sistema de geração de vapor, o qual alimenta vapor d'água em um recipiente hermeticamente fechado contendo a matriz vegetal. O sólido rico nos compostos voláteis de interesse é geralmente disposto em uma cesta perfurada de modo a permitir que

o vapor ascendente tenha a maior área de contato possível com o sólido. O vapor de exaustão é alimentado em um condensador e recolhido na forma de líquido na extremidade oposta da coluna. Devido a imiscibilidade anteriormente mencionada, o soluto pode ser separado do solvente por diferença de densidade (decantação ou flotação). Ainda que a operação em batelada seja mais frequente, o processo pode ser conduzido de forma contínua (Naviglio e Ferrara, 2008).

A técnica é aplicada principalmente para a produção de óleos essenciais (Parshikova *et al.*, 2006) (ex.: de frutas cítricas, de eucalipto, de hortelã, de jasmim, de lavanda), mas também para separação de tocoferóis da soja (Bannwart de Moraes *et al.*, 2006) e a extração de compostos com princípios ativos a partir de ervas medicinais como erva-doce, orégano, manjeriço, alecrim, sálvia e tomilho (Naviglio e Ferrara, 2008).

A temperatura tem efeito marcante sobre a operação pois todo o processo de extração ocorre devido a alta pressão de vapor dos solutos. Devido a este fato, em teoria pode-se dizer que quanto maior a temperatura maior a taxa de extração, porém é preciso considerar que as altas temperaturas também podem provocar transformações indesejáveis nos compostos termolábeis ocasionando uma recuperação apenas parcial dos mesmos (Naviglio *et al.*, 2007). Em contra-partida a temperatura elevada auxilia a ruptura das vesículas contendo o soluto e aumenta a concentração no equilíbrio na fase líquida (Jensen e Zanoelo, 2012). De forma relativamente paradoxal, é interessante destacar que a alta pressão de vapor dos solutos, geralmente associados a técnica, ameniza a degradação parcial inevitável dos compostos termolábeis. Essencialmente este fato ocorre por que a pressão do sistema soluto-solvente (determinada pelo somatório das pressões parciais da mistura) será igual a pressão atmosférica a uma temperatura inferior a 100 °C. O impacto do efeito indesejável da temperatura sobre os compostos termolábeis também pode ser reduzido por operação a pressão reduzida (Naviglio e Ferrara, 2008).

2.3.6 Extração Assistida por Ultrassom e Micro-ondas

As técnicas de extração sólido-líquido, além de elevar a temperatura para aumentar o rendimento e diminuir o tempo de processo, podem ser assistidas pelo uso de micro-

ondas (Zhang *et al.*, 2012) e ultrassom (Luque-García e Luque de Castro, 2004; Yin Hai *et al.*, 2005; Stanisavljević *et al.*, 2007).

A aplicação de forma eficaz de ondas de ultrassom, visando o aumento do rendimento e da taxa de transferência de massa em vários processos de extração têm sido relatados para a extração de polifenóis (Alessandro *et al.*, 2012; Carrera *et al.*, 2012; Khan *et al.*, 2010), de flavonóides antioxidantes (Londoño-Londoño *et al.*, 2010), de polissacarídeos (Ying *et al.*, 2011), do óleo de semente (Goula, 2013), e extração de produtos naturais (Veličković *et al.*, 2006; Shirsath *et al.*, 2012). Entre as principais vantagens da aplicação da extração assistida por ultrassom está a redução do volume de solventes utilizados, e diminuição do tempo e da temperatura de extração, que são fatores muito importantes na extração de compostos aromáticos, termolábeis e instáveis (Yang *et al.*, 2010).

A técnica de sonificação consiste na utilização de sondas que são empregadas para converter energia elétrica em impulsos vibracionais. As sondas (de titânio) são imersas no solvente que recebe e transfere os impulsos para o interior da matriz sólida. Os impulsos vibracionais são descritos como ondas cíclicas de compressão e descompressão cujo efeito global é provocar a cavitação do líquido (Naviglio e Ferrara, 2008). A cavitação é normalmente descrita como a formação, crescimento e colapso de bolhas de vapor dentro do líquido (Picó, 2013; Shirsath *et al.*, 2012). De acordo com Naviglio e Ferrara (2008) as microbolhas são formadas na fase de descompressão, quando a pressão negativa afasta as moléculas do solvente até uma condição que supera as forças de atração das moléculas no líquido. A pressão hidrostática e os ciclos subsequentes iniciais de compressão acústica não são suficientes para colapsar as bolhas, o que ocasiona um crescimento das mesmas até um diâmetro crítico de ruptura. Com a implosão das bolhas, ocorre rápida condensação do vapor gerando microturbulência, colisão interpartículas em alta velocidade e perturbação dos microporos da partícula, resultando em aceleração da difusão interna. Além disso, a implosão das bolhas no interior da matriz vegetal provoca a quebra da estrutura celular ocasionando um aumento da quantidade de soluto livre no interior do sólido e um conseqüente incremento do gradiente de concentração que por sua vez favorece a difusão (Naviglio e Ferrara, 2008; Yang *et al.*, 2010, Picó, 2013; Shirsath *et al.*, 2012). Além do efeito cinético, a implosão das bolhas internas ao sólido determina um aumento da

concentração de equilíbrio na fase líquida. O fenômeno de formação e colapso das bolhas resulta também em geração de energia térmica com os mesmos efeitos benéficos e adversos sobre os processos de extração anteriormente discutidos (Naviglio e Ferrara, 2008). O processo de sonificação é mais impactante quando a intensidade dos fenômenos no microambiente de uma bolha é considerado em termos de variáveis mensuráveis. Por exemplo, acredita-se que a 20 kHz podem se formar bolhas com diâmetro crítico de 170 μm com tempos de vida inferior a 1 μmin , onde a temperatura e a pressão podem chegar a 5000 °C e 1000 atm, respectivamente (Naviglio e Ferrara, 2008). O aumento da pressão favorece a penetração e transporte do solvente, enquanto o incremento na temperatura melhora a solubilidade e difusividade (Picó, 2013; Shirsath *et al.*, 2012). Aplicações e vantagens decorrentes da utilização desta técnica são extensivamente reportados na literatura (ex.: Luque-García e Luque de Castro, 2004; Yin Hai *et al.*, 2005; Stanisavljević *et al.*, 2007; Naviglio e Ferrara, 2008; Yang *et al.*, 2010). Por exemplo, Bi *et al.* (2010) estudaram o processo de descafeinização de resíduos de grãos de café utilizando ultrassom. Em particular, os autores compararam a eficiência entre a extração por simples imersão do sólido no solvente e a extração assistida por ultrassom. Em síntese, concluíram que o último método foi mais eficiente em relação ao primeiro e que a eficiência de remoção cresceu com o aumento da temperatura. Em outro estudo sobre a extração de flavonóides de aipo Han e Row (2011) avaliaram a aplicação de líquidos iônicos como solvente de extração associados as técnicas de extração assistida por ultrassom, e concluíram que a eficiência da extração está relacionada com a intensidade e tempo de exposição ao ultrassom.

No caso de exposição da mistura sólido-líquido a micro-ondas, a energia absorvida é utilizada para aquecer o solvente em contato com a amostra a fim de promover a partição de analitos da matriz (Yu *et al.*, 2009). As micro-ondas são radiações eletromagnéticas com comprimentos aproximadamente entre 0,01 e 0,1 m. Quando estas ondas colidem com um corpo sua energia se transforma em energia mecânica que provoca uma ampliação das vibrações moleculares com o conseqüente aquecimento anteriormente mencionado. A agitação é causa da rotação dipolar das moléculas cujo sentido muda com a orientação do campo magnético, o qual pode ocorrer na ordem de milhões de vezes por segundo. As moléculas polares como a água são evidentemente mais expostas a este tipo de mecanismo.

Zhang *et al.* (2012) recomendam a extração assistida por micro-ondas para a extração de compostos orgânicos e afirmam que a aplicação da energia das micro-ondas aumenta a eficiência do processo. Apesar de sua ampla aplicação o método de micro-ondas apresenta problemas na extração de compostos oxidáveis, como por exemplo as enzimas, devido a oxidação das mesmas que ocorre na presença de ar e elevada temperatura. Para contornar este problema a extração pode ser conduzida à vácuo, a fim de realizar a extração em temperatura mais baixa e eliminar o oxigênio, prevenindo a degradação dos compostos oxidáveis (Yu *et al.*, 2009)

2.3.7 Método de Soxhlet

Por ser capaz de fornecer dados confiáveis e boa repetibilidade a extração tradicional em Soxhlet é considerada a técnica oficial de extração de diversos compostos em diferentes associações. Neste método a matriz sólida é envolta em um material poroso e colocada no extrator Soxhlet, o qual encontra-se acoplado a um balão (contendo o solvente) disposto sobre uma manta de aquecimento. Logo que o líquido entra em ebulição, o vapor gerado ascende pelo tubo lateral e condensa quando entra em contato com o fluido refrigerante acima do extrator. O solvente condensado precipita gota a gota dentro da câmara de extração até atingir o nível do cotovelo do sifão, quando retorna para o balão e arrasta consigo o material solúvel extraído. O solvente será destilado e o ciclo pode ser repetido várias vezes até a completa extração (Naviglio *et al.*, 2007, Naviglio e Ferrara, 2008). Essencialmente o processo é semelhante à maceração, porém o solvente de extração em contato com a matriz sólida é renovado periodicamente devido à sua evaporação. O transporte de massa é usualmente governado pela difusão da mistura solvente-soluto ao interior da matriz sólida (Naviglio *et al.*, 2007, Naviglio e Ferrara, 2008, Yin Hai, *et al.*, 2005).

O método não deve ser utilizado para matrizes que contêm compostos ativos degradados pelo efeito do calor. Uma vantagem do método é a utilização do volume mínimo de solvente, que pode ser recuperado pelo processo de destilação. A técnica é aplicada principalmente em escala laboratorial devido a dificuldade de construir um

extrator análogo para grandes volumes (Naviglio *et al.*, 2007, Naviglio e Ferrara, 2008, Yin Hai, *et al.*, 2005).

2.3.8 Extração Acelerada com Solvente

A extração acelerada com solvente (ASE) ou extração com líquido pressurizado (PLE) é um método inovador patenteado pela American Dionex. A extração é realizada utilizando um recipiente cilíndrico de aço contendo a matriz sólida e um solvente acima do seu ponto de ebulição, o qual é mantido na fase líquida graças a um aumento de pressão. O aumento da temperatura incrementa a solubilização no solvente e acelera a difusão dos compostos solúveis permitindo uma extração eficiente em curto tempo. A PLE é baseada na mudança da polaridade e solubilidade do solvente através da combinação de alta pressão e alta temperatura. É uma técnica bastante utilizada na extração de corantes naturais (Borges *et al.*, 2012; Gizir *et al.*, 2008). O processo pode ser otimizado variando o tipo de solvente, pressão e temperatura. Assim como a extração em Soxhlet, esta técnica não é recomendada para matrizes instáveis ao calor e sua aplicação industrial é restrita devido a exigências da elevada pressão requerida (Marcic *et al.*, 2005; Yin Hai *et al.*, 2005; Naviglio *et al.*, 2007; Naviglio e Ferrara, 2008; Gizir *et al.*, 2008; Borges *et al.*, 2012).

2.4 EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO COM CICLOS DE COMPRESSÃO-DESCOMPRESSÃO

Uma tecnologia válida e inovadora de extração sólido-líquido é a extração com ciclos rápidos de compressão-descompressão hidrostática (CDH) (Fisher *et al.*, 2002; Harrington *et al.*, 2004; Witzmann *et al.*, 2006; Naviglio, 2003; Naviglio *et al.*, 2007; Naviglio e Ferrara, 2008). Esta técnica tem sido utilizada e patenteada (Naviglio, 2000) a partir da última década para obtenção de extratos de matrizes vegetais (Naviglio *et al.*, 2007; Naviglio e Ferrara, 2008; Naviglio *et al.*, 2008; Naviglio *et al.*, 2009), porém o mesmo princípio de extração, ainda que provavelmente envolvendo condições de operação distintas, também tem sido aplicado para extração de DNA, proteínas e outras pequenas

moléculas de uma variedade de organismos, tais como bactérias, vírus, células e tecidos de animais e plantas (Fisher *et al.*, 2002; Harrington *et al.*, 2004; Witzmann *et al.*, 2006).

A extração ocorre em ciclos de compressão (fase estática) e descompressão (fase dinâmica). Durante a fase estática o solvente onde o sólido encontra-se imerso é pressurizado a aproximadamente 8 a 10 atm. A mistura é deixada em repouso sob pressão durante o tempo suficiente para permitir que o líquido penetre até o interior do sólido e atinja a pressão de equilíbrio entre o interior e o exterior da matriz sólida. Após este tempo, a pressão é bruscamente reduzida a pressão atmosférica, quando acontece a extração das substâncias solúveis, não ligadas quimicamente a matriz sólida, devido a geração de um gradiente de pressão negativo a partir do interior para o exterior da matriz sólida (Naviglio *et al.*, 2007; Naviglio e Ferrara, 2008). De acordo com Naviglio (*ex.*; Naviglio *et al.*, 2007), a descompressão ocasiona "um efeito de sucção do líquido de dentro para fora do sólido", sendo "este rápido movimento do solvente" responsável pela extração do material solúvel para o exterior do sólido. Os ciclos podem ser repetido até que o sólido esteja esgotado e podem ser conduzidos a temperatura ambiente ou inferior. A fase dinâmica permite ainda a mistura do solvente e do sólido evitando o fenômeno da saturação local (Naviglio *et al.*, 2007; Naviglio e Ferrara, 2008; Naviglio *et al.*, 2008; Naviglio *et al.*, 2009).

Segundo Naviglio *et al.* (2007) experimentos realizados em mais de duzentas espécies vegetais mostraram que aproximadamente 30 ciclos de extração (\approx 2 horas) a uma pressão de aproximadamente 9 atm são suficientes para saturação da fase líquida, independente do grau de desintegração do sólido submetido à extração. De fato, o curto espaço de tempo requerido para esgotamento da matriz é apontada como uma das principais vantagens do método (Naviglio e Ferrara, 2008). Também há de se destacar que diferentemente dos métodos convencionais de extração, a técnica em questão não demanda aquecimento do sistema, evitando que compostos termolábeis sejam destruídos por meio de estresse térmico. Além disso, a extração é independente das características químicas do solvente, podendo ser realizada com um solvente orgânico ou inorgânico, ou a mistura deles, sendo possível extrair em fase heterogênea compostos que não se dissolvem, como óleos essenciais em água (Naviglio *et al.*, 2007; Naviglio e Ferrara, 2008).

Tabela 2.1. Comparação entre as diferentes técnicas de extração sólido-líquido.

Extração	Granulo- metria	Solvente	Eficiência	Tempo	Qualidade do extrato	Estabilida- de do extrato
Prensagem	irrelevante	indiferente	completa	mínimo	insatisfatória	baixa
Maceração	importante	fundamental	completa	longo	muito boa	muito boa
Percolação	importante	fundamental	parcial	médio	boa	boa
Soxhlet	importante	fundamental	completa	longo	insatisfatória	baixa
Corrente de vapor	irrelevante	indiferente	parcial	médio	insatisfatória	baixa
Fluido Supercrítico	importante	fundamental	parcial	médio	muito boa	muito boa
Ultra-som	irrelevante	indiferente	completa	médio	insatisfatória	baixa
ASE	importante	fundamental	completa	mínimo	insatisfatória	baixa
CDH	irrelevante	indiferente	completa	mínimo	muito boa	muito boa

Fonte: Naviglio *et al.* (2007), Naviglio e Ferrara (2008).

As técnicas convencionais tendem a apresentar desvantagens como envolver tempos muito longos, serem trabalhosas, baixa seletividade e baixa eficiência de extração (Borges *et al.*, 2012). Entretanto, a Tabela 2.1 evidencia que a técnica de extração com ciclos de pressão-descompressão, quando comparada com as técnicas convencionais anteriormente apresentadas, apresenta várias vantagens em termos de tamanho de partícula, tipo de solvente, eficiência, tempo, qualidade e estabilidade do extrato.

A técnica de extração com ciclos de pressão-descompressão, em pressões não superiores a aproximadamente 10 atm (Naviglio *et al.*, 2007; Naviglio e Ferrara, 2008), tem sido aplicada principalmente na extração de compostos (com princípios ativos) de plantas medicinais, óleos essenciais de frutas cítricas, essências e perfumes. Os extratos alcoólicos obtidos de frutas cítricas são largamente utilizados nas indústrias de bebidas, enquanto que alcalóides, flavonóides, açúcares, óleos, terpenos e glicosídeos extraídos de forma análoga são de largo interesse na indústria de alimentos (Naviglio *et al.*, 2007; Naviglio e Ferrara, 2008).

2.5 MODELOS MATEMÁTICOS CLÁSSICOS EM PROCESSOS DE EXTRAÇÃO

Existem vários estudos de modelagem da cinética de extração de solutos a partir de matrizes vegetais reportados na literatura. Por exemplo, sobre a cinética de infusão de folhas de *Camellia sinensis* (chás preto, verde e branco) (Spiro e Jago, 1982; Jaganyi e Price, 1999; Stapley, 2002), de extração de compostos de folhas de *Melissa officinalis* (Herodež *et al.*, 2003), de extração de compostos do café (Spiro e Selwood, 1984; Stapley, 2002), de antocianinas (Cissé *et al.*, 2012), de antioxidantes (Garcia-Perez *et al.*, 2010; Qu *et al.*, 2010), de polifenóis (Guerrero *et al.*, 2008; Jokic *et al.*, 2010), bem como sobre extração de solutos da erva mate (Linares *et al.*, 2010; Jensen e Zanoelo, 2012). O estudo da cinética de extração conduz ao melhor conhecimento das taxas de transferência e mecanismos de extração, mas sobretudo representa uma ferramenta importante para simulação e otimização do processo, com impacto prático no rendimento do processo, tempo de processamento e redução de custo operacional (Rabesiaka *et al.*, 2009).

Nos vários trabalhos teóricos sobre o processo de extração citados no parágrafo anterior, independente das características sólido-solvente, todos os modelos empregados podem ser resumidos essencialmente em duas categorias: i) os modelos empíricos ou semi-empíricos de equilíbrio; ii) os modelos puramente difusivos. Nos primeiros, a taxa de extração é proporcional a diferença entre a concentração do soluto e a propriedade análoga no equilíbrio (de 1ª ordem, ver Equação 2.1) (Spiro e Jago, 1982; Jaganyi e Price, 1999; Stapley, 2002; Herodež *et al.*, 2003; Linares *et al.*, 2010; Pin *et al.*, 2011; Jensen e Zanoelo, 2012) ou a este gradiente ao quadrado (de 2ª ordem, ver Equação 2.2) (Qu *et al.*, 2010). Entretanto, os modelos difusivos (Stapley, 2002; Herodež *et al.*, 2003; Franco *et al.*, 2009; Pin *et al.*, 2011; Jensen e Zanoelo, 2012) são essencialmente baseados na lei de Fick, onde a equação unidimensional da taxa é representada pela Equação (2.3) (Crank, 1975) para os diferentes sistemas de coordenadas.

$$\frac{dX_l}{dt} = k_1 (X_{le} - X_l) \quad (2.1)$$

$$\frac{dX_l}{dt} = k_2 (X_{le} - X_l)^2 \quad (2.2)$$

$$\frac{\partial X_s}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 X_s}{\partial r^2} + \frac{q}{r} \frac{\partial X_s}{\partial r} \right] \quad (2.3)$$

Em todas as equações diferenciais (ED) acima os termos da esquerda da igualdade representam o acúmulo de sólidos solúveis na fase líquida (Equação 2.1 e 2.2) e sólida (2.3). Na Equação (2.3) q é igual a 0, 1 e 2 para coordenadas cartesianas, cilíndricas e esféricas, respectivamente. A solução das duas primeiras EDs é prontamente obtida por separação de variáveis e posterior integração, o que resulta nas Equações (2.4) e (2.5), respectivamente.

$$X_l = X_{le} - (X_{le} - X_{li}) \exp(-k_1 t) \quad (2.4)$$

$$X_l = \frac{X_{le}(X_{le} - X_{li})k_2 t + X_{li}}{1 + (X_{le} - X_{li})k_2 t} \quad (2.5)$$

Os parâmetros k_1 e k_2 são obtidos por ajuste utilizando dados experimentais de fração mássica de soluto na fase líquida em função do tempo. A linearização das Equações (2.4) e (2.5) pode ser facilmente alcançada por algebrismo (Linares *et al.*, 2010; Qu *et al.*, 2010), assim a aplicação de um método elementar de otimização como mínimos quadrados é suficiente para determinação dos coeficientes das Equações (2.4) e (2.5). O parâmetro k_1 é eventualmente expresso como uma função do coeficiente efetivo de difusão para diferentes sistemas de coordenadas (Spiro e Selwood, 1984; Stapley, 2002; Linares *et al.*, 2010; Jensen e Zanoelo, 2012).

A solução analítica da equação unidimensional de difusão é um pouco mais complexa que a solução das Equações (2.1) e (2.2). Entretanto, visto que em determinadas condições presentemente investigadas, a extração será descrita por um modelo puramente difusivo que envolve soluções da Equação (2.3), estas soluções serão tratadas de forma mais detalhada na seção de "Modelagem". De qualquer forma, cabe salientar que soluções

da equação de Fick unidimensional são reportadas na literatura para diferentes geometrias (Crank, 1975; Stapley, 2002; Herodež *et al.*, 2003; Franco *et al.*, 2009; Linares *et al.*, 2010; Pin *et al.*, 2011).

Por último, convém lembrar que devido ao importante efeito da temperatura sobre a taxa de extração, os coeficientes de transporte em todos os modelos considerados são normalmente representados como uma função desta variável através de uma expressão do tipo Arrhenius (Jaganyi e Price, 1999; Linares *et al.*, 2010; Pin *et al.*, 2011; Jensen e Zanoelo, 2012).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 EXPERIMENTOS DE EXTRAÇÃO

3.1.1 Determinação de Umidade e Classificação Granulométrica

A matéria-prima submetida à extração consiste em erva-mate comercial, processada em equipamentos industriais de acordo com as etapas clássica apresentadas na Figura 2.1. Devido à ausência de legislação brasileira em relação aos limites comerciais de umidade para folhas de erva-mate embaladas, os fabricantes têm produzido produtos finais com elevados valores para este parâmetro (Zanoelo *et al.*, 2008). Baseado nesta informação a umidade das folhas de erva-mate utilizadas em todos os experimentos de extração ($M_o=8,0 \pm 0,1$ % base seca) foi determinada gravimetricamente por secagem em estufa a 105 °C por 24 h, em triplicata.

Visando a obtenção de partículas homogêneas em relação ao tamanho e forma, o material foi submetido a um ensaio de classificação granulométrica com agitação manual envolvendo as peneiras de 12 e 20 mesh da série Tyler (ASTM – E-11-61) (Perry e Chilton, 1980). Somente amostras de material retido na peneira de 20 mesh foram utilizadas nos ensaios de extração. As partículas apresentaram forma semelhante a um disco com $1,13 \times 10^{-3}$ m de diâmetro médio e $0,23 \times 10^{-3}$ m de espessura. O diâmetro representa a média aritmética da abertura da tela da peneira pela qual a fração passou e a outra peneira em que ficou retido, enquanto a espessura é o resultado médio de várias medições feitas com um micrômetro digital (Jensen e Zanoelo, 2012).

3.1.2 Determinação de Solutos Totais por Extração Exaustiva com Solvente

Foram pesadas aproximadamente 7 g de erva-mate (com as características acima especificadas) em um sachê de papel filtro qualitativo (gramatura 80 g m⁻²), grampeado nas extremidades. Após vedado o sachê, determinou-se a massa total (erva + sachê).

Em um becker disposto sobre uma chapa de aquecimento foram colocados aproximadamente 400 mL de água destilada, a qual foi mantida próximo a temperatura de

ebulição (em pressão $\approx 91,4$ kPa). O saché foi imerso no becker (com o auxílio de uma tela metálica, para mantê-lo submerso), e a solução manteve-se fervendo por 5 h, adicionando água quente periodicamente para repor a quantidade perdida por evaporação.

Após o período de operação acima especificado foi removido o excesso de água retido no saché, simplesmente deixando escorrer (sem pressionar o saché), e o mesmo foi colocado em um becker. O material foi inserido em uma estufa a 105 °C e deixado secar por 24 h. Após este período, o conjunto foi pesado e a massa de erva-mate após a extração foi determinada. A diferença entre a massa de erva inicial e a final representa o conteúdo total de soluto inicialmente encontrado na fase sólida. Sob condições idênticas, este procedimento foi repetido 3 vezes. Além de revelar o elevado conteúdo de compostos solúveis encontrados nas folhas de erva-mate, um aspecto importante do ponto-de-vista comercial, este experimento tornou possível calcular a fração mássica de soluto na fase sólida baseado em resultados experimentais da fração mássica de soluto no solvente. Deve-se ressaltar que a fração mássica de soluto, inicial e no equilíbrio, na fase sólida, são as condições de contorno necessárias para calcular a cinética de extração por aplicação da 2ª lei de Fick.

3.1.3 Extração com Ciclos de Compressão-Descompressão Hidrostática e com Sistema Permanente Comprimido

3.1.3.1. Cinética de Extração com Sistema Permanentemente Comprimido

Em todas as condições cinéticas investigadas, os experimentos de extração foram realizados em recipiente cilíndrico de policarbonato com volume interno igual a 6×10^{-5} m³. A câmara de extração foi alimentada com um saché confeccionado em papel filtro ($0,08$ kg/m²), o qual foi preenchido com folhas de erva-mate trituradas (classificadas segundo o item 3.1.1), e aproximadamente 3×10^{-2} kg de água destilada. O recipiente foi selado na extremidade superior com um pistão interno, movido mecanicamente até a posição desejada (definida pela lei de Boyle) para obter a pressão igual a $135,3$ kPa. Para todos os experimentos, duas amostras de 5×10^{-3} kg da fase líquida foram retiradas ao final da extração para determinar a fração mássica de soluto no solvente. Para os experimentos

realizados sem assistência de ultrassom foram adotados tempos de extração igual a 3600 s, 7200 s, 10800 s, 14400 s, 18000 s, 21600 s e 25200 s. A determinação da concentração de soluto na fase líquida foi realizada gravimetricamente por secagem em estufa a 105 °C, durante 24 horas (AOAC, 1990). Todo esse procedimento foi repetido à 91,4 kPa (pressão atmosférica), 202,9 kPa, 270,5 kPa e 338,2 kPa. Todas as amostras líquidas foram pesadas em balança digital (Ohaus Adventurer, Toledo do Brasil Indústria de Balanças Ltda, São Bernardo do Campo, Brasil) com uma precisão de $\pm 10^{-7}$ kg e colocadas em forno (Q.317 B242, Quimis Aparelhos Científicos, Diadema, Brasil) a 105 °C por 24 horas para determinar a massa de matéria solúvel na fase líquida.

Todos estes experimentos de extração foram repetidos em idênticas condições, e nas mesmas pressões (91,4 kPa, 135,3 kPa, 202,9 kPa, 270,5 kPa ou 338,2 kPa) porém assistidos por ultrassom. Nestes casos os tempos de extração adotados foram de 900 s, 1800 s, 2700 s, 3600 s, 6300 s, 10800 s, 18000 s e 25200s. As extrações ocorreram com as câmaras imersas em um Banho de Ultrassom (Cole-Parmer Instrument Company 8891-DTH, Chicago, USA) operando com frequência de 47 kHz. Com o propósito de manter a temperatura dentro da câmara de extração na faixa de 16-18 °C, manteve-se a água do banho de ultrassom em circulação refrigerada, utilizando um banho ultratermostático (SL 152/10, Solab Equipamentos para Laboratório Ltda, Piracicaba, Brasil) e uma bomba dosadora peristáltica (Milan Equipamentos Científicos Ltda, Colombo, PR, Brasil).

As Figuras 3.1 e 3.2 ilustram o sistema de extração, para os experimentos não assistidos por ondas de ultrassom e assistidos, respectivamente.

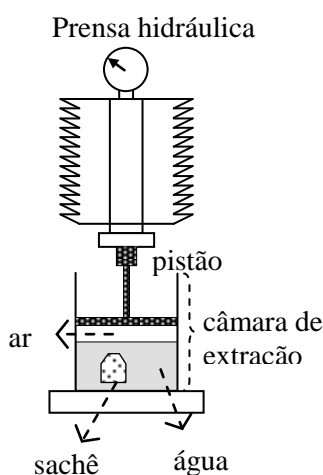


Figura 3.1. Ilustração da configuração do sistema de extração sob pressão constante e assistido por pressão hidrostática pulsada, não assistido por ultrassom.

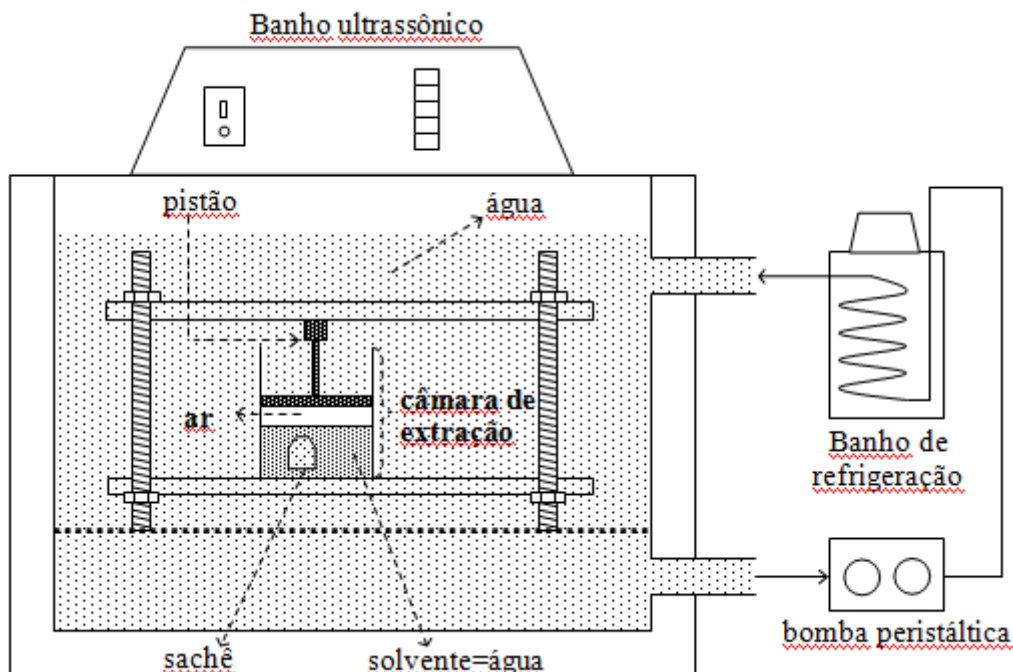


Figura 3.2. Ilustração da configuração do sistema de extração sob pressão constante e assistido por pressão hidrostática pulsada, sob sonificação.

3.1.3.2. Cinética de Extração em Ciclos de Compressão/Descompressão

Para realizar os experimentos de extração com pressão hidrostática pulsada, assistida ou não por ultrassom, foi utilizado a mesma câmara de extração (volume interno de $6 \times 10^{-5} \text{ m}^3$) citada no item 3.1.3.1. A câmara de extração foi alimentada novamente com um sachê formado por papel filtro ($0,08 \text{ kg/m}^2$) preenchido com folhas de erva-mate trituradas, e aproximadamente $3 \times 10^{-2} \text{ kg}$ de água destilada. O recipiente foi selado na extremidade superior com um pistão interno, movido mecanicamente até a posição desejada (definida pela lei de Boyle) para obter a pressão igual a 135,3 kPa. A frequência de pulsos de extração adotada foi de 1:600, ou seja, 1 ciclo a cada 600 segundos, logo, um ciclo de 300 s de extração à 135,3 kPa e um ciclo de 300 s à 91,4 kPa foram consecutivamente aplicado até o momento final de extração. Para todos os experimentos, duas amostras de $5 \times 10^{-3} \text{ kg}$ da fase líquida foram retiradas ao final da extração para determinar a concentração de soluto no solvente. Nos casos de HPCE, duas amostras adicionais de $1,5 \times 10^{-3} \text{ kg}$ foram retiradas nos tempos de 1200 e 2400 s antes de interromper cada infusão. Foram adotados tempos de extração igual a 3600 s, 7200 s, 10800 s, 14400 s, 18000 s,

21600 s e 25200 s. A determinação da concentração de soluto na fase líquida foi realizada gravimetricamente por secagem em estufa a 105 °C, durante 24 horas (AOAC, 1990). Todo esse procedimento foi repetido à 202,9 kPa, 270,5 kPa e 338,2 kPa. Todas as amostras líquidas foram pesadas em balança digital (Ohaus Adventurer, Toledo do Brasil Indústria de Balanças Ltda, São Bernardo do Campo, Brasil) com uma precisão de $\pm 10^{-7}$ kg e colocadas em forno (Q.317 B242, Quimis Aparelhos Científicos, Diadema, Brasil) a 105 °C por 24 horas para determinar a massa de matéria solúvel na fase líquida. Com o propósito de verificar a influência da frequência dos ciclos de extração, um experimento adicional à 270,5 kPa foi conduzido em idênticas condições, com exceção da taxa de pulsos adotada, sendo de 1:1200 pulsos por segundo.

Todos estes experimentos de extração foram repetidos em idênticas condições ($\omega = 1/600 \text{ s}^{-1}$), e nas mesmas pressões (135,3 kPa, 202,9 kPa, 270,5 kPa ou 338,2 kPa) porém assistidos por ultrassom. Foram adotados tempos de extração igual a 3600 s, 7200 s, 10800 s, 14400 s, 18000 s, 21600 s e 25200 s. As extrações ocorreram com as câmaras imersas em um banho de ultrassom (Cole-Parmer Instrument Company 8891-DTH, Chicago, USA) operando com frequência de 47 kHz. Com o propósito de manter a temperatura dentro da câmara de extração na faixa de 16-18 °C, manteve-se a água do banho de ultrassom em circulação refrigerada, utilizando um banho ultratermostático (SL 152/10, Solab Equipamentos para Laboratório Ltda, Piracicaba, Brasil) e uma bomba dosadora peristáltica (Milan Equipamentos Científicos Ltda, Colombo, PR, Brasil).

3.1.3.3 Calibração do Sistema de Medida de Pressão

A pressão na câmara de extração foi estimada em função da variação de volume provocada pelo deslocamento do êmbolo dentro das seringas com a Equação 3.1. A validade deste procedimento foi confirmada através de medidas com manômetro de Bourdon com pressão manométrica de 0 a 2 kgf cm⁻² (ver Figura 3.3).

$$\frac{P}{P_{atm}} = \frac{V_i}{V_f} \quad (3.1)$$

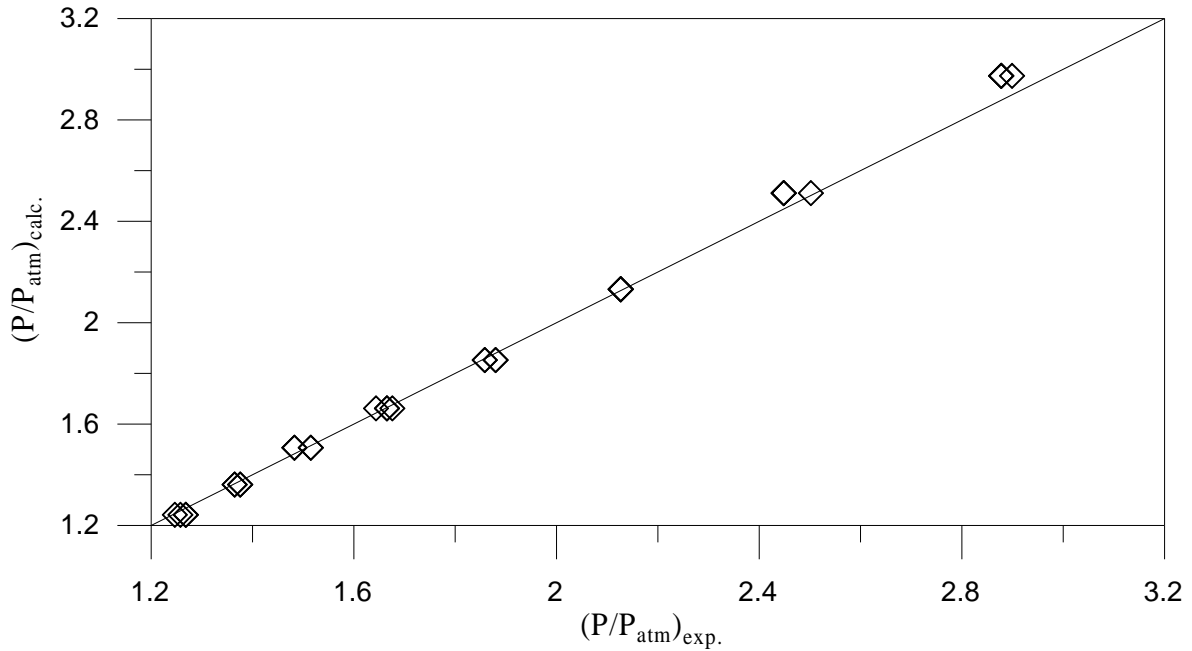


Figura 3.3. Curva de calibração do sistema de medida de pressão

3.2 MODELAGEM

3.2.1 Balanço de Massa

O balanço de massa apresentado a seguir correlaciona as frações mássicas de soluto nas fases líquida e sólida do extrator. Visto que a fração mássica de soluto no sólido seco com soluto (X_s) é variável com o tempo, então é preciso escrever o balanço de massa em função da fração mássica livre de soluto no sólido seco (X'_s), a qual é constante.

Sendo a massa de soluto que sai do sólido igual a massa de soluto transferida para o líquido, é possível escrever:

$$m_{ss} \int_{X'_{si}}^{X'_s} \frac{dX'_s}{dt} = -m_l \int_{X_{li}}^{X_l} \frac{dX_l}{dt} \quad (3.2)$$

logo:

$$m_{ss} (X'_s - X'_{si}) = -m_l (X_l - X_{li}) \quad (3.3)$$

Nas equações acima, utilizou-se X'_s a fim de que a massa de sólido seco livre de soluto (a qual é constante) pudesse ser removida de dentro da integral do lado direito da igualdade na Equação (3.2). Entretanto, como interessa estimar a variação de X_s durante a extração, basta substituir X'_s definido na Equação (3.4) em (3.3), o que resulta na Equação (3.5).

$$X'_s = \frac{X_s}{1-X_s} \quad (3.4)$$

$$\frac{X_s}{(1-X_s)} - \frac{X_{so}}{(1-X_{so})} = -\frac{m_l}{m_{ss}} X_l \quad (3.5)$$

A massa de sólido seco sem soluto é obtida multiplicando-se a fração de matéria não solúvel total (sólido seco sem soluto) pela massa de erva-mate seca inicial (com soluto), conforme Equação (3.6).

$$m_{ss} = (1 - X_{si}) m_{si} \quad (3.6)$$

Substituindo-se m_{ss} de (3.6) em (3.5)

$$\frac{X_s}{(1-X_s)} = \frac{X_{si}}{(1-X_{si})} - \frac{m_l}{(1-X_{si})m_{si}} X_l \quad (3.7)$$

e fazendo o mínimo múltiplo comum do lado direito da igualdade em (3.7), obtém-se a Equação (3.8).

$$\frac{X_s}{(1-X_s)} = \frac{m_{si}X_{si} - m_l X_l}{(1-X_{si})m_{si}} = X'_s \quad (3.8)$$

Isolando-se X_s da Equação (3.4) em função de X'_s ,

$$X_s = \frac{X'_s}{(1 + X'_s)} \quad (3.9)$$

e substituindo-se X'_s de (3.8) em (3.9), gera-se a Equação (3.10).

$$X_s = \frac{\left[\frac{m_{si}X_{si} - m_l X_l}{(1 - X_{si})m_{si}} \right]}{\left[1 + \frac{(m_{si}X_{si} - m_l X_l)}{(1 + X_{si})m_{si}} \right]} = \frac{\left[\frac{m_{si}X_{si} - m_l X_l}{(1 - X_{si})m_{si}} \right]}{\left[\frac{(1 - X_{si})m_{si} - m_{si}X_{si} - m_l X_l}{(1 - X_{si})m_{si}} \right]} \quad (3.10)$$

Simplificando-se a Equação (3.10) finalmente encontra-se uma expressão para estimativa de X_s em função da fração mássica de soluto na fase líquida (X_l), da massa de líquido na câmara de extração (m_l), da massa de erva-mate seca inicial (massa de sólido seco com soluto= m_{si}) e da fração mássica conhecida de soluto no sólido submetido a extração.

$$X_s = \frac{m_{si}X_{si} - m_l X_l}{m_{si} - m_l X_l} \quad (3.11)$$

3.2.2 Modelos Difusivos

A 2ª lei de Fick para cilindros curtos é um problema transiente e bi-dimensional de transporte de massa cuja solução não é trivial. Neste sentido, a fim de simular a transferência de massa na ausência de pulsos de pressão hidrostática, a solução da referida equação será obtida por combinação das soluções unidimensionais em uma placa plana de espessura δ com comprimento e largura infinitos, e um cilindro de raio r e comprimento infinito. Em particular, a fração mássica média de soluto no sólido em um tempo t será obtida pelo produto das frações mássicas médias representadas pelas soluções unidimensionais reportadas na sequência. Este tipo de solução se faz necessário devido a geometria das partículas de erva-mate utilizadas na extração. Recorda-se que os fragmentos

de folha inseridos na câmara de extração assemelhavam-se a discos com $1,13 \times 10^{-3}$ m de diâmetro médio e $0,23 \times 10^{-3}$ m de espessura.

O modelo difusivo em questão é dependente de um único parâmetro ajustável (coeficiente de difusão da mistura soluto-solvente no sólido). Este foi determinado, para cada pressão investigada, minimizando-se a soma das diferenças ao quadrado entre resultados experimentais e calculados de fração mássica na fase líquida. O método Simplex foi empregado neste procedimento de ajuste.

3.2.2.1 Solução da Equação de Difusão Unidimensional em Regime Transiente em Placa Plana

Considere um fragmento de folha de erva-mate no formato de uma placa plana de espessura δ com fração mássica inicial de solutos totais igual a X_{si} . Se a placa é imersa em água livre de soluto e desprezar-se a transferência de massa por difusão nas laterais da placa (caso de disco de raio infinito ou placa plana com comprimento e largura infinita) a transferência de massa será governada pela Equação (3.12) (2ª lei de Fick para placa plana)

$$\frac{\partial X_s}{\partial t} = D \frac{\partial^2 X_s}{\partial z^2} \quad (3.12)$$

onde: D é a difusividade efetiva da mistura soluto/água no sólido, e X_s é a fração mássica de soluto em uma determinada posição z ao longo da espessura em um tempo t de extração.

A solução da Equação (3.12) é classicamente obtida aplicando-se o método do produto ou separação de variáveis. Neste método a equação diferencial parcial (EDP) é reduzida a duas equações diferenciais ordinárias (EDOs) de fácil solução. Para que ocorra a referida transformação deve-se inicialmente propor uma solução particular para a EDP no formato do produto de duas funções, sendo que cada uma destas funções deve ser exclusivamente dependente de uma das variáveis independentes. Derivando-se a solução proposta em relação a cada uma das variáveis independentes obtém-se uma expressão para a derivada segunda de X_s em relação a z e para a derivada primeira de X_s em relação a t . Se for possível separar em diferentes lados da igualdade as diferentes funções e suas derivadas,

então diz-se que a equação é separável e o lado direito e esquerdo da igualdade gerarão duas distintas EDO's que no presente caso serão funções de z e t .

No caso da Equação (3.12) a EDO em z será de segunda ordem com coeficientes constantes e homogênea. A solução deste tipo de EDO é rapidamente encontrada, basicamente pelo cálculo das raízes de uma equação de segundo grau (equação auxiliar da EDO) e posterior substituição destas raízes em uma solução geral extensivamente reportada na literatura (Zill e Cullen, 1989). A EDO em t será de primeira ordem, e por tratar-se de uma EDO separável pode ser resolvida por simples integração. A solução resultante envolverá três constantes de integração cujos valores são obtidos aplicando-se as seguintes condições de contorno: *i*) em $z=0$ (face inferior da placa) $\rightarrow X_s=X_{se}$; *ii*) em $z=\delta$ (face superior da placa) $\rightarrow X_s=X_{se}$; *iii*) em $t=0 \rightarrow X_s=X_{si}$.

A aplicação das duas primeiras condições de contorno segue um procedimento convencional, mas a condição de contorno em t somente poderá ser satisfeita se aplicado o princípio da superposição e o conceito de série de Fourier do seno (Zill e Cullen, 1989). A solução final em série, onde n são ímpares positivos, é dada pela Equação (3.13).

$$\frac{X_s(z,t) - X_{se}}{X_{si} - X_{se}} = \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{1}{n} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi z}{L}\right) \exp\left[-Dt\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2\right] \right\} \quad n = 1,3,5... \quad (3.13)$$

O valor médio de fração mássica de soluto na fase sólida, assumindo que a transferência de massa ocorre somente pelas faces do discóide que representa os fragmentos de folha de erva-mate, é obtido por integração da Equação (3.13) na direção z

$$\frac{\bar{X}_s(t) - X_{se}}{X_{si} - X_{se}} = \frac{1}{\delta} \int_0^{\delta} \left[\frac{X_s(z,t) - X_{se}}{X_{si} - X_{se}} \right] dz \quad (3.14)$$

cuja solução é dada por:

$$\frac{\bar{X}_s(t) - X_{se}}{X_{si} - X_{se}} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{1}{n^2} \exp\left[-Dt\left(\frac{n\pi}{\delta}\right)^2\right] \right\} \quad n = 1,3,5... \quad (3.15)$$

Em todos os cálculos reportados nesta investigação envolvendo as Equações (3.13) e (3.15) os somatórios foram truncados no vigésimo quinto termo.

3.2.2.2 Solução do Problema de Difusão Unidimensional em Regime Transiente em Cilindro Infinito

Considere um problema de transferência de massa análogo ao reportado no item anterior, porém em uma situação em que o sólido é um cilindro de comprimento infinito. Neste caso, o transporte de soluto do sólido para o seio da solução ocorre na direção r (laterais do cilindro), e é governado pela Equação (3.16).

$$\frac{\partial X_s}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 X_s}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial X_s}{\partial r} \right) \quad (3.16)$$

A solução da Equação (3.16) foi novamente obtida pelo método do produto, porém nesta situação a EDO em r é de segunda ordem com coeficientes variáveis. Em particular, trata-se da equação de Bessel de ordem zero, cuja solução é novamente obtida por série de potências, mas em torno de um ponto singular (teorema de Frobenius). A EDO em t é novamente de primeira ordem separável, logo sua solução não envolve nenhum procedimento complexo. O produto das soluções das duas EDOs em termos de uma variação adimensional de fração mássica na fase sólida é dado pela Equação (3.17)

$$y(r,t) = \exp^{-\lambda^2 Dt} [A J_0(\lambda r) + B Y_0(\lambda r)] \quad (3.17)$$

onde: y é estimado como definido na Equação (3.18), J_0 é função de Bessel de primeira espécie de ordem zero, Y_0 é a função de Bessel de segunda espécie de ordem zero, λ , A e B são constantes a serem determinadas por aplicação das seguintes condições de contorno: *i*) em $r=0$ (centro do cilindro) $\rightarrow y$ =finito; *ii*) em $r=R$ (superfície lateral externa do cilindro) $\rightarrow y=0$; *iii*) em $t=0 \rightarrow y=1$.

$$y = \frac{X_s - X_{se}}{X_{si} - X_{se}} \quad (3.18)$$

Uma análise detalhada de $Y_0(\lambda r)$ revela que o limite desta função para quando r tende a zero é igual a infinito negativo. Então, a fim de que se tenha um valor finito de y no centro do cilindro, como determinado pela primeira condição de contorno, é necessário que B seja igual a zero. Logo, tem-se:

$$y(r,t) = A \exp(-\lambda^2 Dt) J_0(\lambda r) \quad (3.19)$$

A aplicação da segunda condição de contorno novamente envolve a aplicação do princípio da superposição e a determinação das raízes λ_n da função $J_0(\lambda_n r)$. Esta é a única solução alternativa a solução trivial com $A_n=0$, visto que a aplicação da segunda condição de contorno requer que $y(R,t)=0$. A determinação da última constante de integração, por aplicação da condição de contorno em t , gera uma série dita de Fourier-Bessel. O coeficiente A_n desta série é a última constante de integração e somente pode ser calculado e compreendido se o conceito de funções ortogonais (Zill e Cullen, 2001) for familiar ao leitor. Neste sentido, a fim de evitar complicações matemáticas desnecessárias, apresenta-se a solução final a EDP sem detalhamentos ulteriores.

$$\frac{X_s(r,t) - X_{se}}{X_{si} - X_{se}} = \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{2}{\gamma_n} \right) \frac{J_0(\gamma_n r/R)}{J_1(\gamma_n)} \exp\left(\frac{-\gamma_n^2 Dt}{R^2} \right) \quad (3.20)$$

ou

$$\frac{X_s(r,t) - X_{se}}{X_{si} - X_{se}} = \frac{2}{R} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0(\lambda_n r)}{\lambda_n J_1(\lambda_n R)} \exp(-\lambda_n^2 Dt) \quad (3.21)$$

onde $\lambda_n (= \gamma_n/R)$ são as raízes de $J_0(\lambda_n r)$.

O valor médio de fração mássica de soluto na fase sólida, assumindo que a transferência de massa ocorre somente pelas laterais do discóide que representa os

fragmentos de folha de erva-mate, é obtido por integração da Equação (3.21) na direção θ e r :

$$\frac{\bar{X}_s(t) - X_{se}}{X_{si} - X_{se}} = \frac{1}{\pi R^2} \int_0^R \int_0^{2\pi} \left\{ r \left[\frac{X_s(r,t) - X_{se}}{X_{si} - X_{se}} \right] \right\} d\theta dr \quad (3.22)$$

cuja solução é dada por:

$$\frac{\bar{X}_s(t) - X_{se}}{X_{si} - X_{se}} = \frac{4}{R^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{1}{(\lambda_n)^2} \exp[-Dt(\lambda_n)^2] \right\} \quad (3.23)$$

onde n são inteiros positivos. Em todos os cálculos reportados nesta investigação envolvendo as Equações (3.21) e (3.23) os somatórios foram truncados no décimo primeiro termo.

3.2.3. Modelos Difusivos-Convectivos

Dois modelos que combinam transferência de massa por difusão e convecção foram adotados para descrever os experimentos de extração conduzidos na presença de ciclos de compressão e descompressão hidrostática. No primeiro, combina-se o modelo difusivo bi-dimensional com um modelo alternativo para explicar a parcela de fluxo convectivo de matéria dentro do sólido devido a utilização dos pulsos de pressão (item 3.2.3.1). Este modelo foi adotado para simular a extração não assistida por ultrassom. No segundo, os fluxos difusivos e convectivos de soluto são incluídos em uma única equação diferencial, que é resolvida numericamente (item 3.3.3.2). Neste último modelo, assume-se que o transporte de massa na direção radial tem uma contribuição limitada no transporte difusivo. Optou-se por aplicar este segundo modelo especificamente para simular a extração com pulsos de pressão assistida por ultrassom. Este procedimento foi adotado porque os resultados de extração nestas condições foram obtidos em um segundo momento da tese, quando o autor buscava um modelo difusivo-convectivo, para considerar o fluxo convectivo atribuído aos pulsos, que envolvesse um equacionamento mais clássico e com um menor

número de hipóteses simplificadores que o primeiro modelo difusivo convectivo reportado. Esta escolha é do ponto-de-vista conceitual completamente arbitrária, pois em ambos os casos os modelos assumem que a transferência de massa em qualquer situação que não envolva ciclos de compressão-descompressão se dá por difusão (infusão, sistema permanentemente comprimido, ultrassom a pressão atmosférica e ultrassom com sistema permanentemente comprimido), enquanto que a aplicação dos pulsos resulta em um fluxo convectivo nos microporos do sólido.

3.2.3.1 Modelo Difusivo-Convectivo de Tipo 1

Na extração com ciclos de compressão/descompressão, além da transferência de massa por difusão, assume-se que ocorre a transferência de soluto devido a existência de um fluxo convectivo da mistura soluto-solvente do interior do sólido para o seio da fase líquida. A teoria que modela este fluxo convectivo é reportada em detalhe na literatura (Ivanov e Babenko, 2005; Babenko *et al.*, 2009).

A fim de estimar este fluxo, assume-se inicialmente um modelo de poro com dois bocais ($p=2$) submetido a um processo de extração onde m é o número de pulsos aplicados. A razão $V(m)/\varepsilon$ é a princípio a variável de interesse, onde $V(m)$ é a massa de solvente que arrastou para fora do poro certa quantidade indeterminada de soluto no pulso m , e ε é a quantidade de solvente que penetrou no poro a cada pulso m .

A Figura 3.4 demonstra como a razão $V(m)/\varepsilon$ varia em função da quantidade de pulsos aplicada. Os bocais por onde o solvente pode penetrar e ser removido situam-se nas extremidades esquerda e direita dos retângulos representado o poro. A região hachurada denota uma zona virgem, de onde o soluto não foi removido, enquanto as brancas são zonas que estão em contato com o solvente. Em $m=0$ o poro encontra-se íntegro pois o solvente não penetrou em nenhuma região do mesmo e nenhuma quantidade de solvente foi removida, ou seja, $V(m)/\varepsilon=0$. Em $m=1$ temos uma única configuração provável de poro, a qual decorre da penetração de uma massa ε de solvente no lado direito do poro (durante o ciclo de compressão) e remoção de uma porção idêntica com uma concentração indeterminada de soluto (durante o ciclo de descompressão). Neste sentido, em $m=1$, tem-se como observado na Figura 3.4, $V(m)/\varepsilon=1$. Nesta situação, com a mesma probabilidade o

solvente poderia penetrar também do lado esquerdo do poro, mas a razão $V(m)/\varepsilon$ não seria alterada. Admite-se também que durante a descompressão a mesma quantidade de solvente retirada da superfície contendo soluto é substituída por uma nova e idêntica quantidade de solvente virgem.

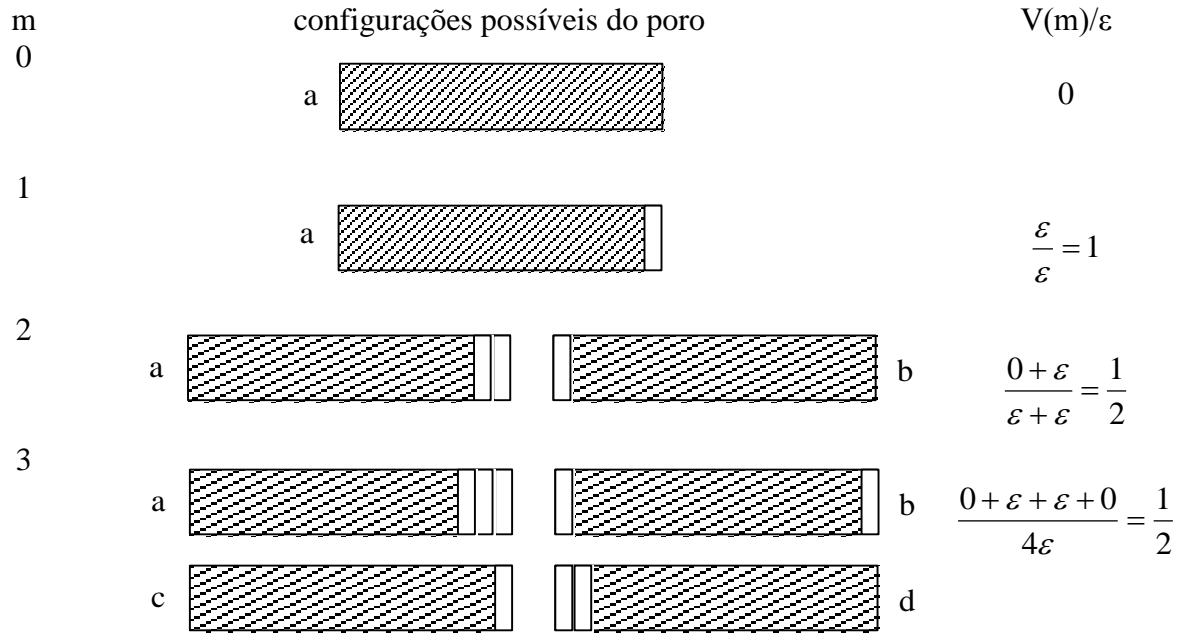


Figura 3.4. Variação da razão $V(m)/\varepsilon$ com a quantidade de pulsos aplicados.

Em $m=2$ existem duas configurações possíveis de poro: *a*) uma massa ε de solvente penetrou no lado direito do poro representado em $m=1$ e a mesma massa ε de solvente livre de soluto foi arrastada para fora do poro devido a descompressão. É importante destacar que a "sucção" do solvente somente ocorre próximo a superfície do poro, assim uma porção ε de solvente somente arrastará soluto por descompressão do sistema se estiver em contato com um bocal virgem do poro; *b*) uma massa ε de solvente penetrou no lado esquerdo do poro representado em $m=1$ e a mesma massa ε de solvente com soluto removido da região branca do poro foi arrastada para fora do sólido devido a descompressão. Em resumo, como observa-se na Figura 3.2, em $m=2$ tem-se $V(m)/\varepsilon=1/2$.

Em $m=3$ teremos quatro estados possíveis para o poro, dois devido à penetração no lado direito e esquerdo do primeiro estado anterior (estados *a* e *b*), e outros dois provenientes do mesmo fenômeno sobre o segundo estado anterior (estados *c* e *d*). Deve-se aqui destacar que nos estados *a* e *d* não houve remoção de soluto por descompressão,

enquanto que em b e c o solvente arrasta soluto consigo, assim $V(m)/\varepsilon$ é novamente igual a $1/2$. Convém explicar que o estado b surge devido a penetração de solvente do lado esquerdo do poro a em $m=2$, o que desloca a mesma porção ε de solvente para fora do poro no bocal localizado na extremidade oposta do poro. Um fenômeno análogo sobre o estado b em $m=2$ gera a configuração c em $m=3$.

Seguindo o mesmo raciocínio, em $m=4$ teremos oito estados possíveis, sendo que somente em três deles ocorre remoção de soluto durante a descompressão, logo $V(m)/\varepsilon=3/8$. Na verdade, para que se obtenha este valor basta somar as extremidades hachuradas nas configurações do pulso anterior (são três extremidades hachuradas em $m=3$) e dividi-las pelo dobro das configurações em $m=3$. Em outras palavras, o numerador em $V(m)/\varepsilon$ é igual a quantidade de faces hachuradas dentre os diferentes estados possíveis do pulso anterior, enquanto o denominador são os novos estados possíveis. Desta forma, em $m=5$ encontraremos dezesseis estados possíveis, mas somente em seis destes o soluto é removido com o solvente, logo um valor de $V(m)/\varepsilon$ igual a $3/8$ é novamente obtido. A Tabela 3.1 reporta a sequência para a razão $V(m)/\varepsilon$ a cada ciclo (ou pulso) m .

Tabela 3.1. Sequência de $V(m)/\varepsilon$ em função do número de pulsos

m	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$V(m)/\varepsilon$	1	1/2	1/2	3/8	3/8	5/16	5/16	35/128	35/128
n	0	1	1	2	2	3	3	4	4

Ivanov e Babenko (2005) perceberam corretamente que para $n>1$ a sequência apresentada na Tabela 3.1 pode ser descrita pela razão de duas funções Gama de n , como evidenciado na Equação (3.24).

$$\frac{V(n)}{\varepsilon} = \pi^{-\frac{1}{2}} \frac{\Gamma(n+1/2)}{\Gamma(n+1)} \quad (3.24)$$

A validade da Equação (3.24) pode ser confirmada, ainda que demande um esforço considerável, se for conhecida uma identidade importante de funções Gama (dada pela Equação 3.25) e se for calculada a função Gama para $n=1/2$ e $n=1$ com a Equação (3.26).

De fato, este procedimento foi realizado em detalhe pelo autor desta tese, mas devido aos inúmeros passos que devem ser reportados para que se entenda a solução das integrais envolvidas (para provar a identidade definida pela Equação (3.25) e estimar Gama de 1/2 e 1) este detalhamento não será aqui reportado.

$$\Gamma(n+1) = n\Gamma(n) \quad (3.25)$$

$$\Gamma(n) = \int_0^{\infty} x^{n-1} e^{-x} dx \quad (3.26)$$

Visto que a sequência em (3.24) é válida somente para $n > 1$, a quantidade total de solvente que penetrou nos poros e recuperou soluto é dada por duas vezes o somatório da referida sequência mais uma unidade.

$$\frac{Q(N)}{\varepsilon} = 1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=1}^N \frac{\Gamma(n+1/2)}{\Gamma(n+1)} \quad (3.27)$$

ou:

$$\frac{Q(N)}{\varepsilon} = 1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_1^N \frac{\Gamma(z+1/2)}{\Gamma(z+1)} dz \quad (3.28)$$

Como o termo a ser integrado na Equação (3.28) é aproximadamente igual a $z^{-1/2}$ a mesma pode ser e reescrita de forma simplificada:

$$\frac{Q(N)}{\varepsilon} = 1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^N \frac{dz}{z^{1/2}} \quad (3.29)$$

onde z representa o número de pares de pulsos m , ou metade do número de pulsos. Assim se w é a frequência de pulsos e t o tempo de extração, tem-se que:

$$z = \frac{wt}{2} \quad (3.30)$$

Desta forma a Equação (3.29) reescrita e integrada em termos de tempo total de extração torna-se:

$$Q(t) = \varepsilon \left(1 + \sqrt{\frac{8wt}{\pi}} \right) \quad (3.31)$$

onde $Q(t)$ é a quantidade de solvente contendo soluto extraído por convecção e ε é o parâmetro ajustável, ou seja, é o volume de solvente que penetra a cada pulso, capaz de reproduzir a concentração de soluto na fase líquida até o equilíbrio. Se assumirmos que a fração mássica de soluto desta corrente for X_{le} , então $Q(t)X_{le}$ representa a massa de soluto removida do sólido até o tempo t e $Q(t)X_{le}/m_{si}$ seria a fração mássica de soluto no sólido caso existisse um fluxo unicamente convectivo. Visto que esta hipótese é improvável, a fração mássica de soluto média no sólido devido a combinação da difusão e convecção é a fração estimada por solução da 2ª Lei de Fick menos uma fração decorrente da remoção de soluto por convecção nos poros, ou seja:

$$\begin{aligned} \bar{X}_s = X_{se} + (X_{si} - X_{se}) \times \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{1}{n^2} \exp \left[-Dt \left(\frac{n\pi}{\delta} \right)^2 \right] \right\} \times \\ \frac{4}{R^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{1}{(\lambda_n)^2} \exp \left[-Dt(\lambda_n)^2 \right] \right\} - \frac{\varepsilon X_{le}}{m_{si}} \left(1 + \sqrt{\frac{8wt}{\pi}} \right) \end{aligned} \quad (3.32)$$

A fração mássica média correspondente, na fase líquida, advém do balanço para o soluto detalhadamente apresentado no item 3.2.1. Em particular, uma expressão analítica para o cálculo desta variável é facilmente obtida se X_l for isolado a partir da Equação (3.11).

$$\bar{X}_l = \frac{m_{si}(X_{si} - \bar{X}_s)}{m_l(1 - \bar{X}_s)} \quad (3.33)$$

A Equação (3.32) envolve um único parâmetro ajustável (ε), visto que o coeficiente de difusividade foi previamente ajustado para as diferentes pressões investigadas em ensaios de extração com o sistema permanentemente pressurizado. Também neste caso, o ajuste de ε foi feito com o método Simplex (Jenson e Jeffreys, 1977) a fim minimizar a mesma função objetivo definida no procedimento de ajuste do coeficiente de difusividade.

3.2.3.2 Modelo Difusivo-Convectivo de Tipo 2

O segundo modelo difusivo-convectivo, representado pela Equação (3.34), é extensivamente reportado em livros textos de engenharia (ex.; Fogler, 1992), onde é frequentemente chamado de modelo de dispersão. De qualquer forma, cabe salientar que sua aplicação para propósito de descrever a cinética de extração sólido-líquido é limitada na literatura (Abiev e Ostrovskii, 2001; Babenko e Ivanov, 2011).

$$\frac{\partial X_s}{\partial t} = D \frac{\partial^2 X_s}{\partial z^2} - \bar{u} \frac{\partial X_s}{\partial z} \quad (3.34)$$

De acordo com o conhecimento deste autor, poucas são as investigações preocupadas com a descrição teórica da cinética de extração assistida por ultrassom (Veličković *et al.*, 2006; Petrović *et al.*, 2012; Goula, 2013). Além disso, nestes poucos estudos, modelos simplificados como os descritos no item 2.5 são tipicamente empregados apenas a pressão atmosférica. Entretanto, a literatura em geral atribue o efeito positivo do ultrassom sobre a extração a um aumento na taxa de difusão (Vilkhu *et al.*, 2008; Petrović *et al.*, 2012). Da mesma forma, em sintonia com o que foi assumido constantemente neste trabalho, a influência positiva dos pulsos de pressão é atribuída ao transporte interno convectivo (Ivanov e Babenko, 2005; Babenko *et al.*, 2009; Kotovicz e Zanoelo, 2013). Neste sentido, a Equação (3.34) é conservadora com relação a natureza do transporte de massa considerado nas diferentes operações de extração. De qualquer forma, é importante destacar que não são raros os relatos de escoamento turbulento (Zhang *et al.*, 2011) e existência de correntes (Goula, 2013) internas ao sólido associada com a cavitação causada

pelo ultrassom. Este fato sugere que o efeito do ultrassom sobre a cinética pode não ser causado por um incremento da difusão, mas devido a ocorrência de fluxo convectivo no interior dos microcanais do sólido, o qual contribuiria para a remoção do soluto da fase sólida.

As condições inicial e de contorno aplicadas para solução da Equação (3.34) são as mesmas adotadas para solução da equação de difusão unidimensional em regime transiente em placa plana, já reportadas no item 3.2.2.1. Em particular, o valor de X_{si} foi obtido por extração exaustiva ($X_{si}=0,42 \pm 0,03 \text{ kg kg}^{-1}$), enquanto que o valor de X_{se} pode ser estimado a partir da Equação (3.11), onde X_{le} representa o valor de concentração de equilíbrio na fase líquida ajustado com a Equação (2.4) a fim de reproduzir os resultados experimentais em cada ensaio de extração. Neste procedimento de ajuste foi aplicado o método de otimização de Levenberg-Marquadt (Marquadt, 1963).

A Equação (3.34) foi resolvida numericamente aplicando-se o método das linhas. Um fórmula de diferenças finitas para trás foi utilizada para aproximar as derivadas de fração mássica em relação ao tempo e espaço. Visto que o coeficiente de difusividade foi previamente ajustado em diferentes pressões (na presença e ausência de ultrassom) o único parâmetro ajustável na Equação (3.34) é a velocidade média da mistura soluto-solvente durante um ciclo de extração. Nesta situação, novamente o método Simplex de otimização foi aplicado para minimizar a soma dos resíduos ao quadrado das frações mássicas na fase líquida nas diferentes pressões. Ressalta-se que neste caso foram utilizados dados experimentais decorrentes de ensaios de extração assistida por ultrassom na presença de pulsos de pressão.

3.3. AVALIAÇÃO DA ESTRUTURA INTERNA

Com o objetivo de avaliar alterações da estrutura interna das folhas de erva-mate submetidas a diferentes processos de extração (Tabela 4.1), foram obtidas imagens de cortes transversais de quatro partículas discóides de erva-mate utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (JSM-6360LV, Jeol Company, Tóquio, Japão), com ampliação de 400 vezes do tamanho original, operado em voltagem de 15 kV. As amostras foram coladas

perpendicularmente no suporte de alumínio (stub), utilizando uma fita comercial dupla face de cobre.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. EXPERIMENTOS DE EXTRAÇÃO COM SISTEMA PERMANENTEMENTE COMPRIMIDO E HPCE, SEM ULTRASSOM

As Figuras 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4 apresentam as curvas de extração em 338,2 kPa, 270,5 kPa, 202,9 kPa e 135,3 kPa, respectivamente, sem aplicação de pulsos de pressão hidrostática, apresentando a concentração de soluto na fase líquida. Enquanto nas Figuras 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8 observam-se as curvas de extração em 338,2 kPa, 270,5 kPa, 202,9 kPa e 135,3 kPa, respectivamente, também sem aplicação de pulsos de pressão hidrostática, porém apresentando a concentração de soluto na fase sólida.

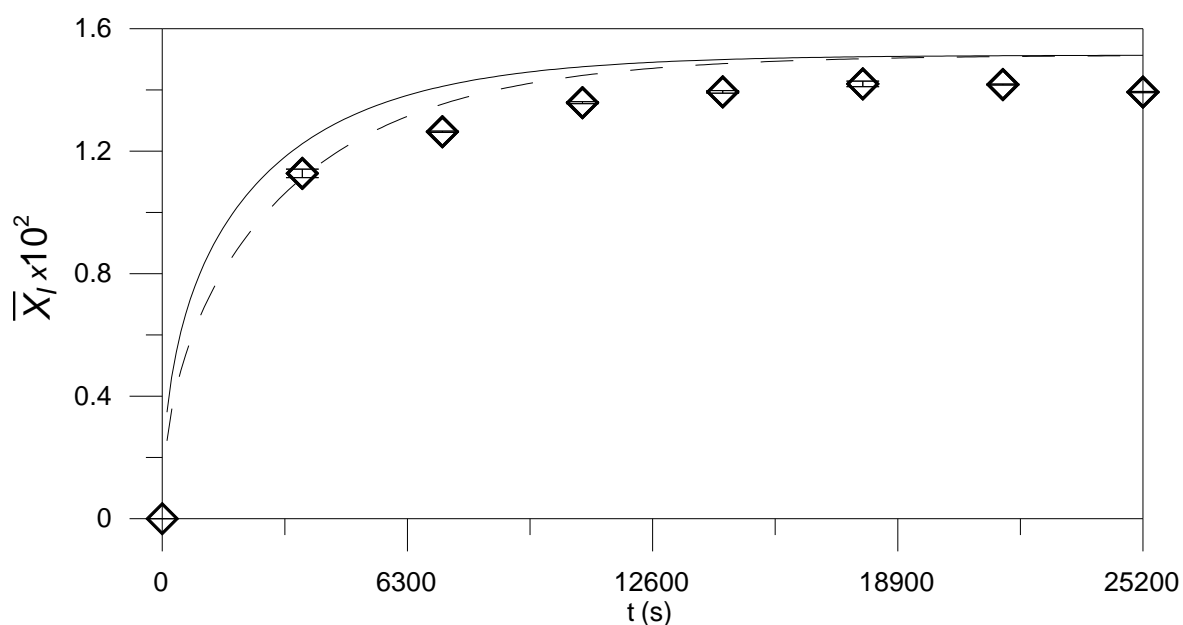


Figura 4.1. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linhas), de soluto na fase líquida durante a extração da matéria solúvel a partir de folhas de erva-mate sob pressão hidrostática constante de 338,2 kPa, a 16,7° C. Linha sólida: Eq. (3.32) (com $\epsilon = 0$) e Eq. (3.33) (difusão bidimensional); linha tracejada: Eq. (3.15) (difusão unidimensional em placa plana).

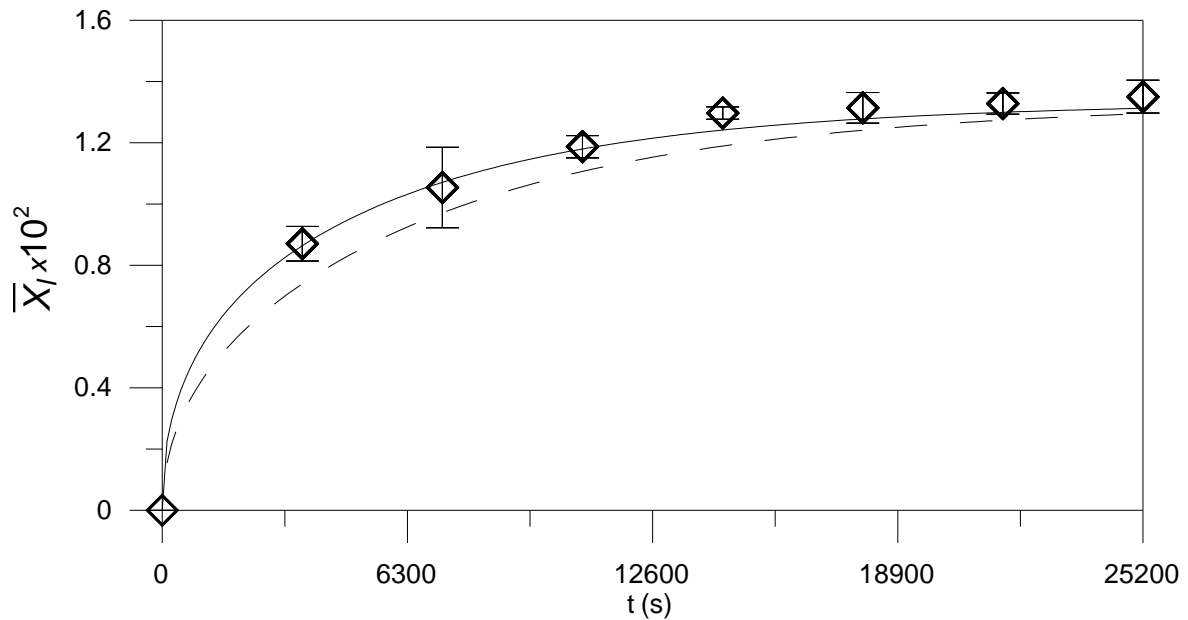


Figura 4.2. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linhas), de soluto na fase líquida durante a extração da matéria solúvel a partir de folhas de erva-mate sob pressão hidrostática constante de 270,5 kPa, a 16,7° C. Linha sólida: Eq. (3.32) (com $\epsilon = 0$) e Eq. (3.33) (difusão bidimensional); linha tracejada: Eq. (3.15) (difusão unidimensional em placa plana).

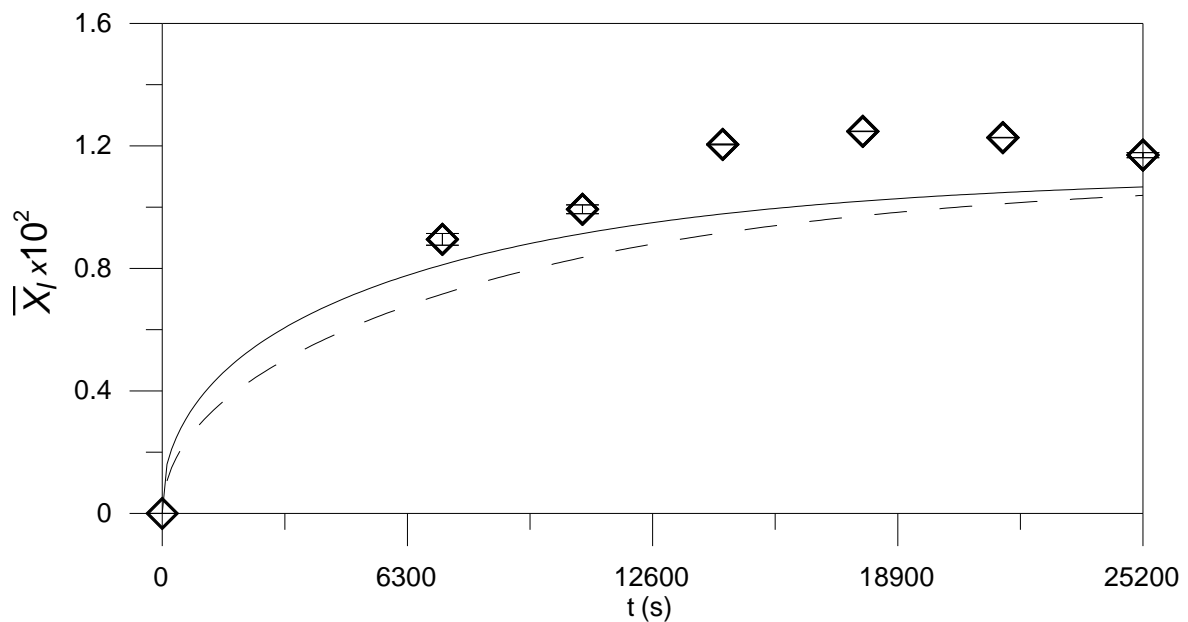


Figura 4.3. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linhas), de soluto na fase líquida durante a extração da matéria solúvel a partir de folhas de erva-mate sob pressão hidrostática constante de 202,9 kPa, a 16,7° C. Linha sólida: Eq. (11) (com $\epsilon = 0$) e Eq. (3.33) (difusão bidimensional); linha tracejada: Eq. (3.15) (difusão unidimensional em placa plana).

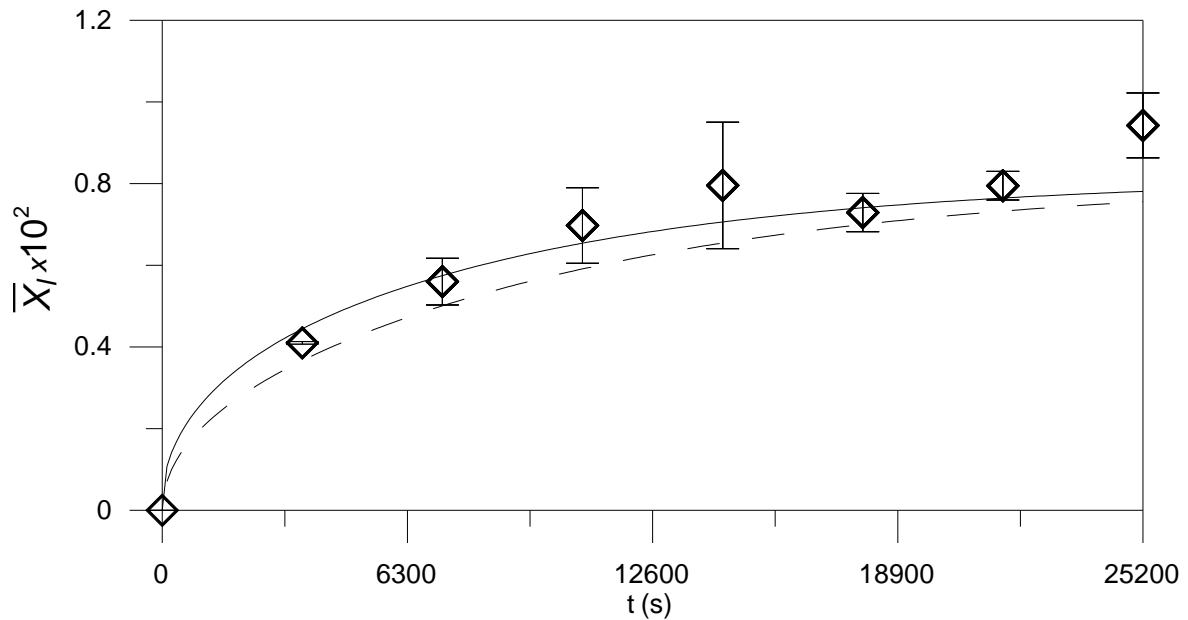


Figura 4.4. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linhas), de soluto na fase líquida durante a extração da matéria solúvel a partir de folhas de erva-mate sob pressão hidrostática constante de 135,3 kPa, a 16,7° C. Linha sólida: Eq. (3.32) (com $\epsilon = 0$) e Eq. (3.33) (difusão bidimensional); linha tracejada: Eq. (3.15) (difusão unidimensional em placa plana).

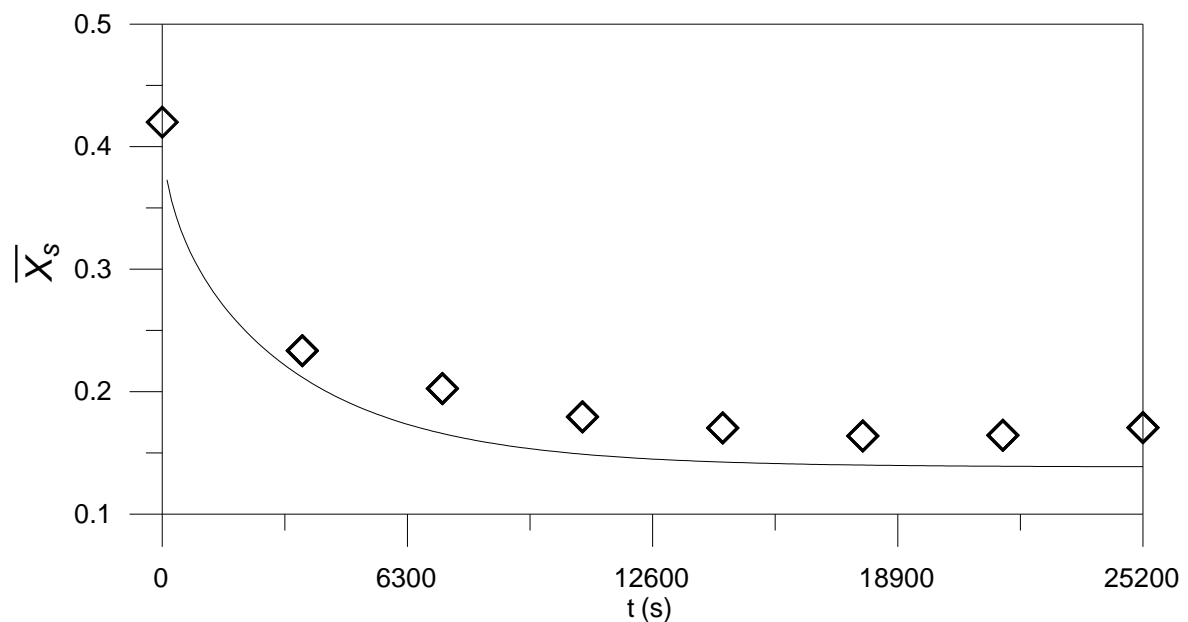


Figura 4.5. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linha), de soluto na fase sólida durante a extração da matéria solúvel a partir de folhas de erva-mate sob pressão hidrostática constante de 338,2 kPa, a 16,7° C. Linha sólida: Eq. (3.32) (com $\epsilon = 0$) (difusão bidimensional).

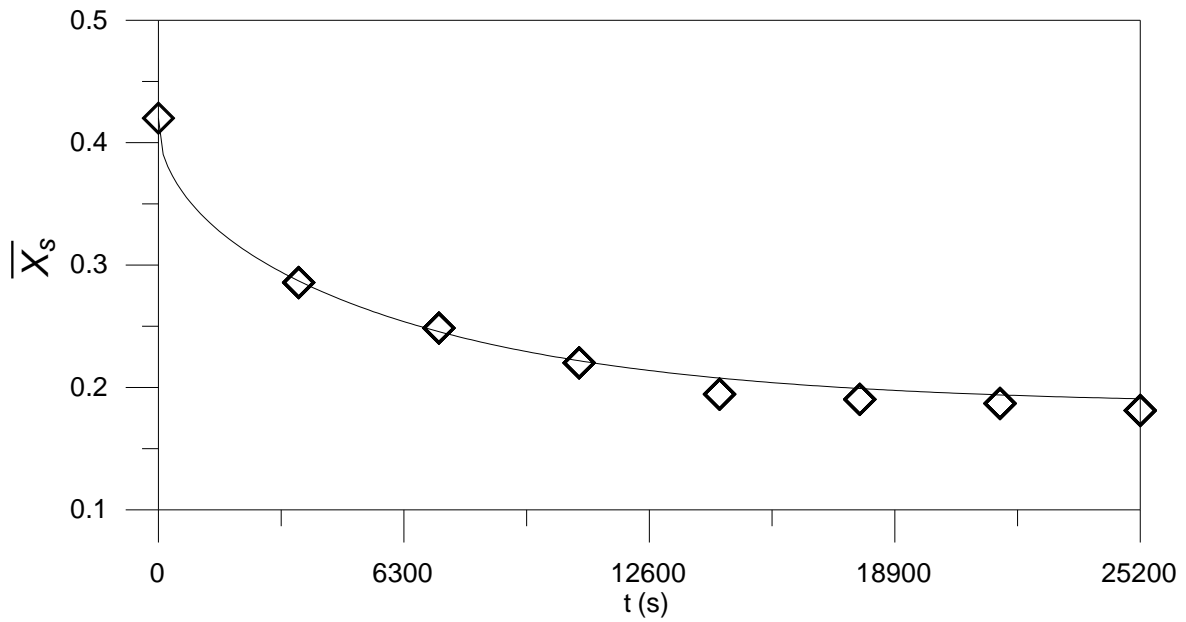


Figura 4.6. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linha), de soluto na fase sólida durante a extração da matéria solúvel a partir de folhas de erva-mate sob pressão hidrostática constante de 270,5 kPa, a 16,7° C. Linha sólida: Eq. (3.32) (com $\varepsilon = 0$) (difusão bidimensional).

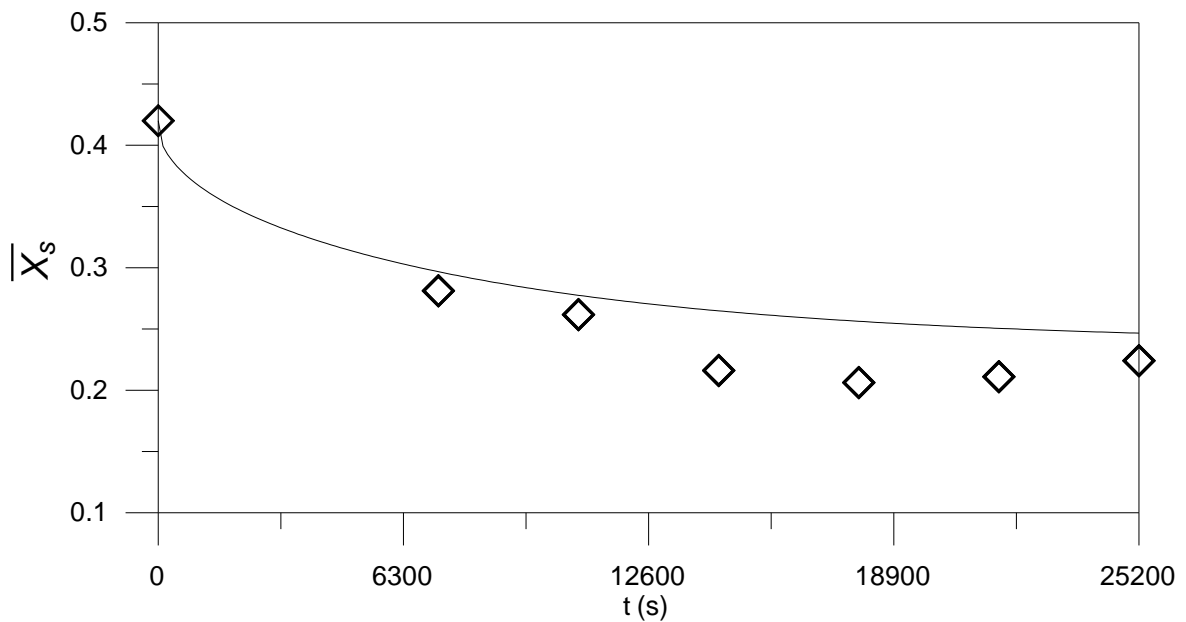


Figura 4.7. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linha), de soluto na fase sólida durante a extração da matéria solúvel a partir de folhas de erva-mate sob pressão hidrostática constante de 202,9 kPa, a 16,7° C. Linha sólida: Eq. (3.32) (com $\varepsilon = 0$) (difusão bidimensional).

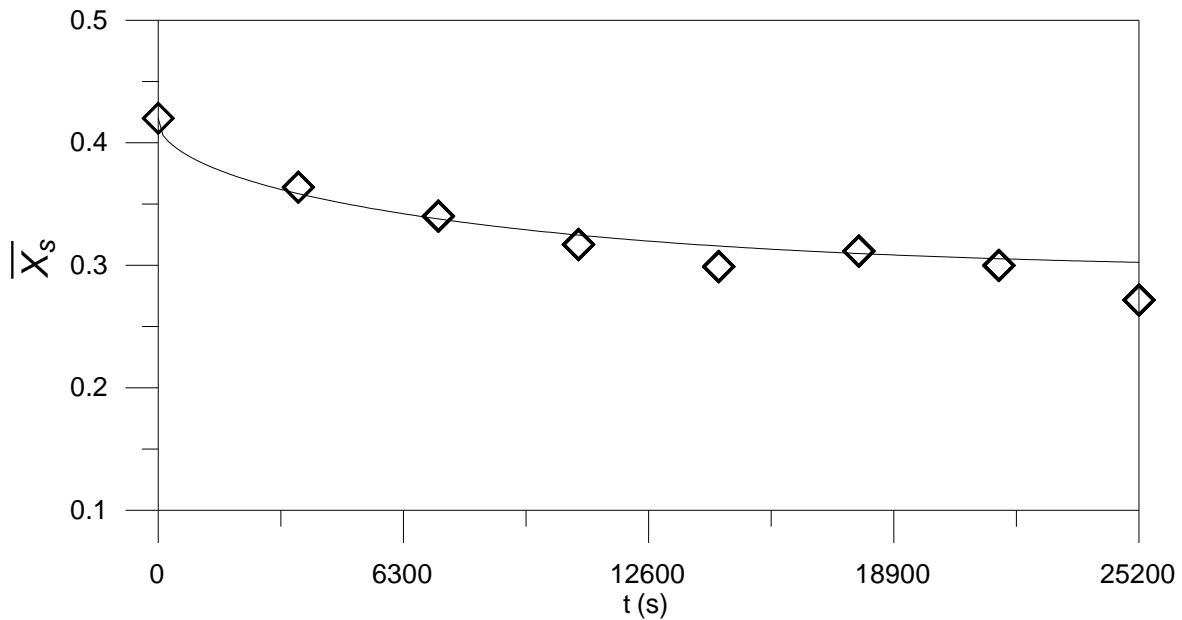


Figura 4.8. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linha), de soluto na fase sólida durante a extração da matéria solúvel a partir de folhas de erva-mate sob pressão hidrostática constante de 135,3 kPa, a 16,7° C. Linha sólida: Eq. (3.32) (com $\varepsilon = 0$) (difusão bidimensional).

Para todos os casos, a forma das curvas é a mesma, isto é, com o passar do tempo a fração mássica média de soluto diminui exponencialmente no sólido e aumenta na fase líquida. Em outras palavras, o contato entre o sólido e solvente provoca a movimentação do soluto a partir das partículas sólidas para a fase líquida, de tal forma que a taxa de extração diminui com o tempo. Tal comportamento é bem descrito, não apenas pela Lei de Fick da difusão, como mostrado nas Figuras. 4.1 a 4.4, mas também pelo modelo simplificado dependente do equilíbrio ($R^2 \approx 0,96$) aplicado para determinar a concentração de soluto no equilíbrio da fase líquida. Lembrando que esta é uma condição de contorno imposta para obter as soluções transientes unidimensional e bidimensional de problemas de difusão.

Os resultados apresentados nas Figuras 4.1 a 4.8 também confirmam que as equações. (3.15) e (3.32 (com $\varepsilon = 0$)) satisfazem a condição inicial, na fase sólida. Entretanto, mais importante do que isso é a elevada percentagem de matéria solúvel (42 % \pm 3%) encontrada inicialmente nas folhas secas de mate (ver Figuras 4.4 a 4.8 em $t = 0$), a qual foi obtida a partir de três leituras da mesma variável, isto é, 42,6 %, 38,6 % e 44,9 %. Como já mencionado na literatura (Jensen e Zanoelo, in press), este fato confirma a

importância comercial da erva-mate para a produção de bebidas não-alcoólicas, como chás e extratos. Conteúdo quase idêntico de soluto em base seca foi previamente obtido pelos mesmos autores (Jensen e Zanoelo, in press) e em pelo menos outras três pesquisas independentes (Escalada *et al.*, 1998; Valduga *et al.*, 2001; Linares *et al.*, 2010). Este fato suporta a confiabilidade do procedimento experimental corrente de extração exaustiva e corrobora os resultados atualmente calculados pela lei de Fick, cuja solução depende da concentração inicial de soluto no sólido.

A comparação entre a fração mássica média de soluto na fase líquida para uma partícula discóide e para difusão unidimensional em placa plana, também é mostrado nas Figuras 4.1 a 4.4. O efeito de negligenciar a transferência de massa pela superfície lateral dos discos (isto é, o efeito do comprimento do cilíndrico finito) reduz em média as frações mássicas de soluto em $8 \% \pm 7\%$. O alto desvio padrão para o conjunto de dados computados sugere uma variação considerável da diferença relativa com a pressão, mas, principalmente, com o tempo. De fato, para algumas condições específicas a fração mássica de soluto calculada pela equação (3.32) (com $\varepsilon = 0$) foi de até 35 % maior do que o valor determinado a partir da equação (3.15). Estes resultados confirmam a importância das bordas nos discos finos curtos que representam os fragmentos de folhas de erva-mate.

A Figura 4.9 revela um efeito positivo da pressão tanto sobre a taxa de extração quanto sobre a concentração de soluto no equilíbrio no solvente. É claramente observado que ambas as respostas aumentaram quando a força continuamente exercida pelo êmbolo e transmitida ao sistema sólido-líquido foi incrementada.

No entanto, um aspecto importante que não é prontamente observado na Figura 4.9 é a relação destes parâmetros com a pressão, que está melhor vista através da análise das Figuras 4.10 e 4.11, são funções da pressão em determinadas diferentes regiões de pressão. A concentração de soluto no equilíbrio não é significativamente afetada pela pressão em altas pressões, ou seja, quando P se aproxima do infinito, porém em regiões vizinhas da pressão atmosférica é aumentada quase linearmente com o aumento de P . Por outro lado, a taxa de extração depende essencialmente do coeficiente de difusão, que se eleva ligeiramente perto da pressão atmosférica, mas aumenta sem limite quando P se torna infinita.

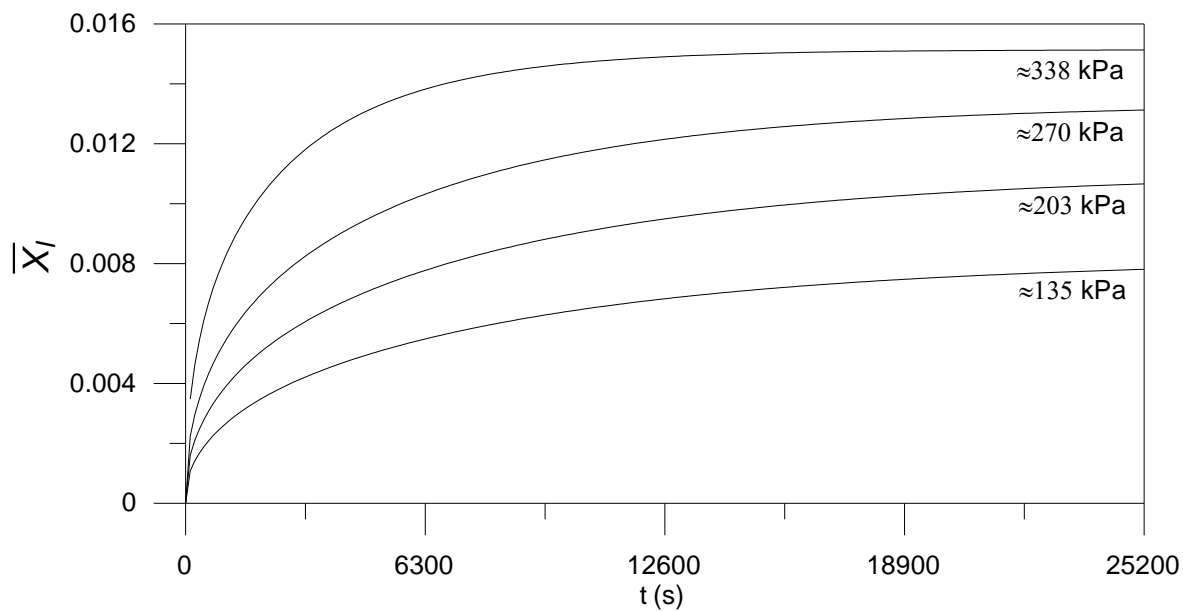


Figura 4.9. Fração mássica média calculada, de soluto na fase líquida durante a extração da matéria solúvel a partir de folhas de erva-mate sob pressão hidrostática constante (338,2 kPa; 270,5 kPa; 202,9 kPa; 135,3 kPa), a 16,7° C. Equação. (3.32) (com $\epsilon = 0$) e Eq. (3.33) (difusão bidimensional).

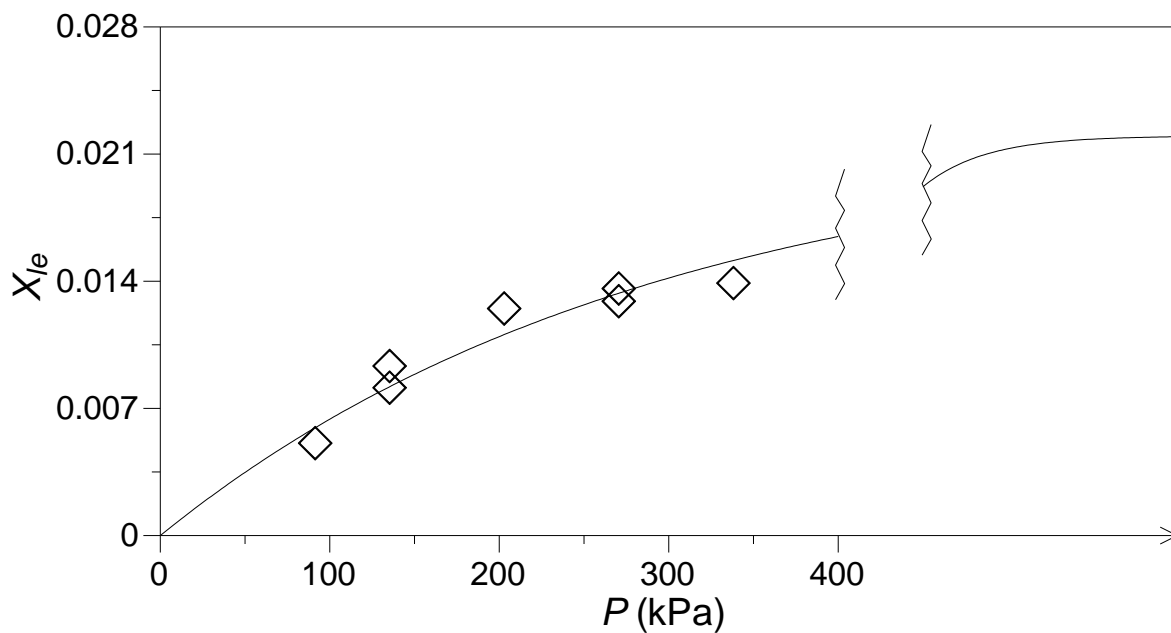


Figura 4.10. Frações mássicas de soluto no equilíbrio na fase líquida (símbolos: resultados experimentais; linha: calculado com a Eq. (4.1)), a pressões diferentes, sem aplicação de pulsos de pressão hidrostática.

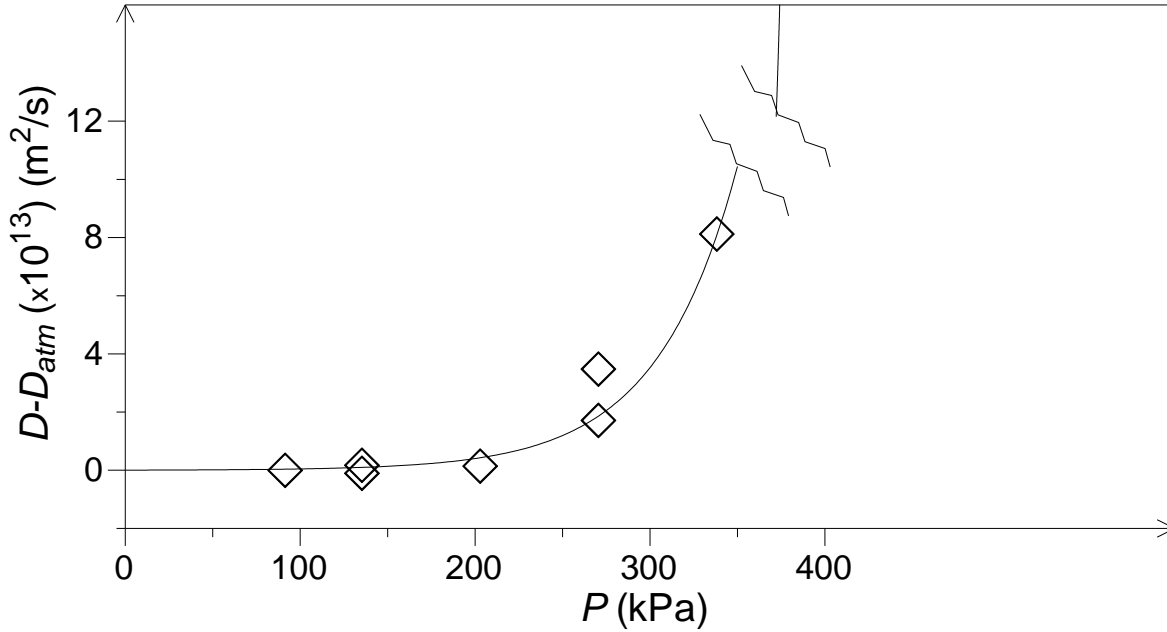


Figura 4.11. Difusividade (símbolos: sintonizados em resultados experimentais com a Eq. 3.32 (com $\epsilon = 0$); linha: calculado com a Eq. 4.2), a pressões diferentes, sem aplicação de pulsos de pressão hidrostática.

As equações (4.1) e (4.2) resumem a dependência destes dois parâmetros mediante a pressão exercida nas condições operacionais investigadas.

$$X_{le} = 2,204 \times 10^{-2} [1,0 - \exp(-3,434 \times 10^{-3} P)] \quad (4.1)$$

$$D = 4,542 \times 10^{-13} + 5,261 \times 10^{-16} \exp(2,169 \times 10^{-2} P) \quad (4.2)$$

De acordo com o nosso ponto de vista, qualquer possível explicação para os efeitos da pressão observados, dependem de uma compreensão elementar da estrutura interna do sólido investigado. Como ocorre para as folhas em geral (Roberts *et al.*, 2000), frações internas de gás (CO₂, O₂, vapor de água), geralmente referido como espaços aéreos intercelulares (Woolley, 1983) são encontradas entre as células de formato irregular do parênquima mesófilo esponjoso em folhas de erva-mate frescas. Embora as folhas desidratadas não mais consumam ou produzam qualquer gás envolvido na fotossíntese, e normalmente encolham durante a secagem (Temple e van Boxtel, 1999) (operação preliminar obrigatória para a extração sólido-líquido), os fragmentos de folhas de erva-mate

podem ainda ser considerados como um sólido altamente poroso contendo gás interno. Tal gás quando comprimido, provoca implosões internas resultando em ruptura dos tecidos vegetais, expondo o interior das células ricas em matéria solúvel ao solvente. Qualquer que seja o mecanismo através do qual ocorre ruptura celular (por exemplo, cavitação) durante a extração (assistida por micro-ondas, por campo elétrico, por ultrassom, assistida por alta pressão) não apenas desloca o equilíbrio no sentido de aumentar o rendimento da extração (isto é, aumenta X_{le}), mas sempre reduz o tempo de extração (isto é, aumenta D) (Zhang *et al.*, 2011; Lebovka *et al.*, 2012.). O aumento do coeficiente de difusão também pode ser atribuído a alterações na porosidade e tortuosidade (Greenkorn e Kessler, 1972), assim como ao gradiente de pressão formado entre o interior e o exterior das membranas celulares (Lebovka *et al.*, 2012).

A cinética de extração de soluto a partir das folhas de erva-mate em pressão atmosférica e à temperatura ambiente é apresentada nas Figuras 4.12 e 4.13. Curvas típicas de extração muito semelhantes aos resultados baseados em evidências já reportados na literatura (Jensen e Zanoelo, in press) foram obtidos. O modelo difusivo transiente bidimensional foi novamente capaz de descrever corretamente a concentração de soluto experimental, assim a difusividade estimada (o primeiro termo da direita, na Equação (4.2)), pode ser comparada com alguns resultados análogos disponíveis na literatura (Linares *et al.*, 2010; Jensen e Zanoelo, in press). A partir desta análise surge um coeficiente de difusão da igual magnitude desta mesma propriedade de transporte obtido por Jensen e Zanoelo (in press), mas de duas ordens de magnitude menor do que a determinada por Linares *et al.* (2010). Tal discrepância pode ser atribuída, principalmente, às condições de extração, que foram quase idênticas no caso das experiências em curso e as exercidas por Jensen e Zanoelo (in press) (por exemplo; $T = 16,7-18\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P \approx 91,4\text{ kPa}$, partículas discóides de erva-mate com $R = 0,65 \times 10^{-3}\text{ m}$ e $\delta = 0,23 \times 10^{-3}\text{ m}$, $\beta =$ relação entre água e sólido seco $\approx 22-25$), mas moderadamente diferente quando comparadas as adotadas por Linares *et al.* (2010) (ou seja, $T = 40-70\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P =$ pressão atmosférica, partículas de erva-mate com $\delta = 0,22-0,27 \times 10^{-3}\text{ m}$, $\beta \approx 8$). Além disso, é necessário considerar que diferentes abordagens de modelagem foram adotadas para cada caso examinado, o que poderia ser, pelo menos em parte, responsável pelas diferenças observadas entre esses coeficientes.

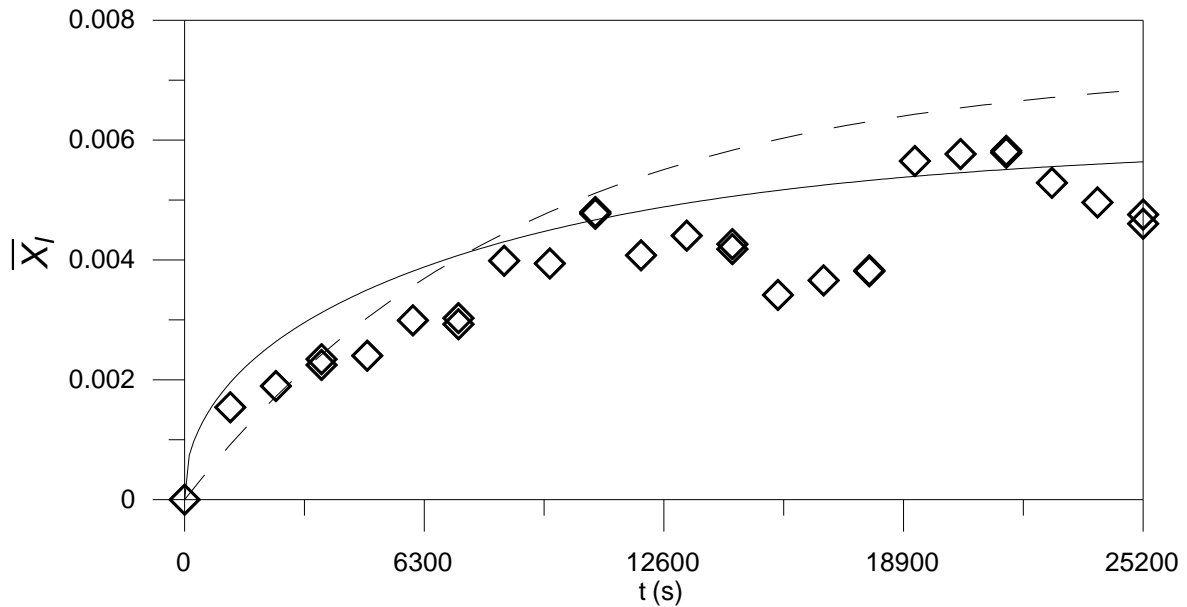


Figura 4.12. Frações mássicas médias de soluto experimental (símbolos) e calculada (linhas) na fase líquida à temperatura ambiente e pressão atmosférica. Linha sólida: Eq. (3.32) (com $\varepsilon = 0$) e Eq. (3.33) (difusão bidimensional); linha tracejada: Eq (4.3) com os parâmetros determinados por Jensen e Zanoelo (2012).

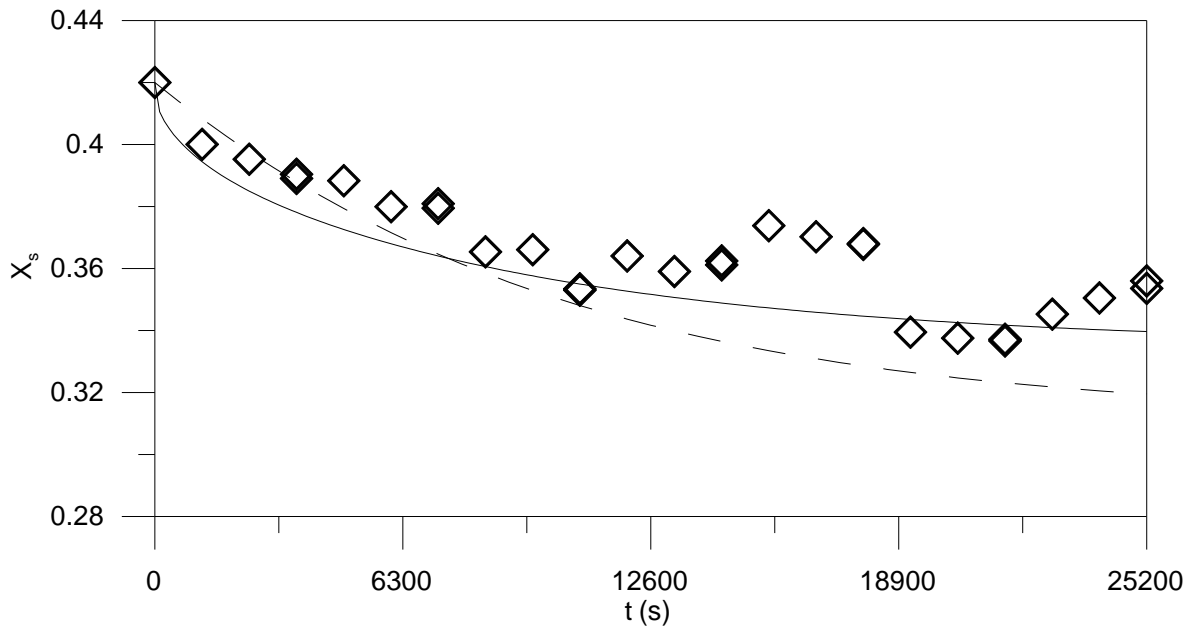


Figura 4.13. Frações mássicas médias de soluto experimental (símbolos) e calculada (linhas) na fase sólida à temperatura ambiente e pressão atmosférica. Linha sólida: Eq. (3.32) (com $\varepsilon = 0$) (difusão bidimensional); linha tracejada: Eq (4.3) com os parâmetros determinados por Jensen e Zanoelo (2012).

As frações mássicas de soluto na fase líquida no equilíbrio (X_{le}) foram ajustadas aos resultados cinéticos experimentais de X_l nas diferentes pressões investigadas, baseados na equação (4.3), que considera que o solvente inicial não contém soluto. A equação (4.3) é o modelo equilíbrio-dependente de primeira-ordem, extensivamente apresentado na literatura para descrever processos de extração sólido-líquido de forma simplificada (Linares *et al.*, 2010; Pin *et al.*, 2011). Ambos os parâmetros ajustáveis na equação (4.3) (X_{le} e γ) foram calculados pela aplicação do método de otimização de Levenberg-Marquardt.

$$\bar{X}_l = X_{le} [1 - \exp(-\gamma t)] \quad (4.3)$$

A partir de um ponto-de-vista prático o aumento do rendimento revela claramente a influência positiva da pressão sobre a extração. Essa resposta tem um impacto visível sobre o custo das matérias-primas (água e folhas de erva-mate), que são o principal interesse econômico se a extração é realizada à temperatura ambiente (custos com energia contribuem minimamente no aumento do custo da produção global em tais circunstâncias). Por essa razão a Figura 4.14 mostra os rendimentos computados pela equação (4.4) na faixa

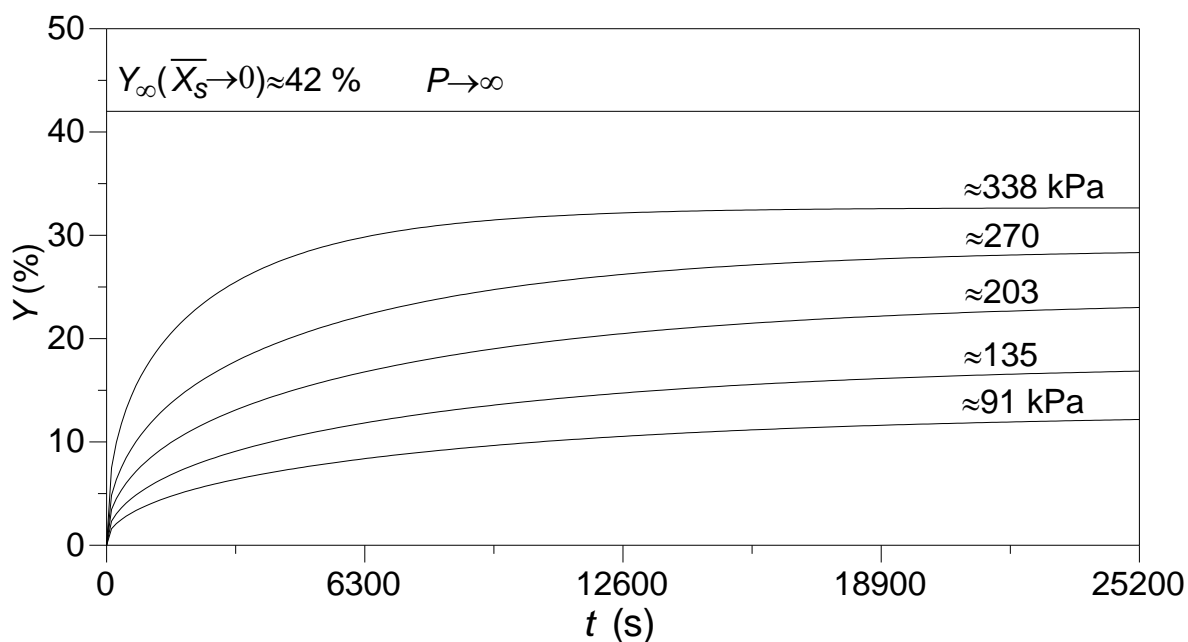


Figura 4.14. Rendimento de extração calculado (Eq. 4.4) a pressões diferentes, sem aplicação de pulsos de pressão hidrostática.

de pressão variando de 91,4 a 338,2 kPa. A variável estimada é linearmente proporcional à fração mássica média na fase líquida, que contribui para a melhor compreensão da influência da pressão na concentração de soluto apresentado nas Figuras 4.1 a 4.4. A constante de proporcionalidade β da equação (4.4) representa a razão entre a massa de água e sólido seco.

$$Y = 100\beta(\overline{X}_l) \quad (4.4)$$

Em concordância com os resultados da concentração de soluto no equilíbrio mostrados na Figura 4.10 em baixas pressões, uma variação praticamente linear do rendimento de extração em relação à pressão é observada na Figura 4.14, ao longo do tempo de extração. Novamente, o rendimento não aumenta indefinidamente com a pressão, mas aproxima-se de um valor máximo que é obtido quando calculada a média X_l , sendo igual a $1,946 \times 10^{-2}$. Essa fração mássica, calculada pela equação (3.33) na qual em média X_s é igual a zero, é próxima à máxima X_{le} obtida a partir da equação (4.1), isto é, X_{le} mostrado na Figura 4.10 quando P se aproxima do infinito. Plotando o rendimento (Y) versus o tempo também gera curvas cujas inclinações antes do equilíbrio seguem exatamente a mesma dependência de pressão já evidenciada para o coeficiente de difusão na equação (4.2) e a Figura 4.11. Portanto, se a pressão se elevar muito além de 338,2 kPa, uma linha reta com inclinação que se aproxima $+\infty$ é esperada na Figura 4.14 no tempo inicial de extração.

As Figuras 4.15, 4.16, 4.17 e 4.18 ilustram a distribuição da fração mássica em uma partícula discóide de erva-mate em termos de duas posições relativas adimensionais em quatro diferentes tempos de extração (3600 s, 7200 s, 10800s, 14400 s), respectivamente, e sob pressão constante (270,5 kPa). Para todos os casos, a concentração do soluto é simetricamente distribuída em relação a ambos os eixos, radial e axial, ou seja, $\partial X_s / \partial r = 0$ em $r = 0$ e $\partial X_s / \partial z = 0$ em $z = \delta/2$. Isto ocorre porque a face inferior e superior da placa, bem como de todo o perímetro do disco, estão em contato com a fase líquida, com concentração de soluto idêntica.

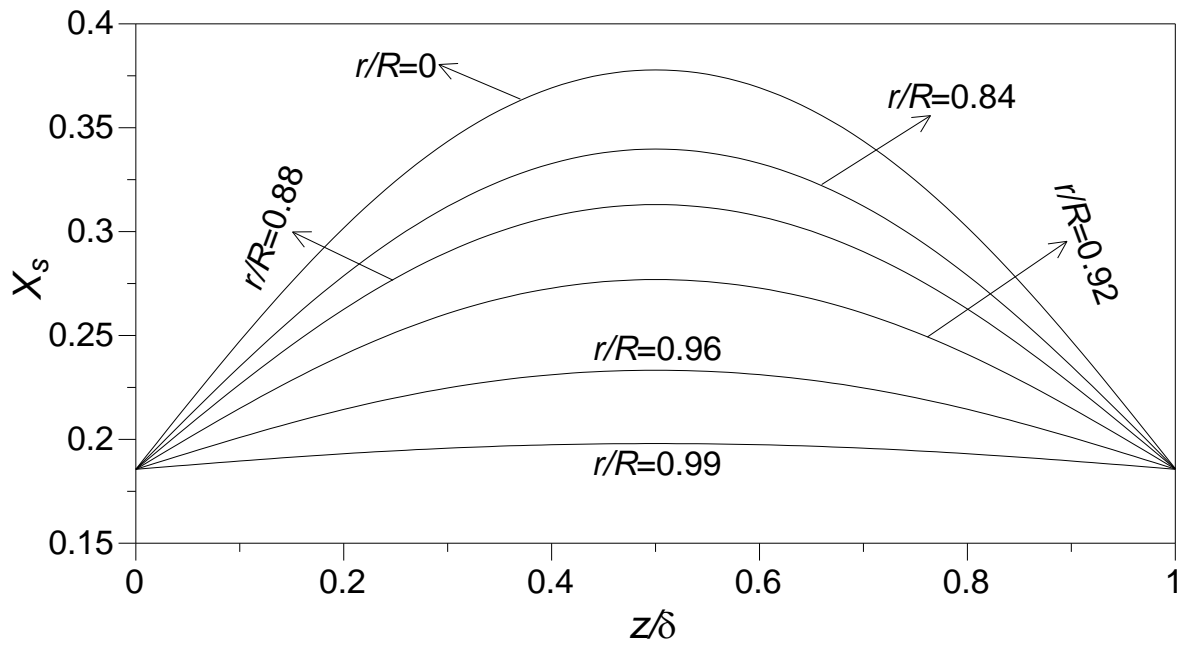


Figura 4.15. Fração mássica de soluto calcula (Eq. 3.32 (com $\varepsilon = 0$)) de partículas discóides de folhas de erva-mate em tempos de extração igual a 3600 s, em 270,5 kPa.

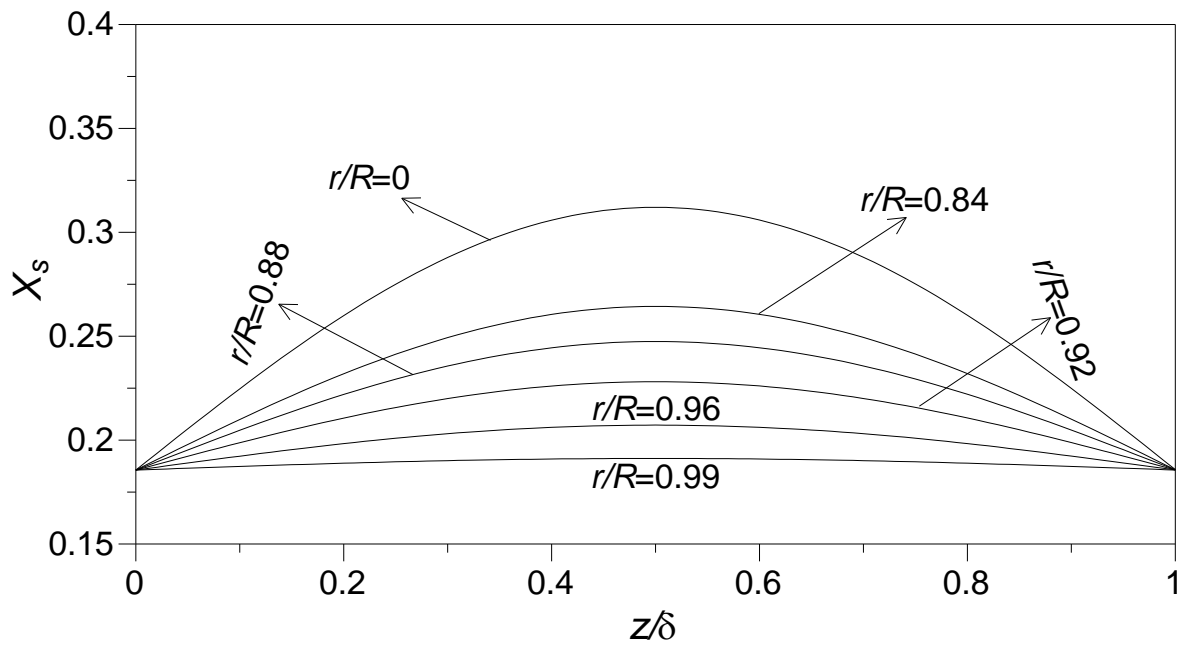


Figura 4.16. Fração mássica de soluto calcula (Eq. 3.32 (com $\varepsilon = 0$)) de partículas discóides de folhas de erva-mate em tempos de extração igual a 7200 s, em 270,5 kPa.

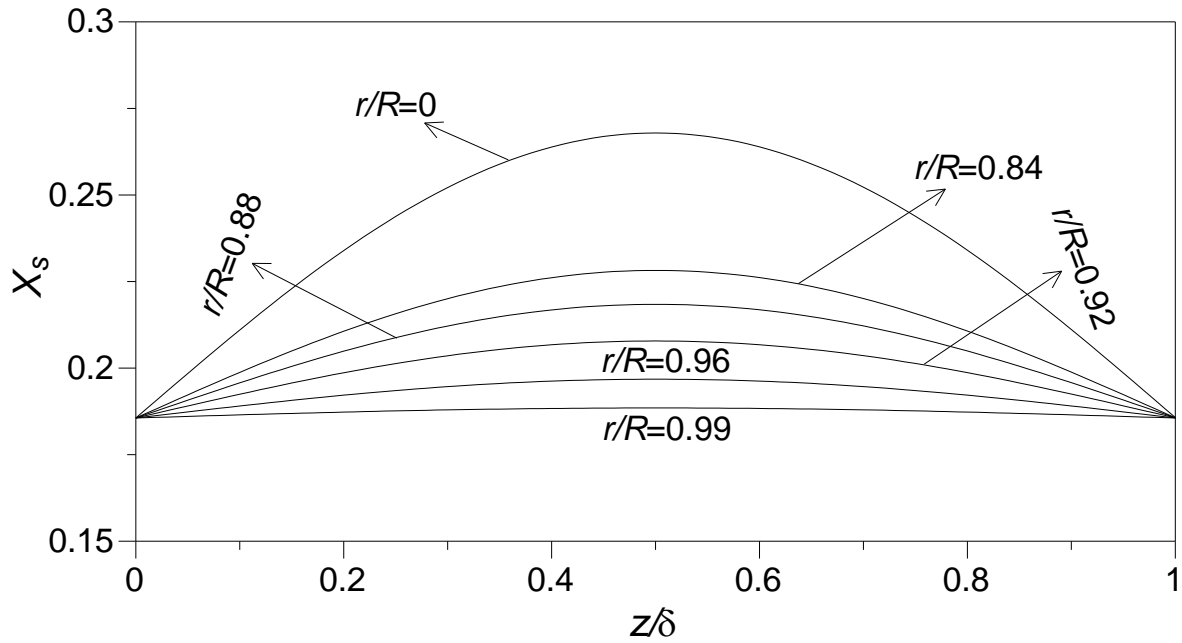


Figura 4.17. Fração mássica de soluto calcula (Eq. 3.32 (com $\varepsilon = 0$)) de partículas discóides de folhas de erva-mate em tempos de extração igual a 10800 s, em 270,5 kPa.

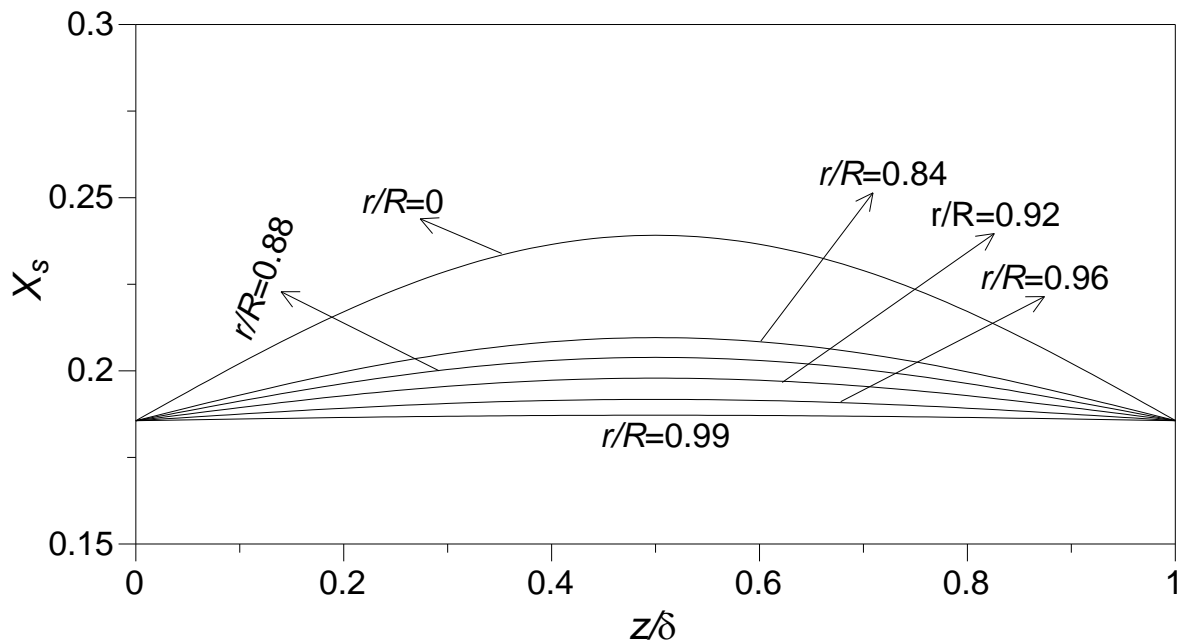


Figura 4.18. Fração mássica de soluto calcula (Eq. 3.32 (com $\varepsilon = 0$)) de partículas discóides de folhas de erva-mate em tempos de extração igual a 14400 s, em 270,5 kPa.

Como esperado, uma comparação entre as Fig. 4.15 a 4.18 mostra que a concentração na mesma posição fixa diminui à medida que aumenta o tempo de extração. As mesmas Figuras (4.15 a 4.18) também revelam que as curvas de X_s versus z/δ variar de

forma mais significativa com valores de r/R próximos das camadas radiais externas (cerca de $r/R > 0,8$). Como já foi suposto o transporte de massa na direção radial tem um impacto mínimo sobre os perfis de concentração axial longe da superfície lateral do disco.

Os resultados da extração com ciclos de pressão hidrostática (HPCE) em 338,2 kPa, 270,5 kPa, 202,9 kPa e 135,3 kPa são apresentados nas Figuras 4.19, 4.20, 4.21 e 4.22, respectivamente, para fração mássica de soluto na fase líquida; e apresentados para as mesmas pressões respectivamente, nas Figuras 4.23, 4.24, 4.25 e 4.26, para fração mássica de soluto na fase sólida. O aspecto mais importante que pode ser observado nestas figuras é que as frações mássicas médias do soluto computadas na fase líquida para HPCE (Eq. (3.32)) são sempre superiores aos calculados (Eq. (3.32) com $\varepsilon = 0$), sem aplicação de pulsos de pressão hidrostática. Como pode-se prontamente inferir a partir das Figuras 4.19 a 4.22, estes resultados estimados só podem ser comparados porque o modelo híbrido difusivo-convectivo, representado pela equação (3.32), também descreve muito bem as curvas de HPCE para todo o período de extração. A causa da influência positiva de pulsos de pressão hidrostática sobre a extração é o movimento da solução (água + soluto) através dos microcanais presentes nos fragmentos de folhas de erva-mate. Isso significa que a transferência de soluto a partir do sólido para a fase líquida ocorre em curtos períodos de tempo, nos momentos que a câmara de extração é despressurizada. Cada remoção periódica de soluto por convecção explica o aumento na extração para HPCE, evidenciado nas Figuras 4.19 a 4.22. Um grande número de estudos teóricos disponíveis na literatura apoia a importância da convecção em processos de extração sob a influência de pulsos de pressão (Abiev e Ostrovskii, 2001; Ivanov e Babenko, 2005; Babenko *et al.*, 2009). Estudos experimentais disponíveis na literatura relatam vantagens análogas aplicando extração assistida por pressão hidrostática pulsada em condições semelhantes e envolvendo um mecanismo semelhante de transferência de massa (Naviglio, 2003; Naviglio *et al.*, 2007, 2008, 2009).

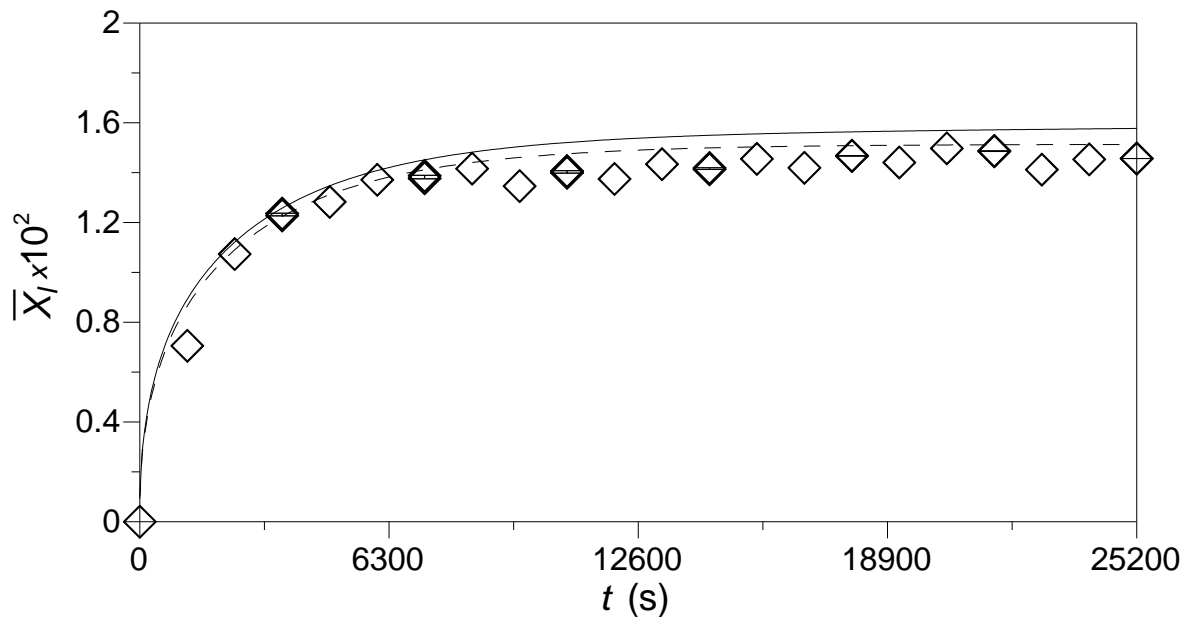


Figura 4.19. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linhas), de soluto na fase líquida para HPCE em 338,2 kPa, ($T=16.7^{\circ}\text{C}$) com 1:600 pulsos por segundo. Linha sólida: Eq. (3.32) (modelo híbrido difusivo-convectivo); linha tracejada: Eq. (3.32) (com $\varepsilon = 0$) e Eq. (3.33) (difusão bidimensional).

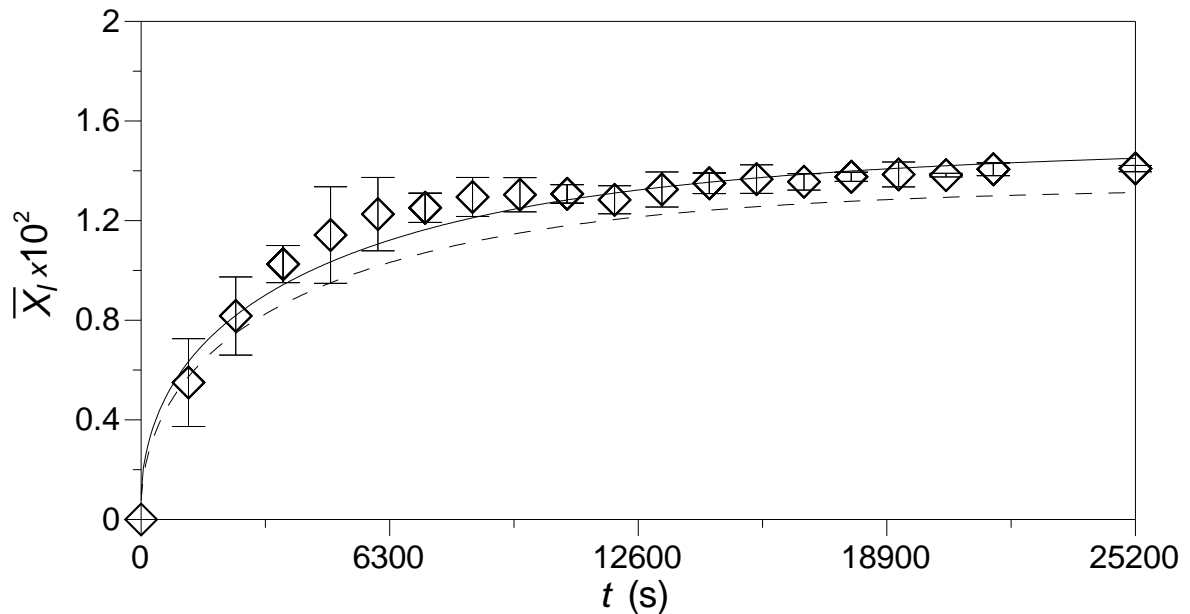


Figura 4.20. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linhas), de soluto na fase líquida para HPCE em 270,5 kPa, ($T=16.7^{\circ}\text{C}$) com 1:600 pulsos por segundo. Linha sólida: Eq. (3.32) (modelo híbrido difusivo-convectivo); linha tracejada: Eq. (3.32) (com $\varepsilon = 0$) e Eq. (3.33) (difusão bidimensional).

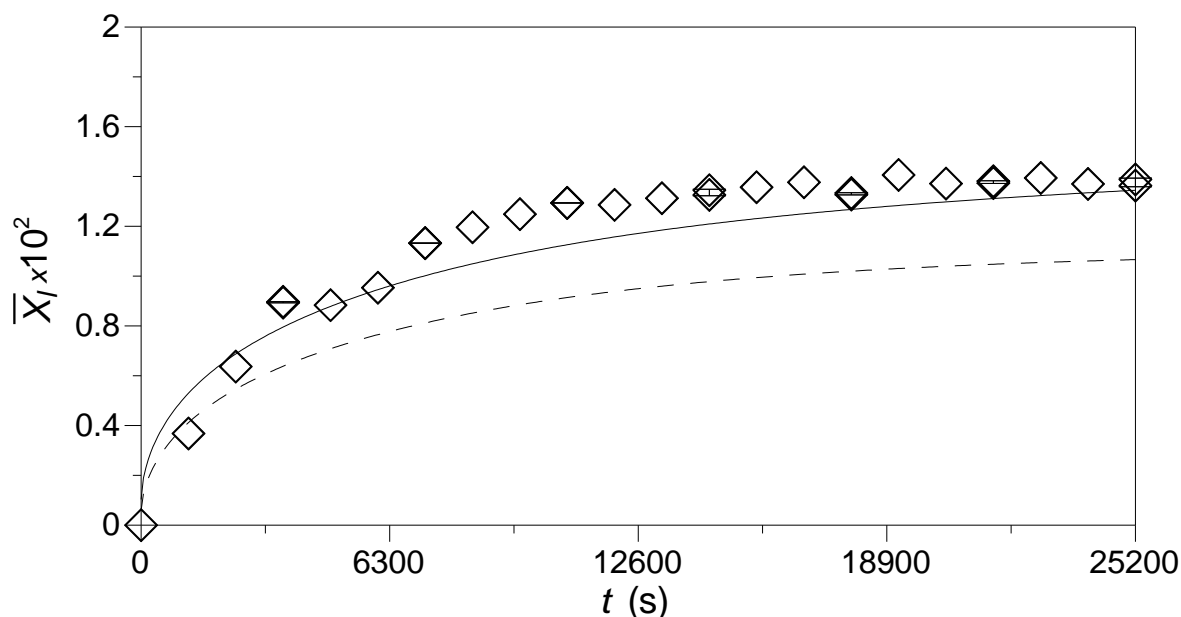


Figura 4.21. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linhas), de soluto na fase líquida para HPCE em 202,9 kPa, ($T=16.7^{\circ}\text{C}$) com 1:600 pulsos por segundo. Linha sólida: Eq. (3.32) (modelo híbrido difusivo-convectivo); linha tracejada: Eq. (3.32) (com $\varepsilon = 0$) e Eq. (3.33) (difusão bidimensional).

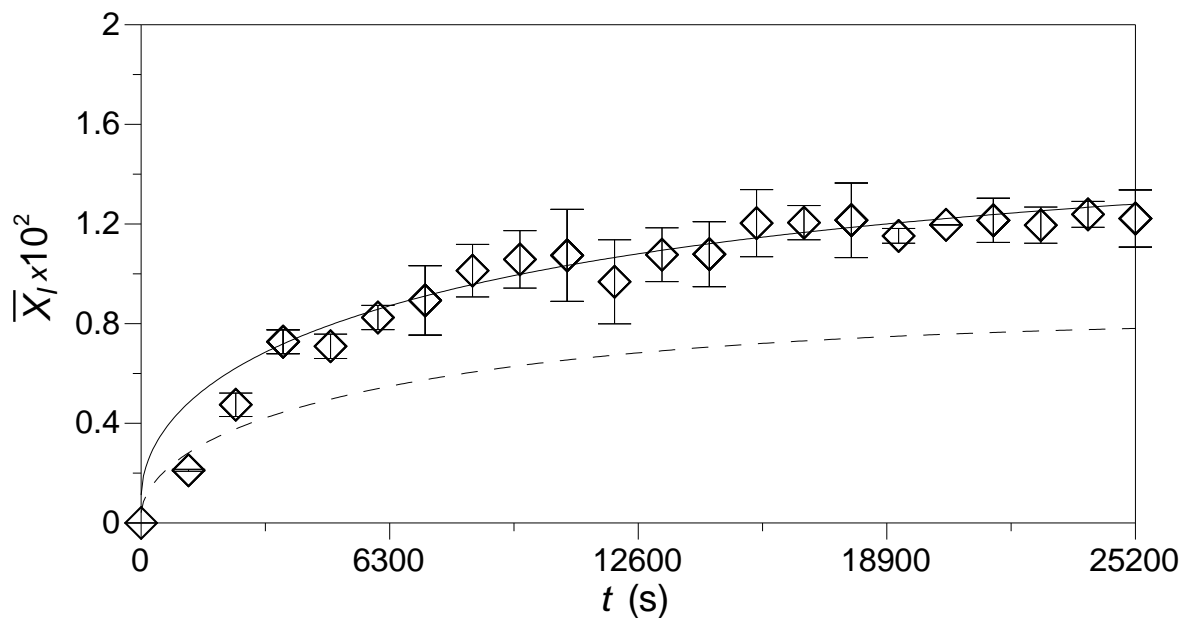


Figura 4.22. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linhas), de soluto na fase líquida para HPCE em 135,3 kPa, ($T=16.7^{\circ}\text{C}$) com 1:600 pulsos por segundo. Linha sólida: Eq. (3.32) (modelo híbrido difusivo-convectivo); linha tracejada: Eq. (3.32) (com $\varepsilon = 0$) e Eq. (3.33) (difusão bidimensional).

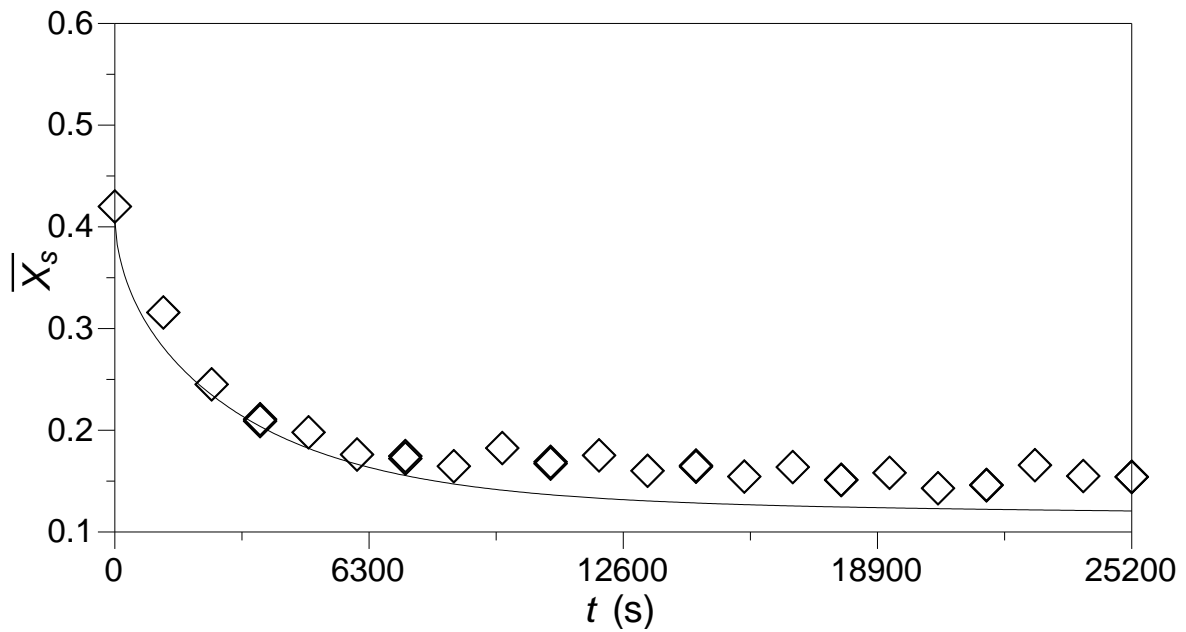


Figura 4.23. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linha), de soluto na fase sólida para HPCE em 338,2 kPa, ($T=16.7^{\circ}\text{C}$) com 1:600 pulsos por segundo. Linha sólida: Eq. (3.32) (modelo híbrido difusivo-convectivo).

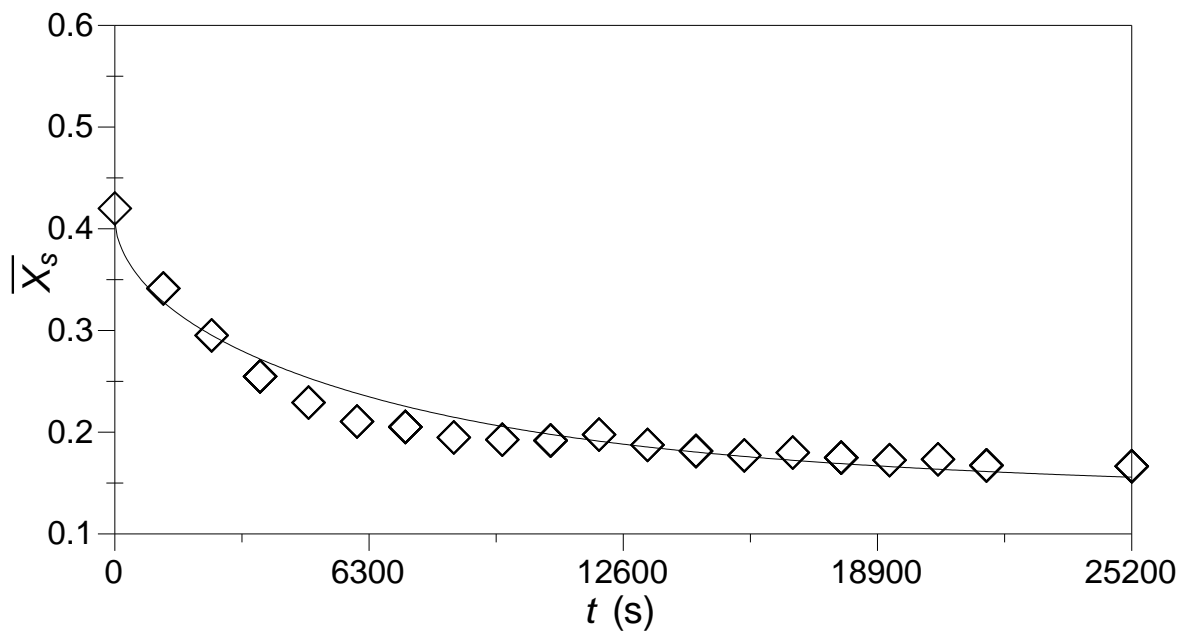


Figura 4.24. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linha), de soluto na fase sólida para HPCE em 270,5 kPa, ($T=16.7^{\circ}\text{C}$) com 1:600 pulsos por segundo. Linha sólida: Eq. (3.32) (modelo híbrido difusivo-convectivo).

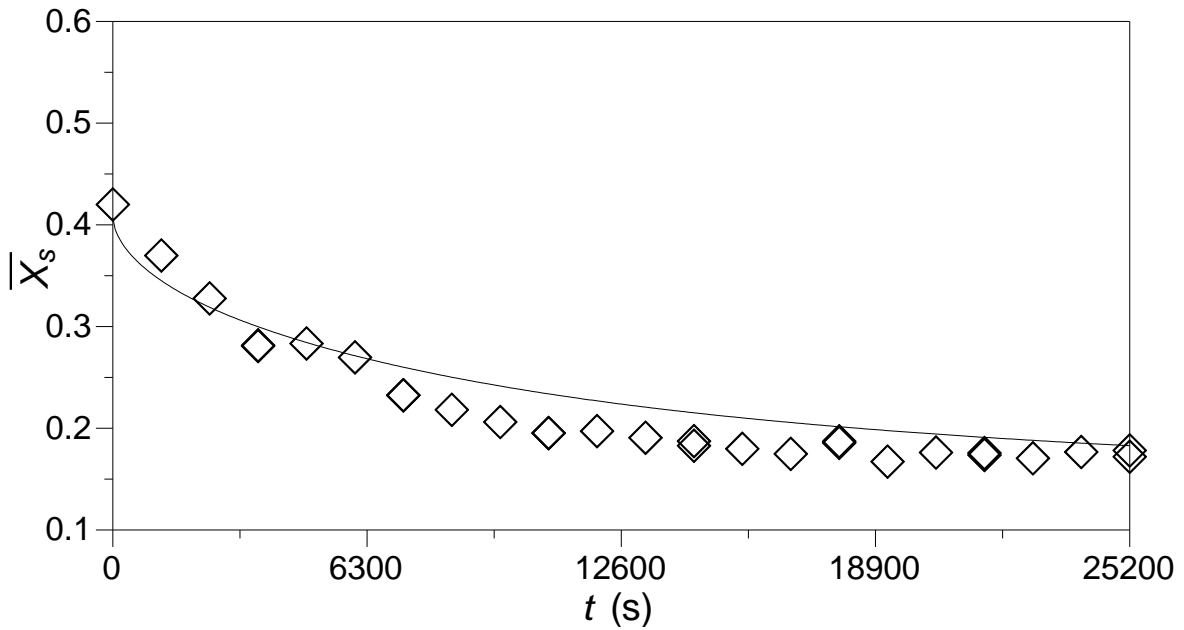


Figura 4.25. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linha), de soluto na fase sólida para HPCE em 202,9 kPa, ($T=16.7^{\circ}\text{C}$) com 1:600 pulsos por segundo. Linha sólida: Eq. (3.32) (modelo híbrido difusivo-convectivo).

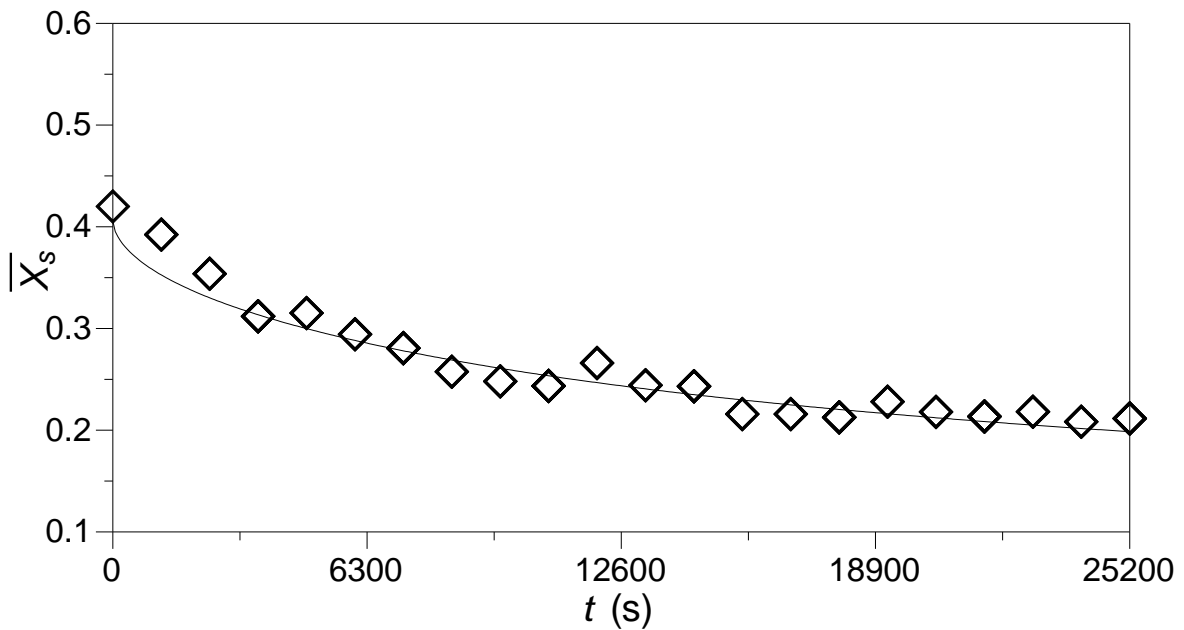


Figura 4.26. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linha), de soluto na fase sólida para HPCE em 135,3 kPa, ($T=16.7^{\circ}\text{C}$) com 1:600 pulsos por segundo. Linha sólida: Eq. (3.32) (modelo híbrido difusivo-convectivo).

A tecnologia de pressão pulsada também tem sido aplicada com finalidades diferentes, mas com taxa de pulso e pressão maiores (Bradley *et al.*, 2000;. Okubara *et al.*,

2007.; PBI, 2007; Szabo *et al.*, 2010). Em condições mais drásticas de pulsos de pressão acredita-se que os mesmos contribuam para a cavitação, o que normalmente ocorre em algumas técnicas inovadoras de extração (Zhang *et al.*, 2011; Lebovka *et al.*, 2012), com a consequente ruptura de estruturas celulares (PBI, 2007).

O último termo do lado direito da equação (3.32) é na essência responsável por aumentar a taxa de extração em todas as pressões investigadas, porém de modo que o aumento observado da média de X_1 reduz com a elevação da pressão. Do ponto de vista matemático, a redução acentuada do único parâmetro ajustável do modelo híbrido com pressão é suficiente para explicar tal comportamento (ver Fig. 4.27 e Eq. (4.5)). A influência não linear da pressão nas curvas de HPCE calculadas com o modelo híbrido difusivo-convectivo é melhor mostrado na Figura 4.28.

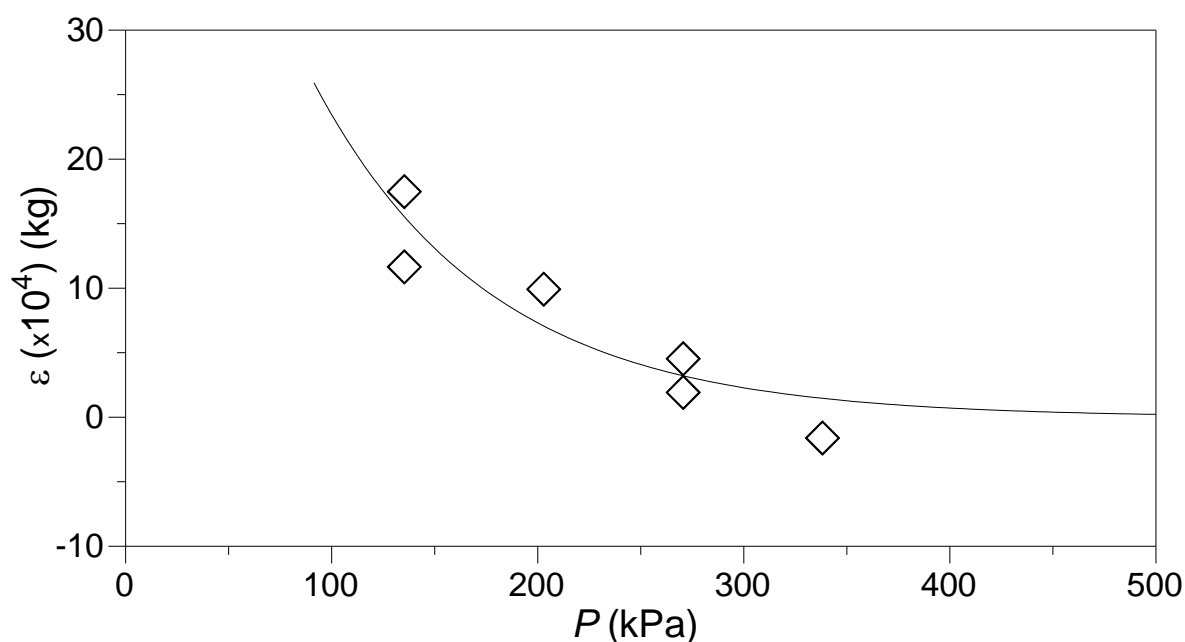


Figura 4.27. Parâmetro ajustado do modelo híbrido difusivo-convectivo para descrever a cinética da HPCE (símbolos: obtidos dos resultados experimentais reportados nas Figuras 4.19 a 4.26, envolvendo a Eq. 3.32).

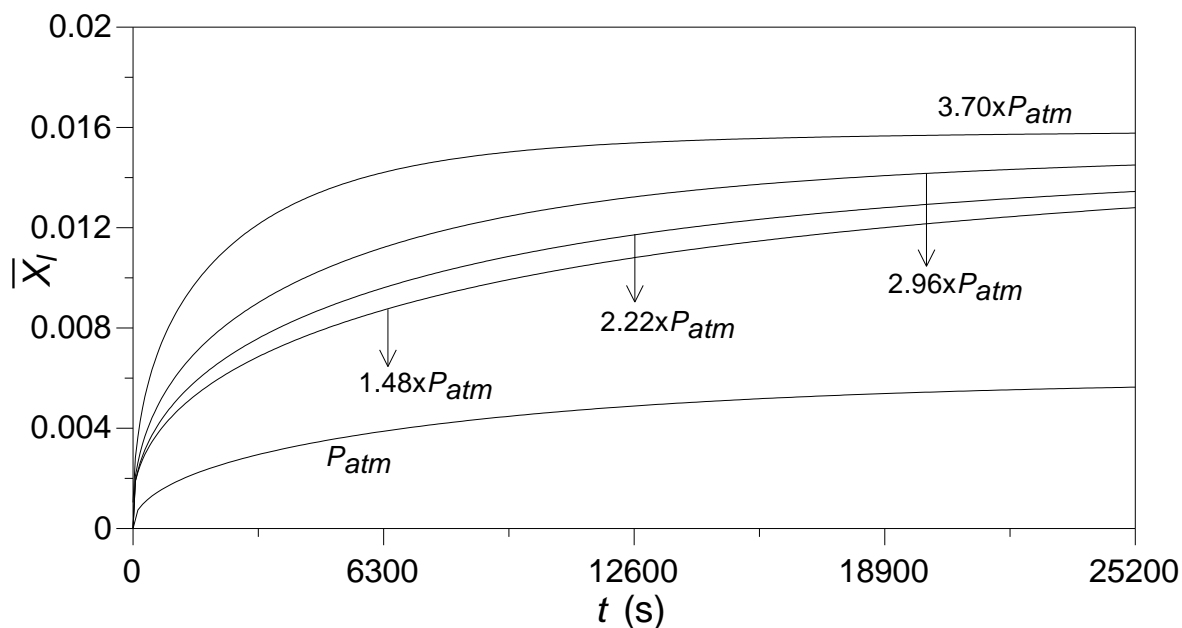


Figura 4.28. Influência da pressão na fração mássica de soluto calculada na fase líquida (Eq. 3.32). Condições operacionais: HPCE, $T=16.7^{\circ}\text{C}$ and $\omega=1/600\text{ s}^{-1}$.

A equação (4.5) é uma expressão empírica que representa a influência da pressão durante a extração com ciclos de pressão hidrostática sobre o parâmetro (ε) do modelo híbrido difusivo-convectivo ajustado. Os coeficientes de tal correlação foram calculados aplicando o método de Levenberg-Marquardt de otimização, a fim de minimizar a soma dos quadrados das diferenças entre os resultados experimentais e calculado mostrado na Figura 4.27.

$$\varepsilon = 7,514 \times 10^{-1} \exp(-1,165 \times 10^{-2} P) \quad (4.5)$$

A equação (4.5) poderia ser escrita em função, além da pressão, da frequência dos ciclos (ω), caso esta variável fosse significativa. Entretanto, os dados da Figura 4.29, mostrados abaixo, revelaram que este fator não teve efeito significativo dentro do intervalo investigado.

A Figura 4.29 relata dois conjuntos de resultados experimentais da cinética de extração para HPCE obtidos em condições idênticas de operação ($T = 16,7^{\circ}\text{C}$, $P = 270,5\text{ kPa}$), com exceção da taxa de pulsos. É prontamente observado que quase todos os valores

da concentração de soluto obtidos em 1:1200 pulsos por segundo tendem a situar-se entre os limites das barras de erro que representam os resultados em 1:600 pulsos por segundo. Em outras palavras, é bastante evidente que não existe alteração significativa nas respostas consideradas produzidas pela alteração do nível do fator investigado. De maneira simplificada, isso significa que a influência da taxa de pulsos nas curvas de extração foi insignificante nas condições analisadas.

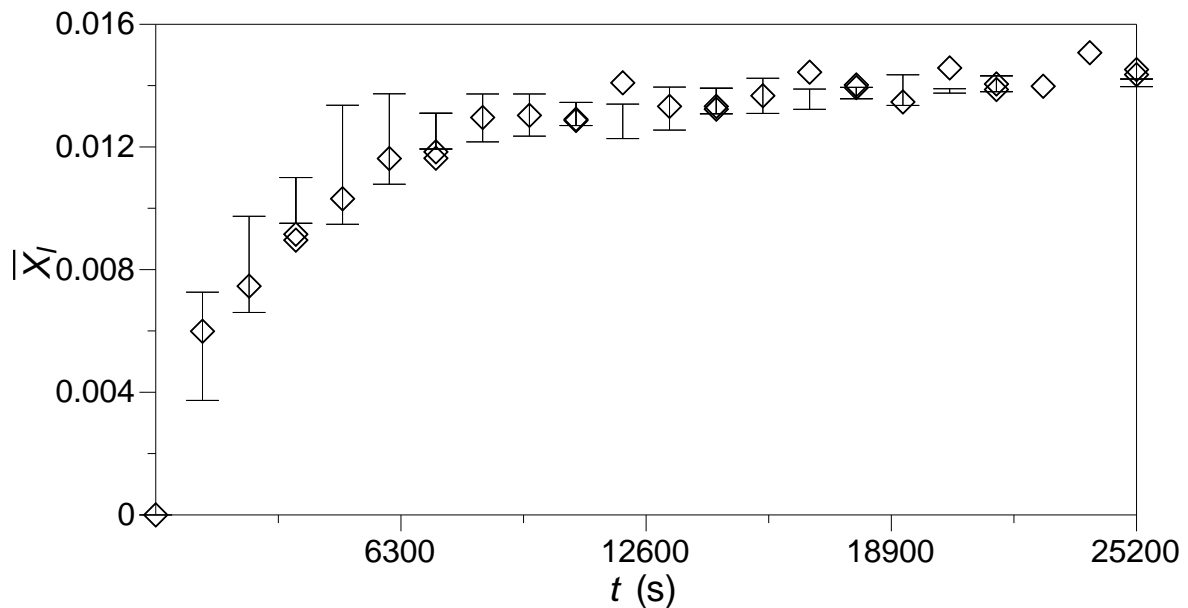


Figura 4.29. Efeito da frequência dos pulsos de pressão nos resultados cinéticos de fração mássica média de soluto na fase líquida em temperatura ambiente e a 270,5 kPa (barras: $\omega = 1/600 \text{ s}^{-1}$; losangos: $\omega = 1/1200 \text{ s}^{-1}$).

A Figura 4.30 apresenta a comparação entre as curvas de máxima e mínima eficiência de extração de solutos. A eficiência é atualmente definida (ver a Eq. (4.6).) como a relação entre o rendimento em um determinado tempo de extração e o conteúdo de soluto obtido quando todo o soluto for removido das folhas de erva-mate ($Y_{\infty} = 42 \%$).

$$E = 100 \frac{Y}{Y_{\infty}} \quad (4.6)$$

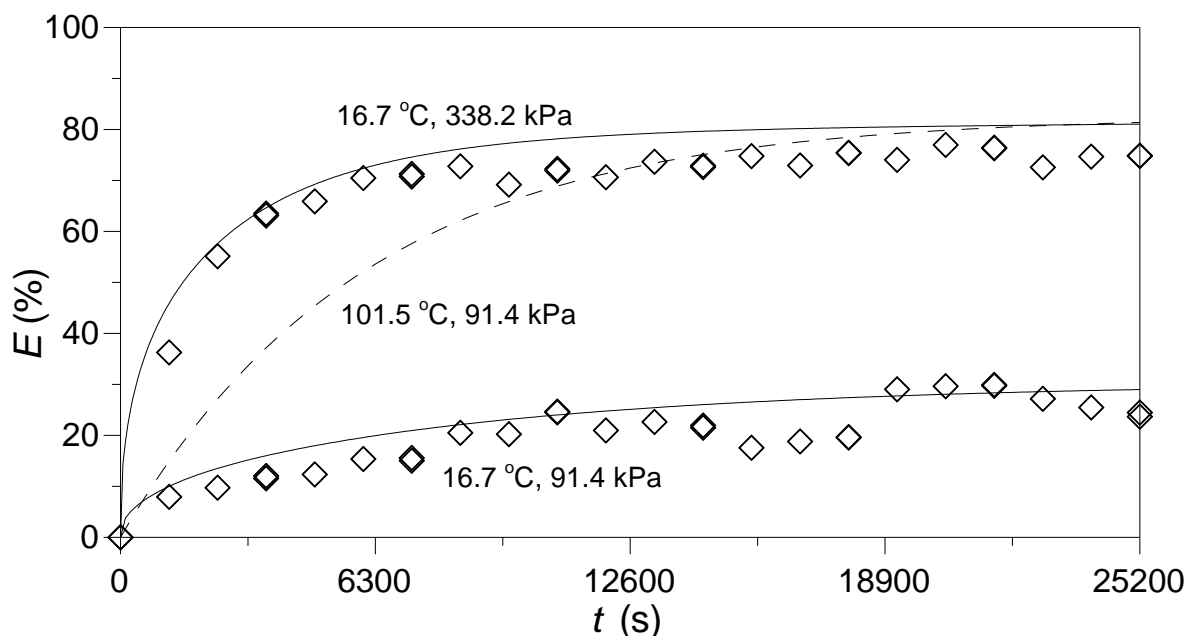


Figura 4.30. Eficiência experimental (símbolos) e calculada (linhas sólidas) para HPCE em diferentes condições de extração.

A máxima eficiência, cerca de 80 %, foi obtida pela aplicação de pulsos de pressão hidrostática em 338,2 kPa, enquanto uma baixa extração com eficiência não superior a 30 % foi observada em infusão, à pressão atmosférica. Outro aspecto importante mostrado na Figura 4.30 para HPCE é o tempo requerido para se obter a maior eficiência, que é muito mais curto do que o necessário para obter uma resposta análoga por infusão, à pressão atmosférica. Uma curva adicional de extração cuja eficiência é também quase 80 % no equilíbrio, mas obtida por infusão, à pressão atmosférica, é apresentada na Figura 4.30. Esta foi obtida com equação. (4.3) envolvendo relações empíricas dependentes da temperatura para calcular os parâmetros do modelo (Jensen e Zanoelo, in press). O propósito desta curva é evidenciar que uma temperatura elevada (perto do ponto de ebulição da água à pressão atmosférica), tem efeitos prejudiciais sobre o consumo de energia e na recuperação de compostos termolábeis, é necessária para se ter a mesma máxima eficiência encontrada para HPCE à temperatura ambiente.

4.2. EXPERIMENTOS DE EXTRAÇÃO COM SISTEMA PERMANENTEMENTE COMPRIMIDO E HPCE, COM ULTRASSOM

As Figuras 4.31, 4.32, 4.33 e 4.34 mostram as curvas das cinéticas de frações de massa de soluto durante a extração em 338,2 kPa, 270,5 kPa, 202,9 kPa e 135,3 kPa, respectivamente, com ultrassom e sem aplicação de pulsos de pressão hidrostática, apresentando a concentração de soluto na fase líquida. Enquanto as Figuras 4.35, 4.36, 4.37 e 4.38 mostram as curvas de extração nos mesmos valores de pressão, respectivamente, também com ultrassom e na ausência de pulsos de pressão hidrostática, mostrando a mesma variável porém na fase sólida. O contato entre o solvente e as partículas sólidas provoca a remoção de compostos solúveis da fase sólida para a fase líquida. Assim, é possível observar que para os diferentes valores de pressão estudados, as curvas apresentaram comportamento semelhante, ou seja, a fração mássica média de soluto na fase líquida aumentou substancialmente no início, mas a medida que o tempo passou a taxa de extração foi reduzida e se aproximou de um valor fixo próximo ao seu equilíbrio. Em oposição, as curvas de conteúdo de solutos nas folhas secas (fase sólida) desceram acentuadamente em um curto período inicial de extração e depois descreceram gradualmente. Assim, o modelo de difusão bidimensional representado pela equação (3.32) (com $\varepsilon = 0$) não só foi capaz de descrever o andamento de extração em ambas as fases para as circunstâncias consideradas nas Figuras 4.31 a 4.38, mas também reproduziu a influência positiva da pressão sobre a cinética e sobre os rendimentos de extração no estado de equilíbrio.

A evidência mais importante mostrada nas Figuras 4.31 a 4.38 é a influência do ultrassom na extração. Tal análise é possível graças as curvas análogas de extração obtidas em condições idênticas de remoção de solutos, mas sem a aplicação de sonificação (Item 4.1). Uma comparação entre os resultados calculados de frações mássicas de soluto na fase líquida com e sem ultrassom confirma que a extração assistida por ultrassom é uma técnica eficaz para reduzir o tempo de extração e aumentar o rendimento no equilíbrio. O aumento tanto da difusividade quanto da concentração de soluto no equilíbrio ao aplicar a extração ultrassônica (ver Equações 4.6 e 4.7) em vez de infusão sob pressões idênticas corrobora o efeito positivo das ondas de ultrassom.

Comparando as Figuras 4.34 e 4.4, para as quais as amostras passaram por idêntico processo de extração (sem pulsos; 135,5 kPa) com excessão da assistência por ultrassom, é possível perceber o efeito positivo das ondas de ultrassom, tanto na aceleração da cinética de extração quanto no aumento da concentração de solutos no equilíbrio. Porém, na medida em que a pressão é aumentada, este efeito diminui, ou seja, o efeito do aumento da pressão se sobrepõem ao efeito das ondas de ultrassom nos sistemas em pressão constante. Isso pode ser verificado pela comparação entre as Figuras 4.31 e 4.1.

A importância das bordas nos discos finos curtos que representam os fragmentos de folhas de erva-mate é evidenciada também nas curvas de extração com ultrassom. Confrontando as curvas obtidas pelo modelo de difusão bidimensional (partícula discóide) e pelo modelo de difusão unidimensional para a fração mássica média de soluto na fase líquida, observamos a grande relevância da transferência de massa pela superfície lateral, conforme apresentado nas Figuras 4.31 a 4.34.

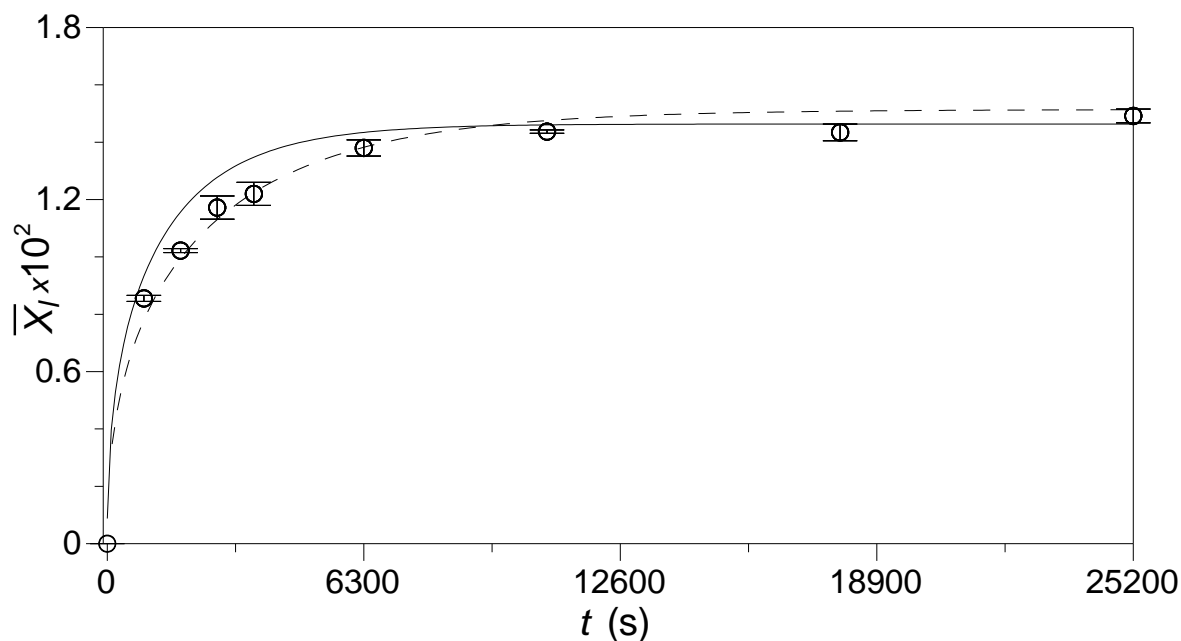


Figura 4.31. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linhas), de soluto na fase líquida durante a extração da matéria solúvel a partir de folhas de erva-mate sob pressão hidrostática constante de 338,2 kPa, a 16,7° C, e assistida por ultrassom. Linha sólida: Eq. (3.32) (com $\varepsilon = 0$) e Eq. (3.33) (difusão bidimensional); linha tracejada: Eq. (3.15) (difusão unidimensional em placa plana).

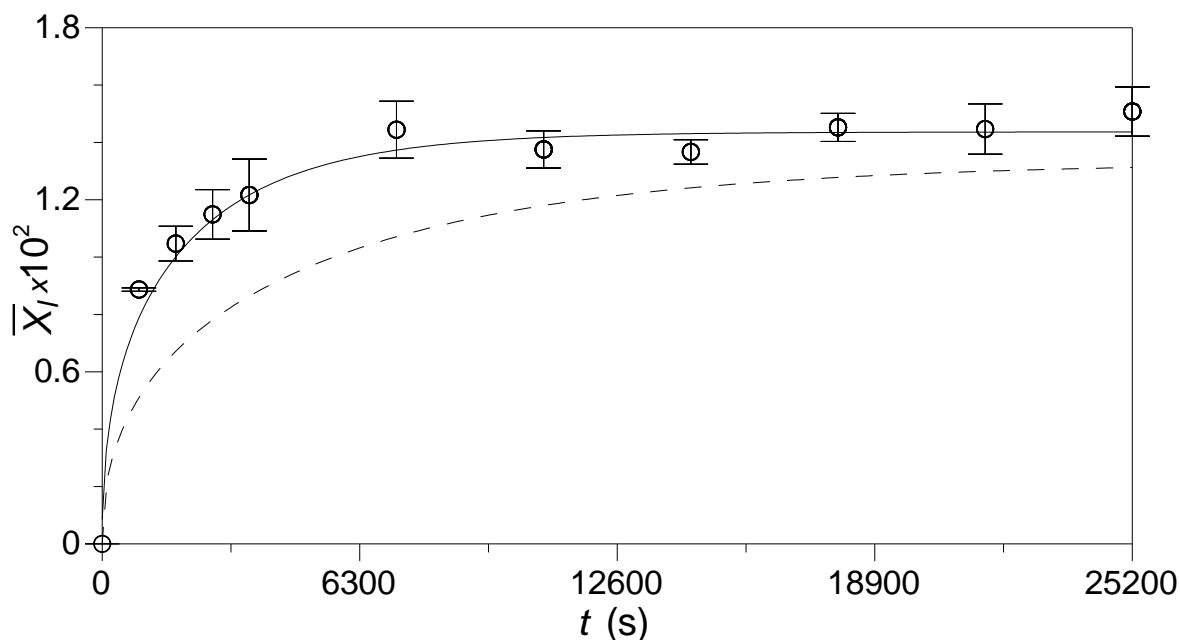


Figura 4.32. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linhas), de soluto na fase líquida durante a extração da matéria solúvel a partir de folhas de erva-mate sob pressão hidrostática constante de 270,5 kPa, a 16,7° C, e assistida por ultrassom. Linha sólida: Eq. (3.32) (com $\varepsilon = 0$) e Eq. (3.33) (difusão bidimensional); linha tracejada: Eq. (3.15) (difusão unidimensional em placa plana).

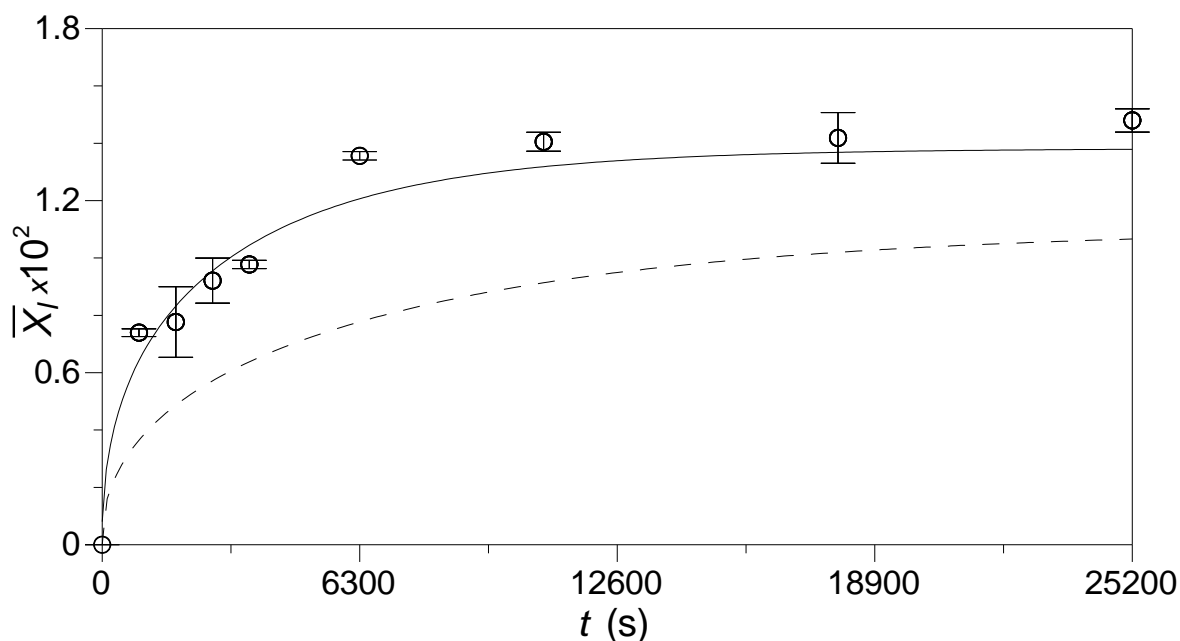


Figura 4.33. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linhas), de soluto na fase líquida durante a extração da matéria solúvel a partir de folhas de erva-mate sob pressão hidrostática constante de 202,9 kPa, a 16,7° C, e assistida por ultrassom. Linha sólida: Eq. (3.32) (com $\varepsilon = 0$) e Eq. (3.33) (difusão bidimensional); linha tracejada: Eq. (3.15) (difusão unidimensional em placa plana).

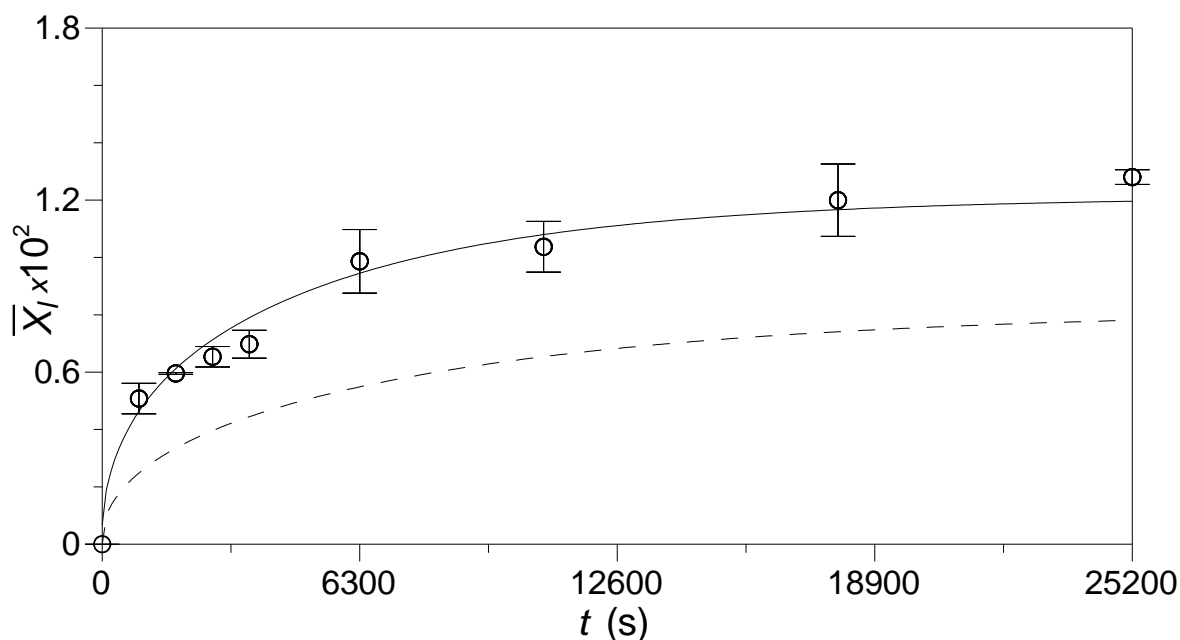


Figura 4.34. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linhas), de soluto na fase líquida durante a extração da matéria solúvel a partir de folhas de erva-mate sob pressão hidrostática constante de 135,3 kPa, a 16,7° C e assistida por ultrassom. Linha sólida: Eq. (3.32) (com $\varepsilon = 0$) e Eq. (3.33) (difusão bidimensional); linha tracejada: Eq. (3.15) (difusão unidimensional em placa plana).

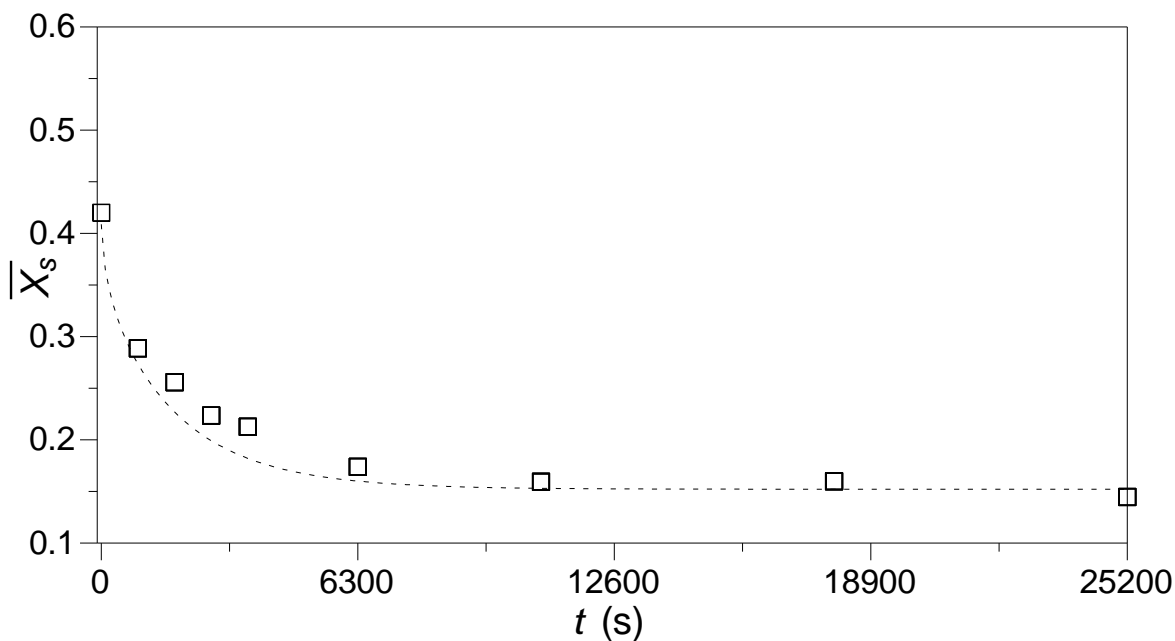


Figura 4.35 Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linha), de soluto na fase sólida durante a extração da matéria solúvel a partir de folhas de erva-mate sob

pressão hidrostática constante de 338,2 kPa, a 16,7° C, e assistida por ultrassom. Linha tracejada: Eq. (3.32) (com $\varepsilon = 0$) (difusão bidimensional).

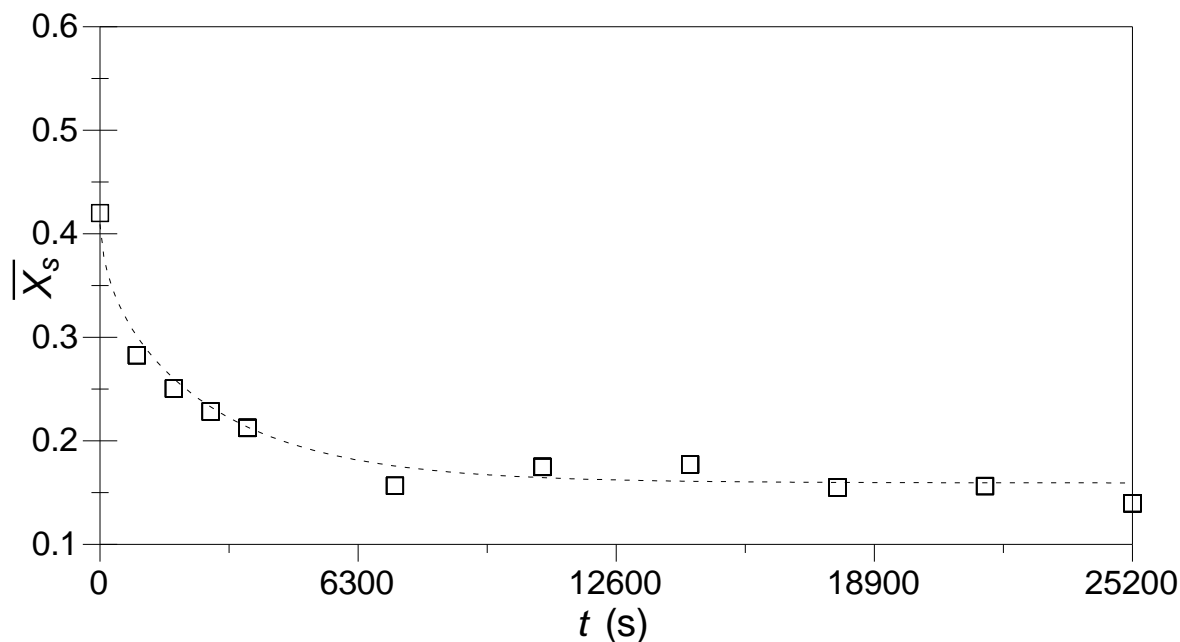


Figura 4.36. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linha), de soluto na fase sólida durante a extração da matéria solúvel a partir de folhas de erva-mate sob pressão hidrostática constante de 270,5 kPa, a 16,7° C, e assistida por ultrassom. Linha tracejada: Eq. (3.32) (com $\varepsilon = 0$) (difusão bidimensional).

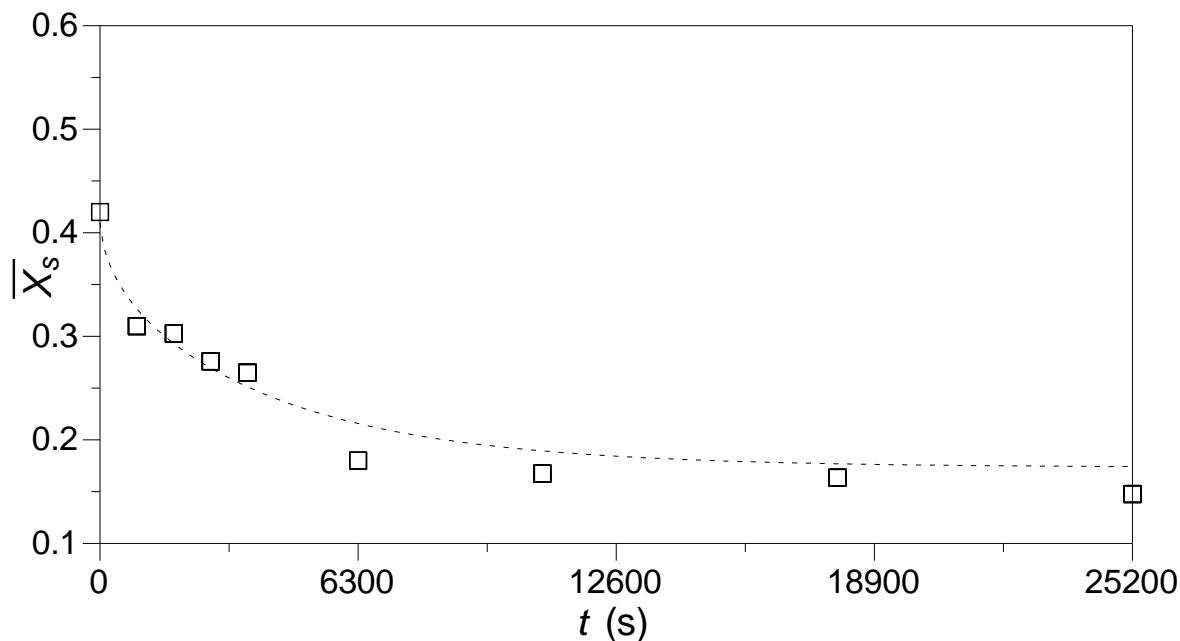


Figura 4.37. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linha), de soluto na fase sólida durante a extração da matéria solúvel a partir de folhas de erva-mate sob

pressão hidrostática constante de 202,9 kPa, a 16,7° C, e assistida por ultrassom. Linha tracejada: Eq. (3.32) (com $\varepsilon = 0$) (difusão bidimensional).

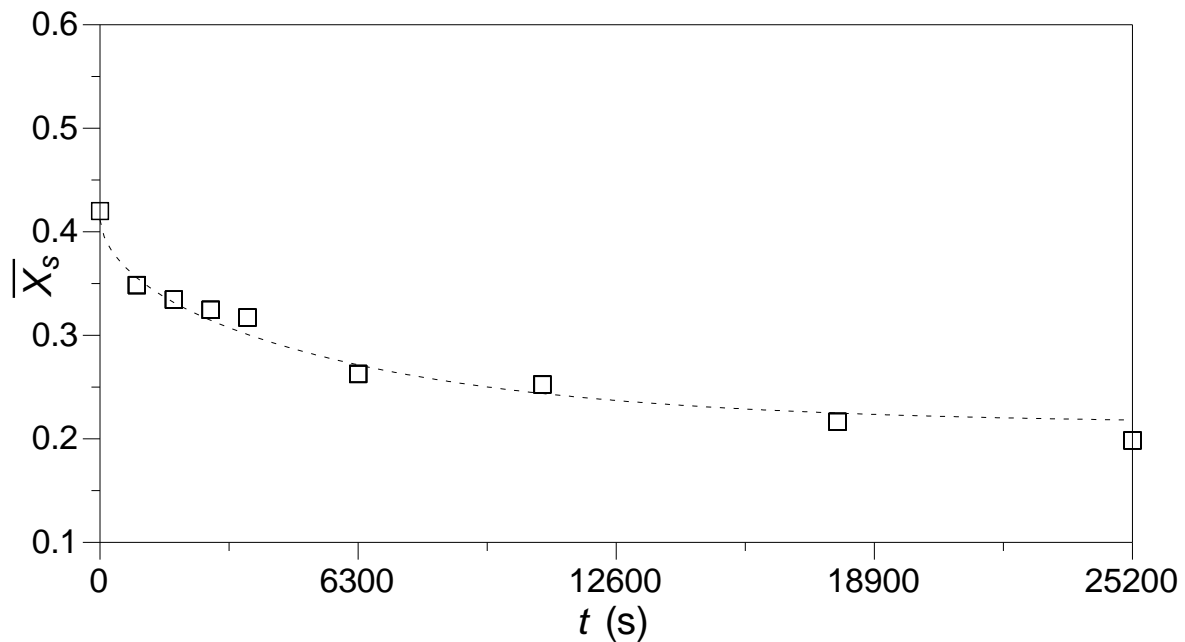


Figura 4.38. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linha), de soluto na fase sólida durante a extração da matéria solúvel a partir de folhas de erva-mate sob pressão hidrostática constante de 135,3 kPa, a 16,7° C, e assistida por ultrassom. Linha tracejada: Eq. (3.32) (com $\varepsilon = 0$) (difusão bidimensional).

O efeito da pressão sobre a fração mássica média de soluto na fase líquida no equilíbrio pode ser observada nas Figuras 4.39 e 4.40. Em pressões menores a 150 kPa observa-se um incremento na concentração de solutos na fase líquida no equilíbrio em função da pressão. Porém quando a pressão tende ao infinito a concentração de soluto no equilíbrio não é significativamente afetada. Em função da fração mássica máxima de soluto na fase líquida obtida por extração exaustiva, poderia-se supor que a concentração de soluto na fase líquida, quando a pressão tende ao infinito, seria de aproximadamente 0,021 kg/kg. Entretanto a avaliação dos dados experimentais indicou que o limite máximo de concentração de soluto tende a estabilizar em $\approx 0,015$ kg/kg. Este fato pode ser atribuído a diferença de temperatura entre os experimentos. A elevação da temperatura geralmente aumenta a solubilidade com compostos, assim sendo, nos testes experimentais sem incremento da temperatura, a ascensão da pressão não foi suficiente para extrair a quantidade total de compostos solúveis.

Outra análise dos resultados da concentração de equilíbrio de soluto da Figura 4.39, faz supor erroneamente que o uso de ultrassom em extração sob pressões mais elevadas do que 338,2 kPa é prejudicial para o rendimento de extração por longos tempos de extração, quando comparado com a infusão. No entanto, isso acontece porque a equação 4.1 (linha tracejada) sobrestima os dados de média X_1 no equilíbrio em pressões mais elevadas do que as consideradas experimentalmente para construí-lo. Isto significa que a expressão sugerida (Eq. 4.1) para se relacionar as concentrações do soluto no equilíbrio com a pressão não é adequada para extrapolar. Em outras palavras, os resultados obtidos com aplicação de ultrassom revelam que não é prático aumentar a pressão com o objetivo de obter rendimentos de extração superiores a cerca de 32 % no equilíbrio (calculado com a Equação 4.4 para $X_{le} = 0,015$). Na equação (4.4) Y é o rendimento da extração em kg de matéria solúvel extraída por kg de folhas secas de erva-mate, enquanto β é a razão entre a massa de água e a massa de matéria seca.

A Figura 4.39 mostra um aumento assintótico de X_{le} com a pressão, enquanto a Figura 4.40 mostra um aumento exponencial do coeficiente de difusão com a pressão, que são os parâmetros responsáveis pelas diferenças nas curvas de extração experimentais em diferentes pressões. As equações (4.7) e (4.8) com os parâmetros estimados pelo algoritmo de Levenberg-Marquardt por mínimos quadrados reproduzem a maioria das variações de X_{le} ($R^2 \approx 0,99$) e D ($R^2 \approx 0,82$) em extração ultrassônica sem pulsos de pressão na faixa de pressão 91,4 a 338,2 kPa, respectivamente.

$$X_{le} = 5,137 \times 10^{-3} + \frac{1,03 \times 10^{-2} (P - P_{atm})}{20,792 + (P - P_{atm})} \quad (4.7)$$

$$D = 5,154 \times 10^{-13} \exp [6,134 \times 10^{-3} (P - P_{atm})] \quad (4.8)$$

A Figura 4.40 compara o comportamento do coeficiente de difusividade para extração assistida ou não por ondas de ultrassom. A aplicação das vibrações de ultrassom promoveu o aumento da difusividade em valores de pressão próxima a pressão atmosférica. Porém quando a pressão aumenta infinitamente, esta diferença desaparece, pois neste caso a difusividade também tenderá ao infinito, provavelmente devido a compactação do meio. O

mecanismo de intensificação do processo de extração tem sido atribuído ao fenômeno de cavitação, que corresponde a formação, crescimento e colapso de bolhas de gás-valor, induzida pelas flutuações de pressão geradas pelas ondas de ultrassom no meio líquido. A cavitação produz efeitos físicos tal como correntes de circulação de líquido e turbulência, que podem levar a um aumento significativo das taxas de transferência de massa e do rendimento. O incremento do rendimento também está associado ao rompimento da parede celular quando a extração é assistida por ultrassom. Devido à cavitação, fissuras se desenvolvem na parede da célula, o que aumenta a permeabilidade dos tecidos das plantas e facilita a entrada do solvente no interior do material, bem como a extração dos compostos solúveis (Picó, 2013; Shirsath *et al.*, 2012). Porém para além de um determinado valor de pressão, aproximadamente 300 kPa, haverá desperdício de energia ultrassônica pois nenhum aumento adicional da difusividade pode ser visto, devido às limitações da concentração de soluto no equilíbrio. A consideração deste fato é muito importante na tomada de decisão das condições do processo de extração, visando um processo economicamente viável.

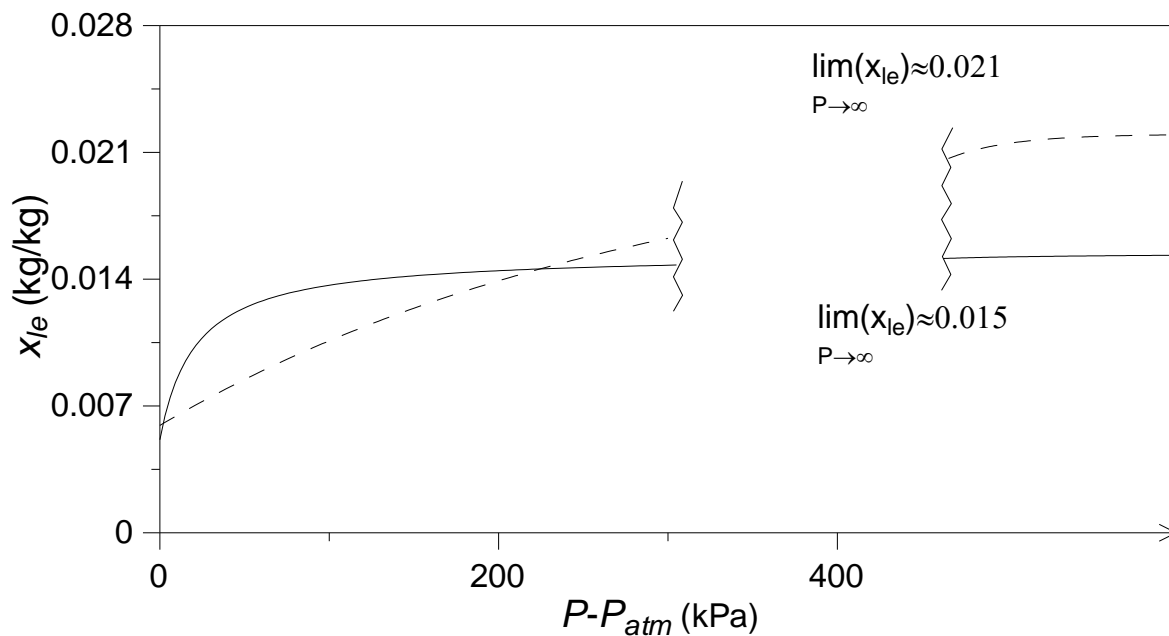


Figura 4.39. Frações mássicas de soluto no equilíbrio na fase líquida (linha sólida: calculado com a Eq. 4.7 (assistido por ultrassom); linha tracejada: calculado com a Eq. 4.1 (não assistida por ultrassom), em diferentes pressões e sem aplicação de pulsos de pressão hidrostática.

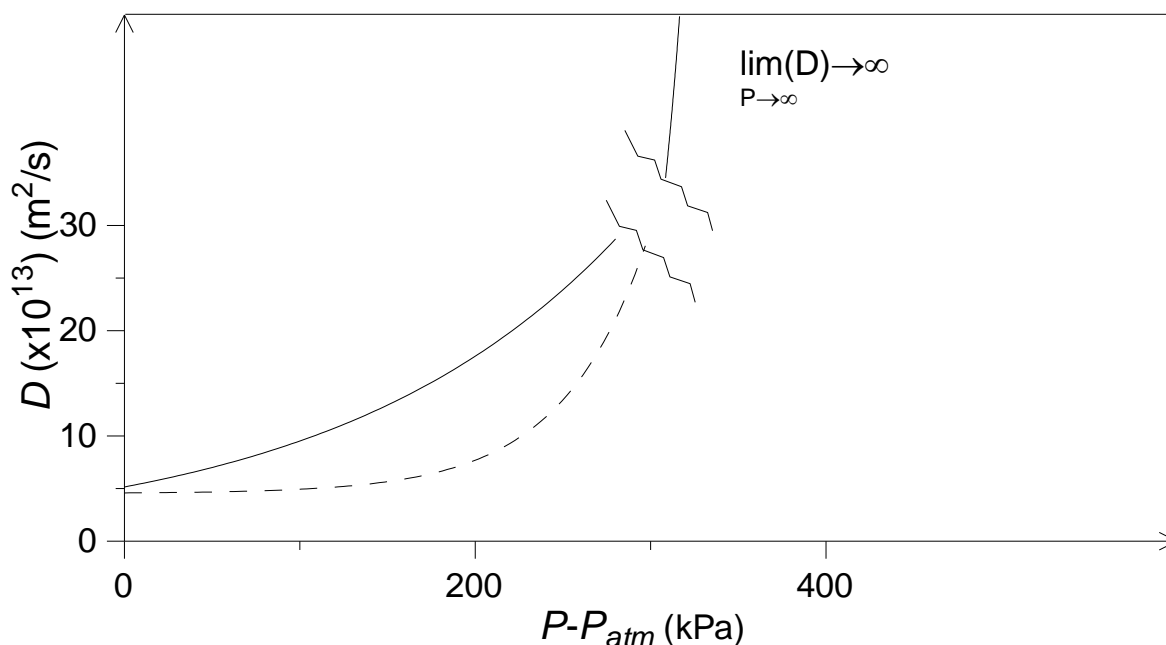


Figura 4.40. Difusividade (linha sólida: calculado (Eq. 4.8) para testes com ultrassom; linha tracejada: calculado (Eq. 4.2) para testes sem ultrassom), em diferentes pressões e sem aplicação de pulsos de pressão hidrostática.

Embora a influência positiva de ondas de ultrassom em processos de extração sólido-líquido não seja uma novidade, o mesmo não é verdadeiro para as condições em que a extração com ultrassom apresenta vantagens em termos de taxas de extração. De fato, a Figura 4.40 mostra que os coeficientes de difusão para a extração com ultrassom são mais elevados do que aqueles para a infusão na mesma pressão no intervalo de até cerca de 338,2 kPa. Entretanto, valor de difusividade idêntico foi encontrado na extração assistida e não assistida por ultrassom à pressão atmosférica (91,4 kPa).

O coeficiente de difusão em 91,4 kPa foi aplicado com os dados mostrados na Figura 4.41, em que os resultados da fração mássica do soluto obtido experimentalmente por extração com ultrassom e teoricamente por infusão são comparados. Apesar dos alegados benefícios da extração ultrassônica à pressão atmosférica (Shirsath *et al.*, 2012; Veličković *et al.*, 2006, Goula, 2013; Khan *et al.*, 2010; Ying *et al.*, 2011), a Figura 4.41 revela um papel insignificante de ondas de ultrassom sobre a cinética e o rendimento de extração no equilíbrio. Ou seja, sob pressão atmosférica a cavitação provocada pelas ondas de ultrassom não acarretaram em mudanças na taxa de extração e no rendimento do extrato.

Essa discrepância entre os resultados atuais e as evidências disponíveis na literatura pode ser atribuída a um aumento descontrolado da temperatura associada com a ocorrência de cavitação acústica. No entanto, banhos de resfriamento/aquecimento externos têm sido geralmente considerados em experiências de extração com ultrassom para manter a temperatura no valor desejado (Khan *et al.*, 2010; d'Alessandro *et al.*, 2012). De qualquer forma, é importante ressaltar que a confiabilidade dos resultados experimentais atuais em 91,4 kPa foi marcada por três repetições em condições idênticas. Assim, investigações adicionais são necessárias para resolver este inconveniente incomum.

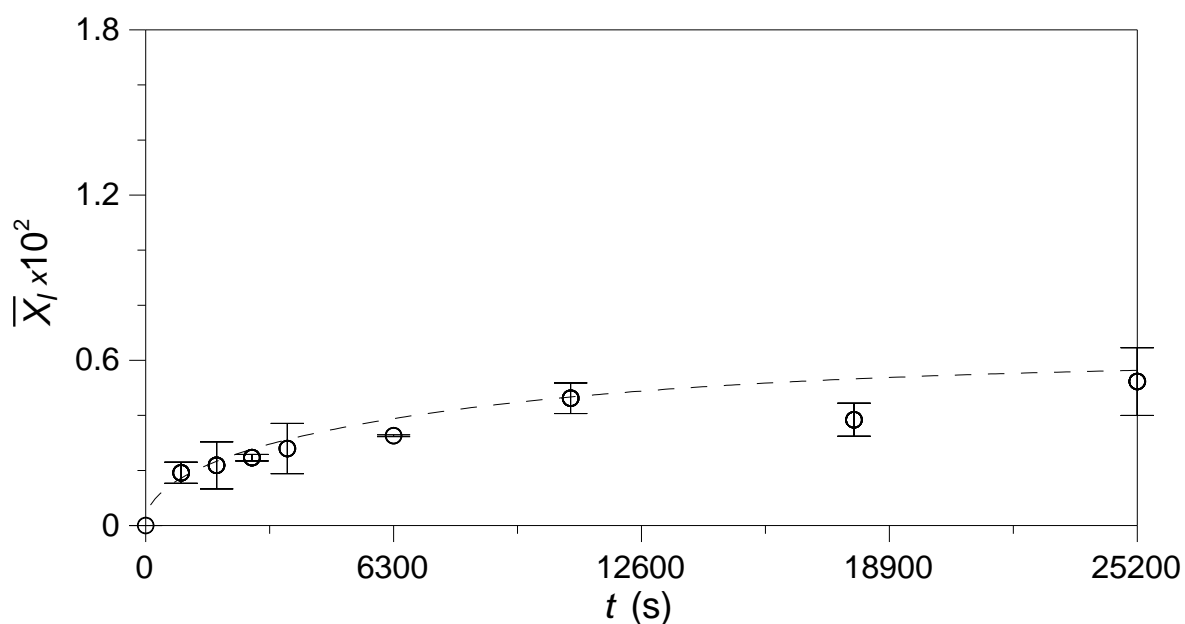


Figura 4.41. Fração mássica média de soluto na fase líquida, experimental (símbolos) obtida com ultrassom e calculada (linha) para extração sem ultrassom, ambas sem pulsos e sob pressão hidrostática constante de 91,4 kPa.

A Figura 4.42 mostra o rendimento de extração calculado a diferentes pressões, para extração com ultrassom e sem ultrassom, ambas sem aplicação de pulsos de pressão hidrostática. As curvas de rendimento para os experimentos sem ultrassom mostram um aumento aproximadamente linear do rendimento em função do incremento de pressão. Já as curvas de rendimentos obtidas com ondas de ultrassom mostram um rápido aumento do rendimento quando a pressão é elevada, porém a medida que a pressão aumenta o incremento no rendimento diminui, tendendo ao valor máximo obtido por extração exaustiva. A aplicação do ultrassom permite obter o mesmo rendimento em menor tempo,

quando comparados experimentos na mesma pressão. Logo, o rendimento máximo de 72 % obtido sem ultrassom a 338 kPa, após 7 horas de extração, foi obtido em pouco mais de 1 hora de extração quando o teste foi realizado em idênticas condições, porém assistido por ultrassom. Quando são comparadas as curvas para as mesmas medidas de pressão, observa-se que o rendimento foi sempre superior quando a extração foi assistida por ultrassom. Assim o rendimento passou de 37 % para 61 % quando realizado à 135 kPa; de 50 % para 70 % à 203 kPa, de 62 % para 73 % à 270 kPa e de 72 % para 75 % à 338 kPa.

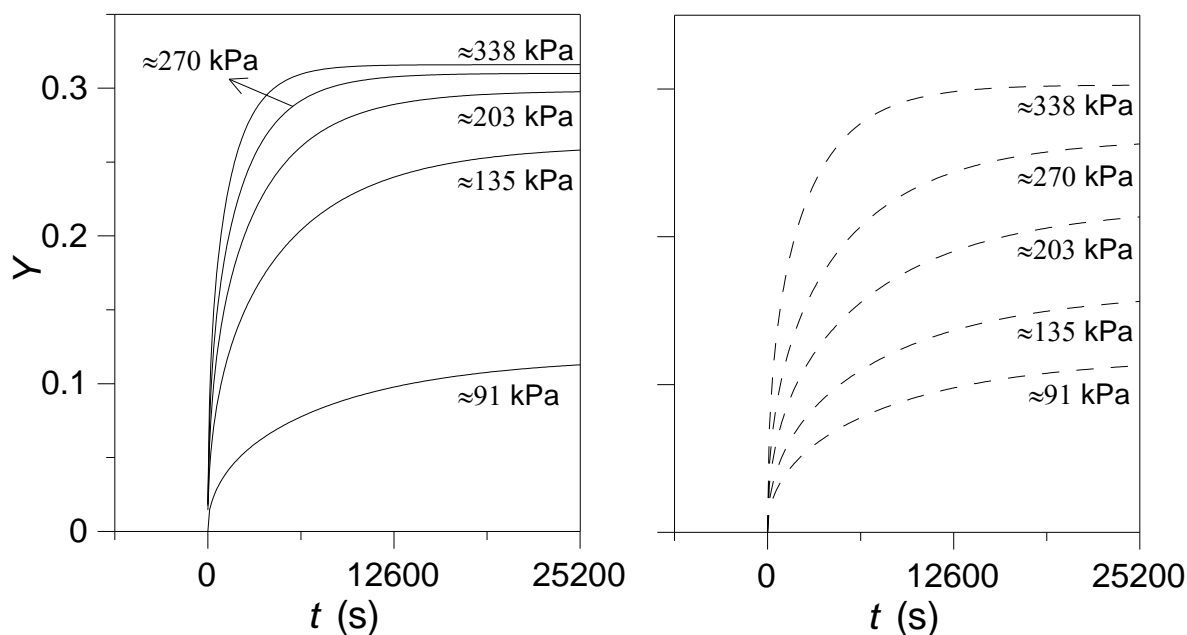


Figura 4.42. Rendimento de extração calculado (Eq. 4.4) a diferentes pressões, para extração com ultrassom (linhas cheias) e sem ultrassom (linha tracejada), ambas sem aplicação de pulsos de pressão hidrostática.

Em resumo, a Figura 4.42 apresenta o efeito significativo de pressão sobre a cinética da extração assistida e não assistida por ultrassom, sob condições idênticas de operação. Também revela claramente que o uso das ondas de ultrassom para ajudar a extração só é interessante em pressões superiores a 91,4 e mais baixas do que 338,2 kPa, isto é, entre os valores mínimo e máximo de pressão atualmente consideradas.

Os resultados experimentais cinéticos da fração mássica de soluto obtidos através da combinação de extração com ciclos de pressão hidrostática (HPCE) e assistida por ultrassom encontram-se ilustrados nas Figuras 4.43 a 4.50. Em ambas as fases e para todo o

conjunto de pressões consideradas, as mudanças da concentração de soluto com o tempo ocorrem da mesma forma já observados nas Figuras 4.31 a 4.38. No entanto, os modelos de extração adotados para reproduzir os resultados experimentais apresentados nestas figuras são notavelmente diferentes em termos de mecanismo de transferência de massa. No caso das Figuras 4.43 a 4.46, o modelo difusivo-convectivo Tipo 2 representado pela equação (3.34) inclui um termo que é responsável pela convecção interna. Ele desloca as curvas da fração mássica de soluto na fase líquida para os valores mais elevados quando comparados com os apresentados nas Figuras 4.31 a 4.34 às mesmas pressões. De qualquer forma, a contribuição da convecção interna para a remoção de solutos é mais evidente em baixas pressões. Mesmo assim, pode-se prontamente inferir a partir das Figuras 4.43 a 4.46, que estes resultados calculados pelo modelo difusivo-convectivo Tipo 2, descrevem muito bem as curvas de HPCE para todo o período de extração, quando assistida por ultrassom.

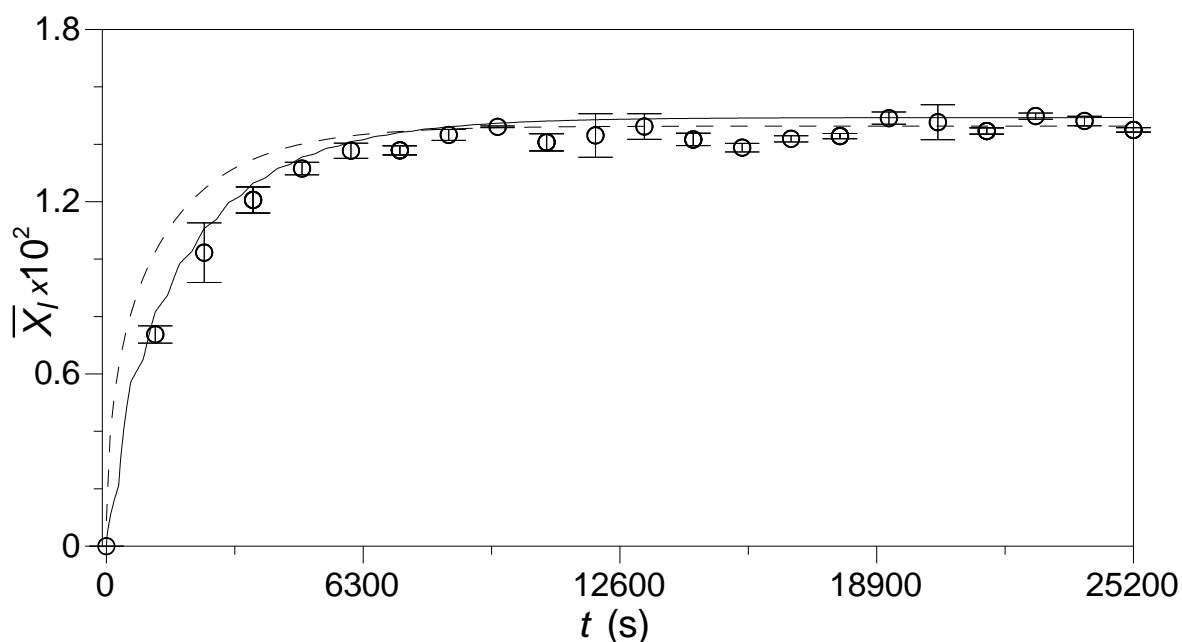


Figura 4.43. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linhas), de soluto na fase líquida para HPCE em 338,2 kPa, ($T = 16.7$ °C) com 1:600 pulsos por segundo, e assistida por ultrassom. Linha sólida: Eq. (3.34) (modelo difusivo-convectivo); linha tracejada: Eq. (3.32) (com $\epsilon = 0$) e Eq. (3.33) (difusão bidimensional).

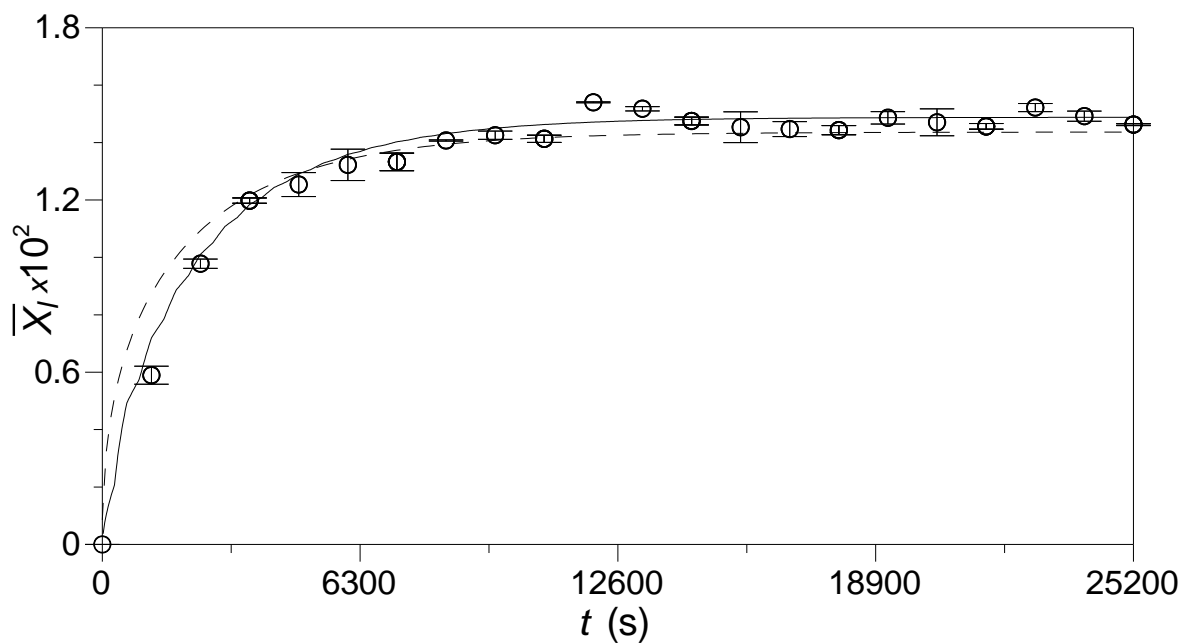


Figura 4.44. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linhas), de soluto na fase líquida para HPCE em 270,5 kPa, ($T = 16.7\text{ }^{\circ}\text{C}$) com 1:600 pulsos por segundo, e assistida por ultrassom. Linha sólida: Eq. (3.34) (modelo difusivo-convectivo); linha tracejada: Eq. (3.32) (com $\varepsilon = 0$) e Eq. (3.33) (difusão bidimensional).

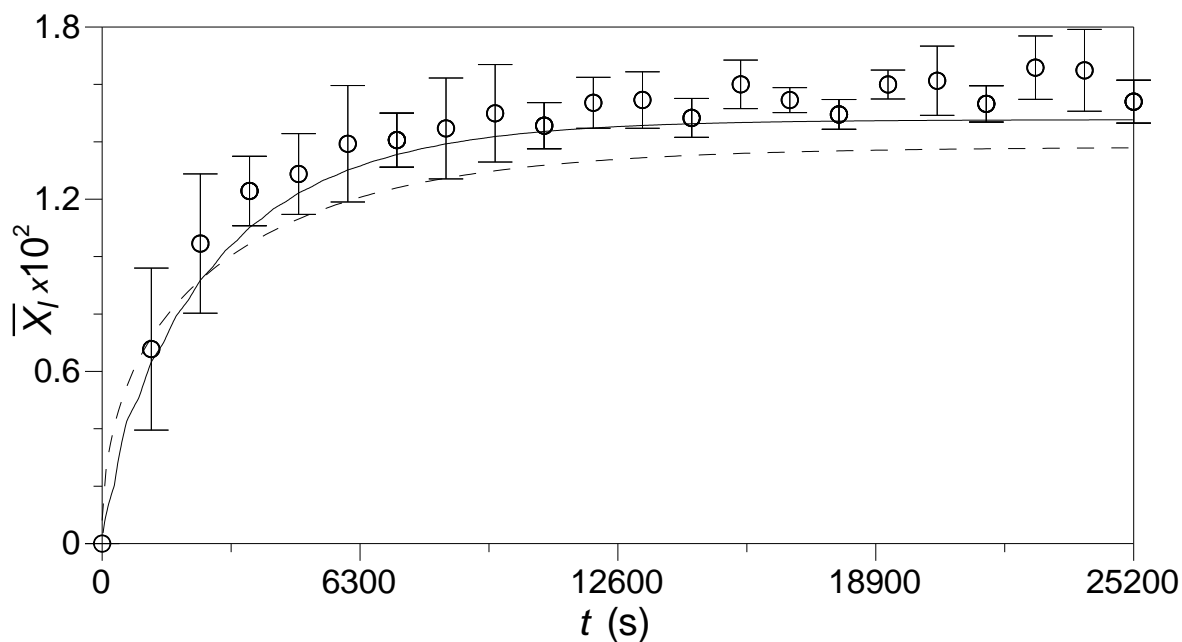


Figura 4.45. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linhas), de soluto na fase líquida para HPCE em 202,9 kPa, ($T = 16.7\text{ }^{\circ}\text{C}$) com 1:600 pulsos por segundo, e assistida por ultrassom. Linha sólida: Eq. (3.34) (modelo difusivo-convectivo); linha tracejada: Eq. (3.32) (com $\varepsilon = 0$) e Eq. (3.33) (difusão bidimensional).

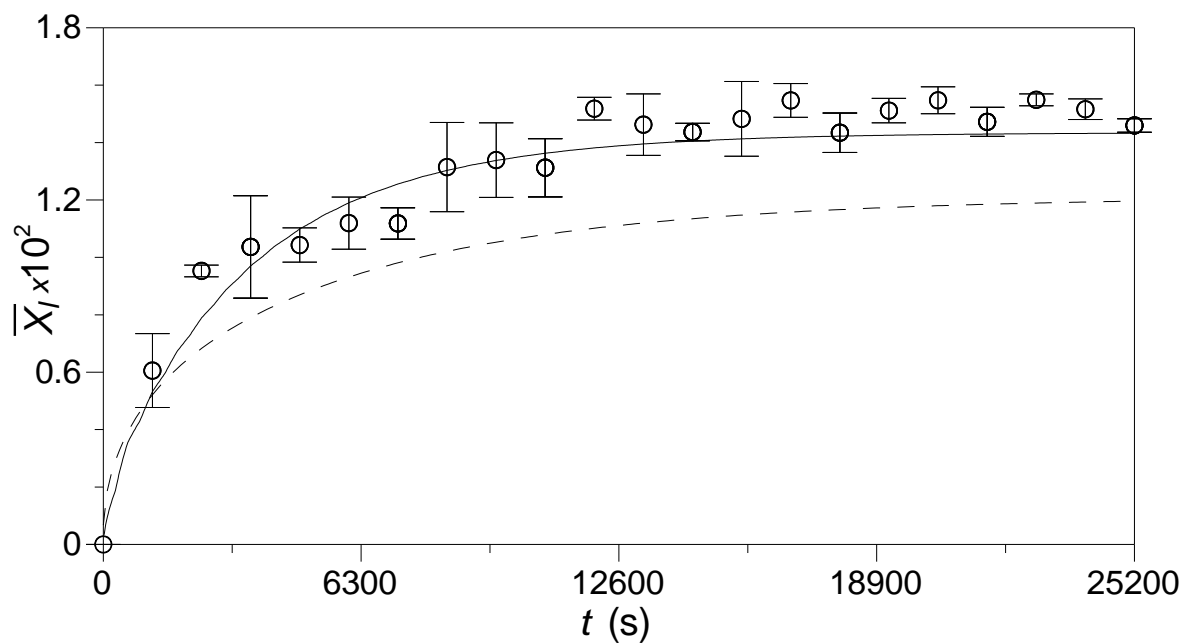


Figura 4.46. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linhas), de soluto na fase líquida para HPCE em 135,3 kPa, ($T = 16.7$ °C) com 1:600 pulsos por segundo, e assistida por ultrassom. Linha sólida: Eq. (3.34) (modelo difusivo-convectivo); linha tracejada: Eq. (3.32) (com $\epsilon = 0$) e Eq. (3.33) (difusão bidimensional).

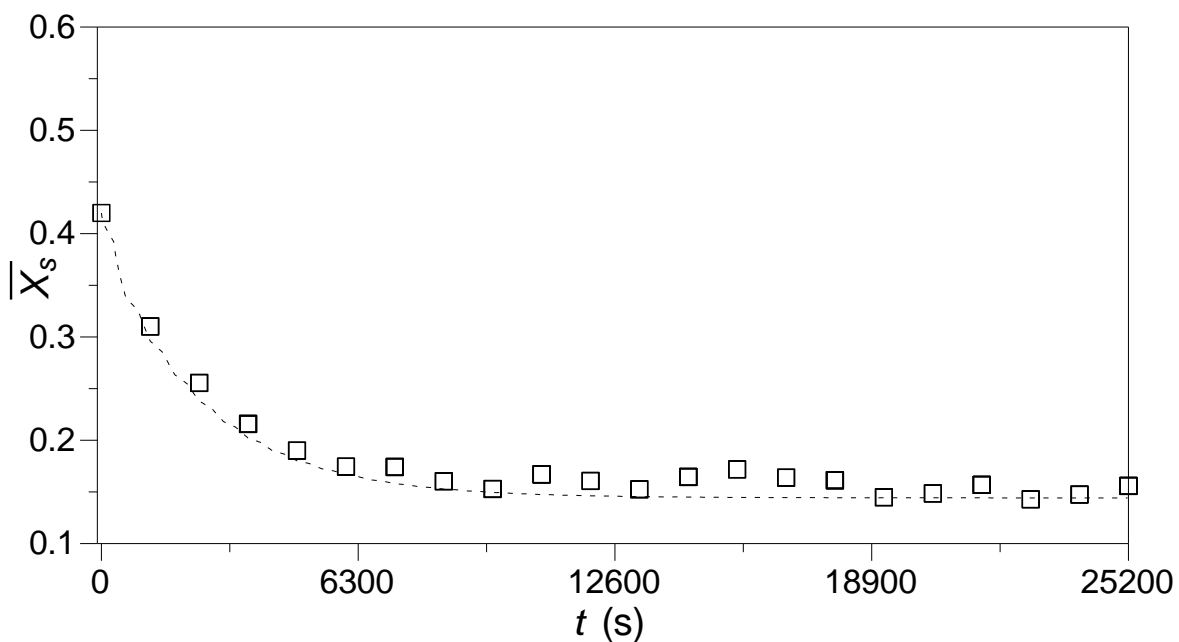


Figura 4.47. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linha), de soluto na fase sólida para HPCE em 338,2 kPa, ($T = 16.7$ °C) com 1:600 pulsos por segundo, e assistida por ultrassom. Linha tracejada: Eq. (3.34) (modelo difusivo-convectivo).

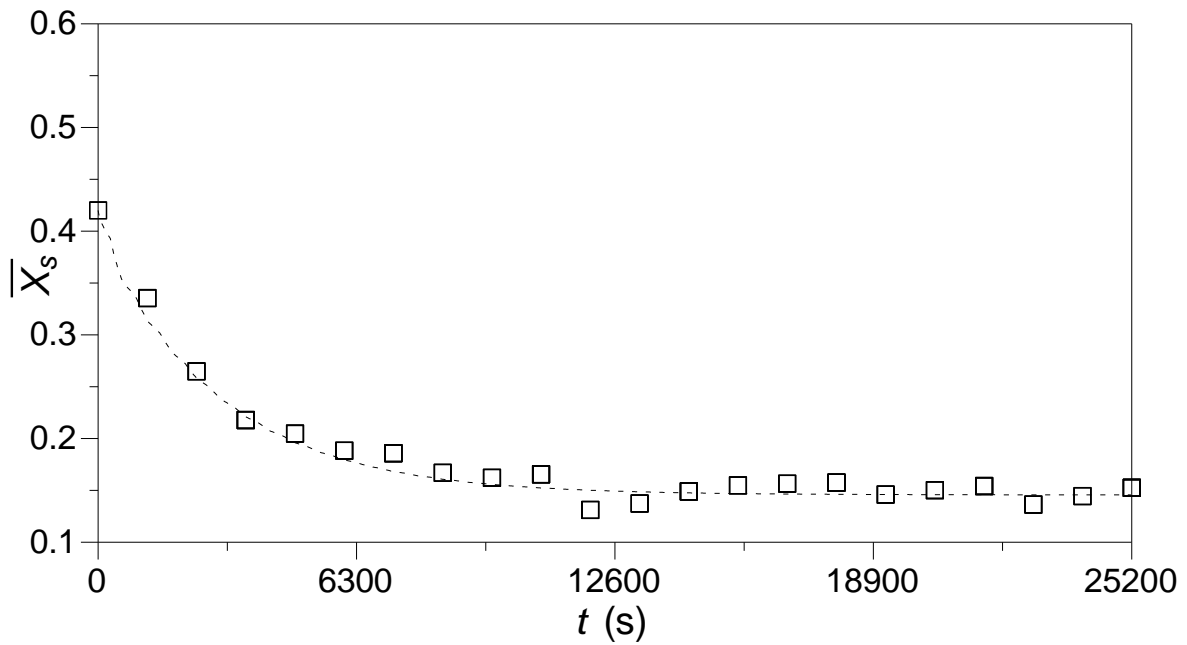


Figura 4.48. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linha), de soluto na fase sólida para HPCE em 270,5 kPa, ($T = 16.7 \text{ }^\circ\text{C}$) com 1:600 pulsos por segundo, e assistida por ultrassom. Linha tracejada: Eq. (3.34) (modelo difusivo-convectivo).

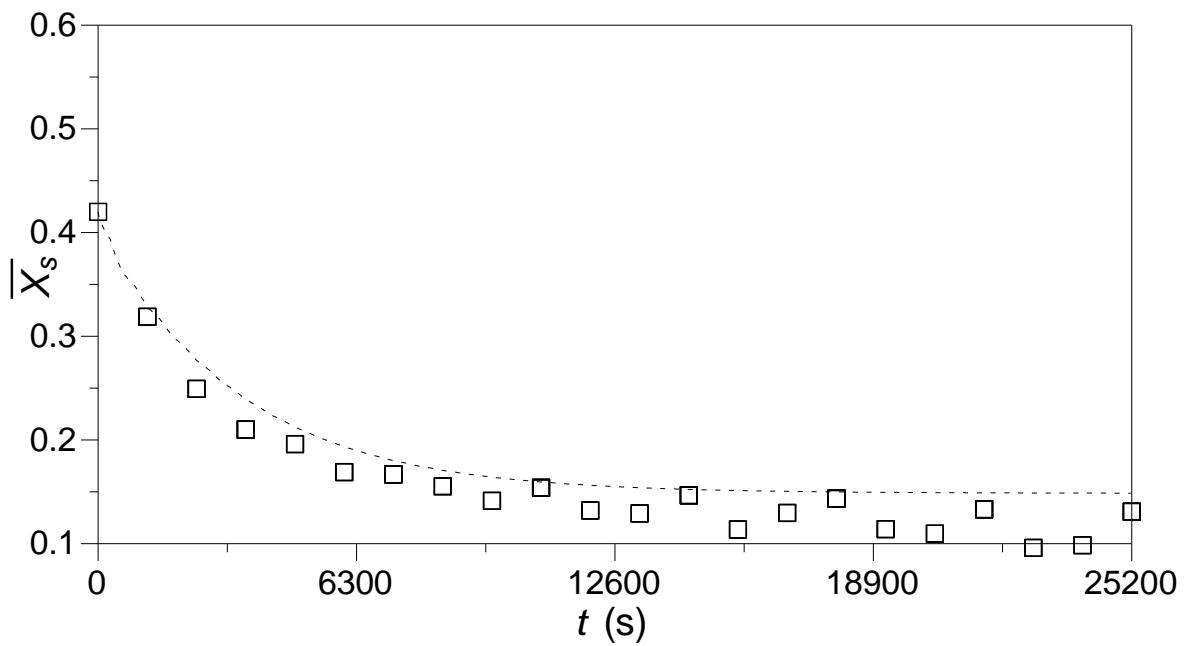


Figura 4.49. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linha), de soluto na fase sólida para HPCE em 202,9 kPa, ($T = 16.7 \text{ }^\circ\text{C}$) com 1:600 pulsos por segundo, e assistida por ultrassom. Linha tracejada: Eq. (3.34) (modelo difusivo-convectivo).

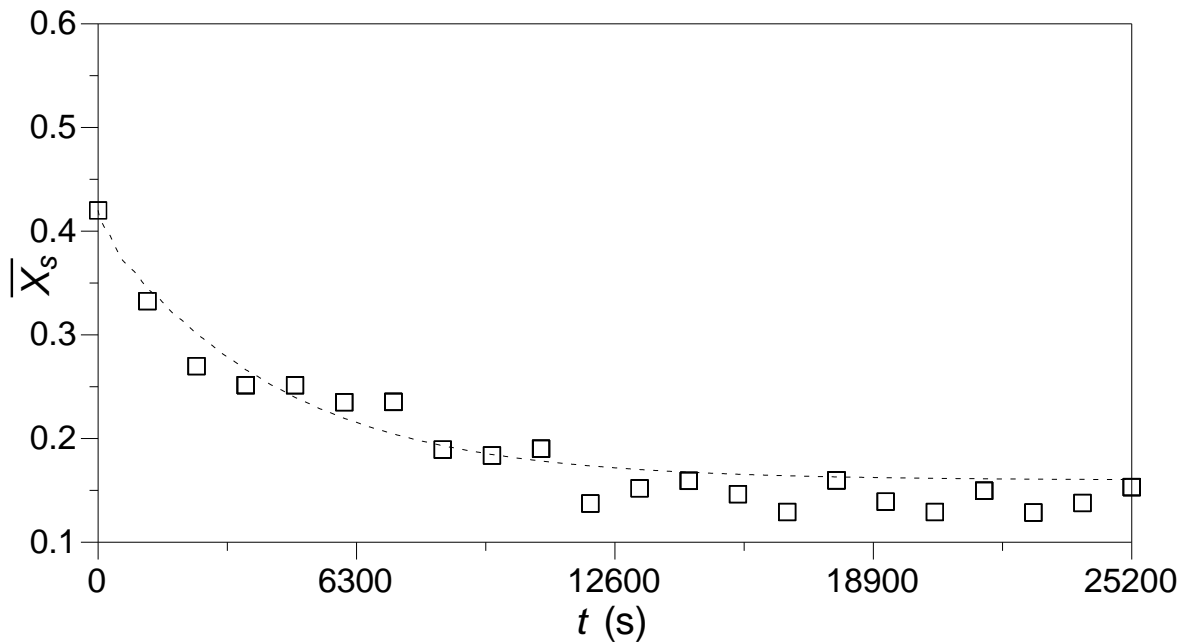


Figura 4.50. Fração mássica média, experimental (símbolos) e calculada (linha), de soluto na fase sólida para HPCE em 135,3 kPa, ($T = 16.7 \text{ }^{\circ}\text{C}$) com 1:600 pulsos por segundo, e assistida por ultrassom. Linha tracejada: Eq. (3.34) (modelo difusivo-convectivo).

Um ponto importante que pode ser observado nas figuras 4.43 a 4.46 é que as frações mássicas médias do soluto computadas na fase líquida para HPCE (Eq. (3.34)) para as pressões de 135,3 kPa e 202,9 kPa são superiores aos calculados (Eq. (3.32) com $\varepsilon = 0$) sem aplicação de pulsos de pressão hidrostática. Isso significa que a transferência de soluto a partir do sólido para a fase líquida, quando o sistema é submetido a pressões maiores e assistido por ultrassom, é governada principalmente pela difusão. Ou seja, quando o sistema foi assistido por ultrassom, a medida que aumenta a pressão de extração o efeito dos ciclos de compressão/descompressão diminuiu.

Uma curva de fração mássica de soluto no equilíbrio em função da pressão relativa é apresentada na Figura 4.51. Foram construídas diferentes curvas de X_{le} versus $(P - P_{atm})$, baseadas em experimentos de extração com ultrassom sem pulsos de pressão, infusão e extração assistida por ultrassom com pulsos de pressão hidrostática. As equações (4.7), (4.9) e (4.10) são funções racionais que bem descrevem esses diferentes conjuntos de dados, respectivamente.

$$X_{le} = 5,137 \times 10^{-3} + \frac{1,23 \times 10^{-2} (P - P_{atm})}{85,379 + (P - P_{atm})} \quad (4.9)$$

$$X_{le} = 5,137 \times 10^{-3} + \frac{1,00 \times 10^{-2} (P - P_{atm})}{3,390 + (P - P_{atm})} \quad (4.10)$$

De um ponto de vista prático, uma comparação entre as curvas da Figura 4.51 permite verificar rapidamente que tanto as ondas de ultrassom como os pulsos de pressão hidrostática tem significativa influência sobre o rendimento de extração no equilíbrio. No entanto, as diferenças em termos de X_{le} (ou Y no equilíbrio) entre as técnicas de extração são reduzidas drasticamente quando a pressão é aumentada. Assim, observa-se que a medida que a pressão aumenta a diferença entre as concentrações de soluto no equilíbrio diminuem, ou seja, o efeito dos ciclos de compressão/descompressão e o efeito do ultrassom são minimizados, destacando-se o efeito da pressão.

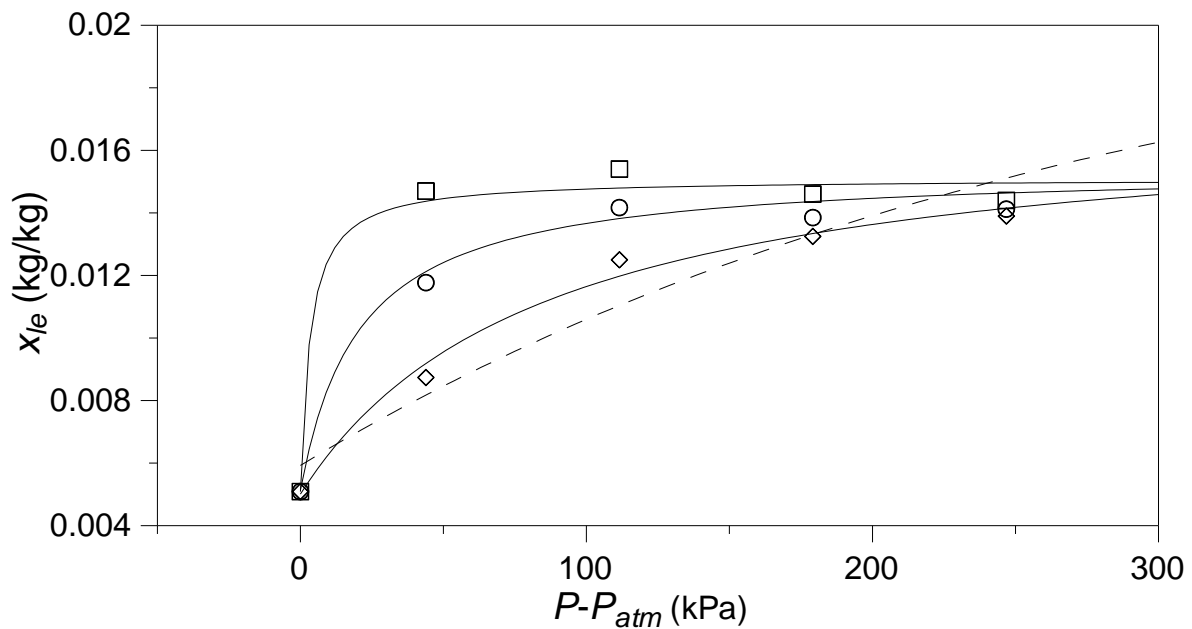


Figura 4.51. Concentração de soluto na fase líquida no equilíbrio, experimental (símbolos) e calculada (linhas) para as diferentes pressões. Losangos: infusão (Equação 4.7); Círculos: sem pulso e com ultrassom (Equação 4.9); Quadrados: com pulsos e com ultrassom (Equação 4.10).

A Figura 4.52 apresenta a velocidade média a que o soluto é transferido através das faces planas das folhas discóides de erva-mate, nas diferentes pressões examinadas. A variável dependente na Figura 4.52 é o único parâmetro da equação (3.34) ligado as curvas experimentais de extração apresentadas nas Figuras 4.43 a 4.50. A Figura 4.52 confirma uma influência positiva da pressão sobre a velocidade média até cerca de 135,3 kPa, enquanto que para valores mais elevados de pressão a velocidade média é quase a mesma. A equação (4.11) expressa corretamente como a velocidade média é afetada pela mudança de pressão na Figura 4.52 ($R^2 \approx 0,92$).

$$\bar{u} = \frac{1,318 \times 10^{-8} (P - P_{atm})}{12,871 + (P - P_{atm})} \quad (4.11)$$

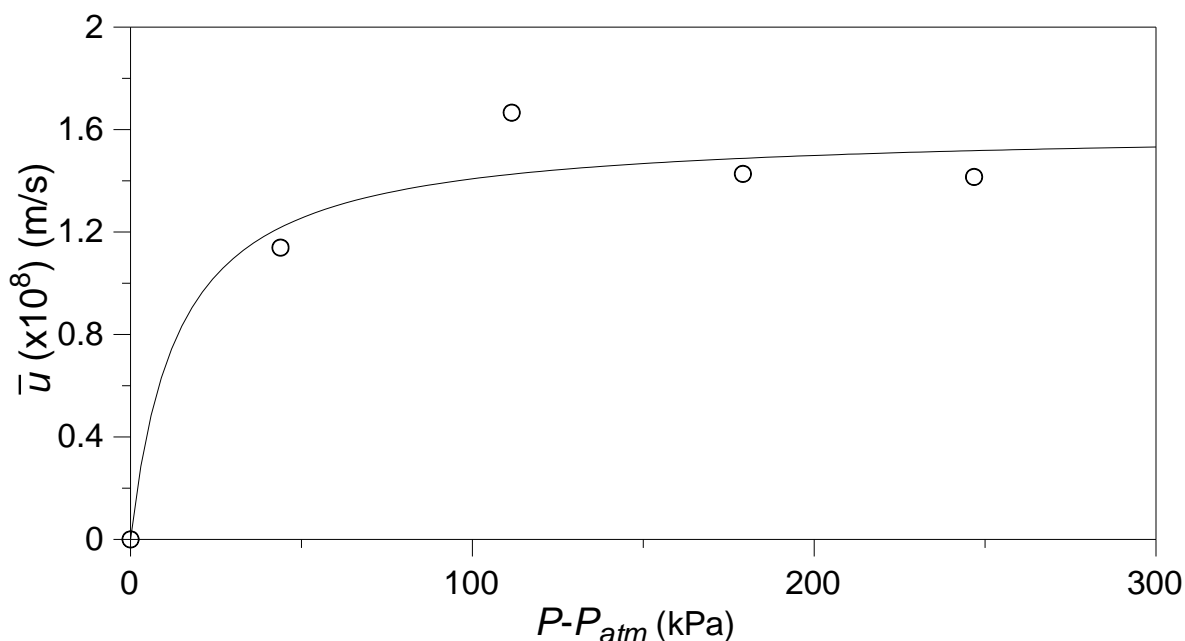


Figura 4.52. Velocidade media da solução rica em soluto saindo pelas faces da partícula discóide devido ao efeito dos pulsos de pressão hidrostática

A Figura 4.53 resume as curvas cinéticas das extrações na faixa de pressão analisada, envolvendo diferentes procedimentos de extração. Uma análise rápida destas diferentes famílias de curvas mostra a necessidade de se realizar a extração em pressões maiores do que a atmosférica, se os rendimentos de extração superiores a cerca de 10% à temperatura ambiente, são desejados. O incremento da pressão está entre as primeiras

medidas práticas a serem tomadas para otimizar a operação, sem envolver qualquer custo adicional importante e consequências negativas para a qualidade do extrato obtido. E não depende do método de extração adotado. De fato, os resultados do rendimento da extração em função do tempo mostrados na Figura 4.42, mantendo a pressão $P > P_{atm}$ corroboram este resultado. No entanto, a comparação dos resultados cinéticos das diferentes curvas da Figura 4.53 mostra que os rendimentos de extração são notavelmente diferentes com pressões idênticas.

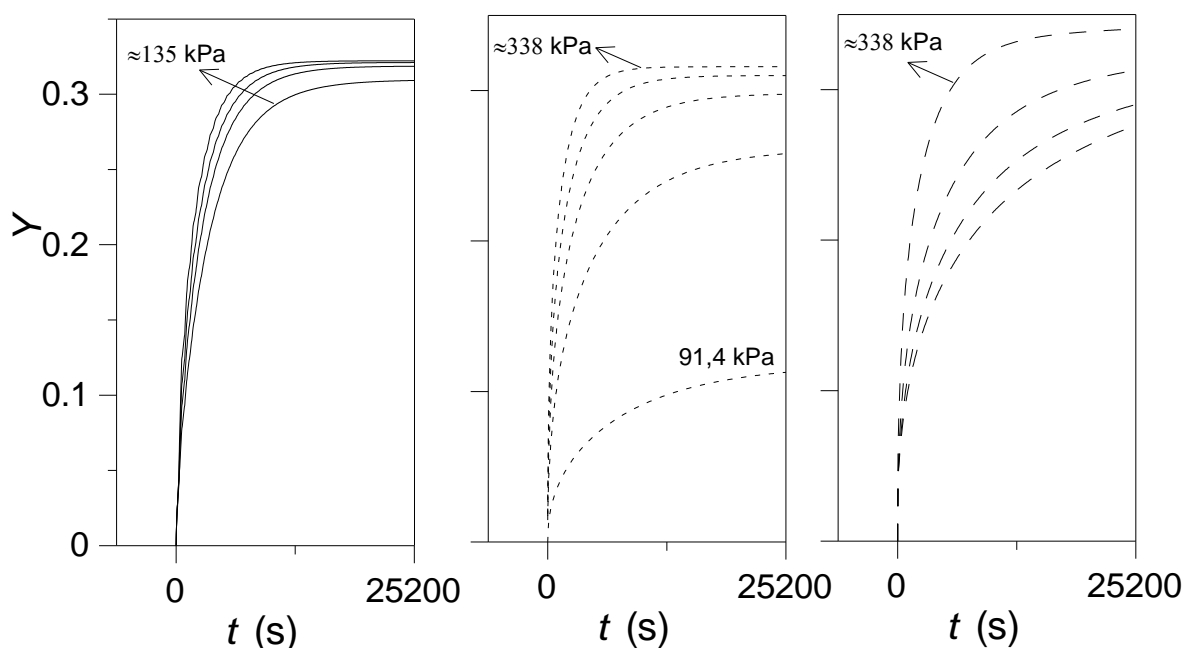


Figura 4.53. Rendimento de extração calculado (Eq. 4.4) a diferentes pressões, para extração com ultrassom e com pulsos (linhas cheias); com ultrassom e sem pulsos (linha pontilhada) e sem ultrassom e com pulsos (linha tracejada).

Os resultados sugerem que existem maneiras alternativas de alcançar o máximo rendimento de extração de cerca de 33 %. Por exemplo, tal valor pode ser aproximadamente obtido pela combinação da extração assistida por ultrassom e por pulsos de pressão hidrostática com a pressão mais baixa investigada acima da atmosférica. Se, em vez de operar com ultrassom, a extração só é assistida pela pressão hidrostática pulsada, a mesma resposta ótima é obtida com a pressão mais alta investigada. Uma alta pressão também é necessária para maximizar a remoção de matéria solúvel quando envolvendo apenas a extração assistida por ultrassom, ou seja, sem o uso de pulsos de pressão. Neste

ponto, é relevante destacar que não há diferenças significativas em termos de custos na operação de 135,3 kPa ou 338,2 kPa, comparado ao impacto econômico do uso de ultrassom para extração em escala industrial que não é desprezível. Com base nisso, a solução ideal para conciliar alto rendimento de extração, por vezes, de curta duração e baixo custo operacional é operar o extrator através da aplicação de pulsos de pressão hidrostática exclusivamente.

4.3. AVALIAÇÃO DA ESTRUTURA INTERNA

Para determinar se o método de extração altera a estrutura interna das folhas de erva-mate, microscopias eletrônicas de varredura das seções transversais de quatro partículas discóides submetidas a extração em condições diferentes (definidas na Tabela 4.1) são apresentadas na Figura 4.54. Essa análise é baseada em relatos da literatura (Shirsath *et al.*, 2012; Zhang *et al.*, 2011; Lebovka *et al.*, 2012; Khan *et al.*, 2010), que atribuem a melhora de remoção de soluto a partir de plantas, quando envolvendo métodos inovadores de extração à ruptura das paredes das células e tecidos de plantas causadas por ondas de ultrassom ou pulsos de pressão. Em teoria, o fenômeno deve aumentar o teor de matéria solúvel em contato com o solvente, bem como a porosidade e tortuosidade dos microporos do qual o soluto é extraído através de difusão ou de difusão-convecção. No entanto, nenhuma diferença clara na estrutura interna das folhas foi observada para explicar o aumento quase linear do rendimento de extração no estado de equilíbrio de aproximadamente 11 para 31% quando se examina as amostras representadas nas Figuras 4.54a a 4.54d, respectivamente. De qualquer forma, a Figura 4.54 mostra os elementos clássicos de uma folha, tal como a epiderme, o mesófilo e os estômatos. Os estômatos são microporos encontrado na epiderme e que tem a função de estabelecer comunicação do meio interno com a atmosfera, constituindo-se como um canal para trocas gasosas e de transpiração do vegetal, mas a partir do qual o soluto pode ser removido, por convecção ou por difusão ou pela combinação destes mecanismos de transferência de massa.

Tabela 4.1. Condições de extração das diferentes amostras avaliadas por microscopia eletrônica de varredura

Amostra	P (kPa)	ω (s^{-1})	Ultrassom	T (s)
1	91,4	0	sim	25200
2	$1,48 \times 91,4$	0	não	25200
3	$1,48 \times 91,4$	0	sim	25200
4	$1,48 \times 91,4$	1/600	sim	25200

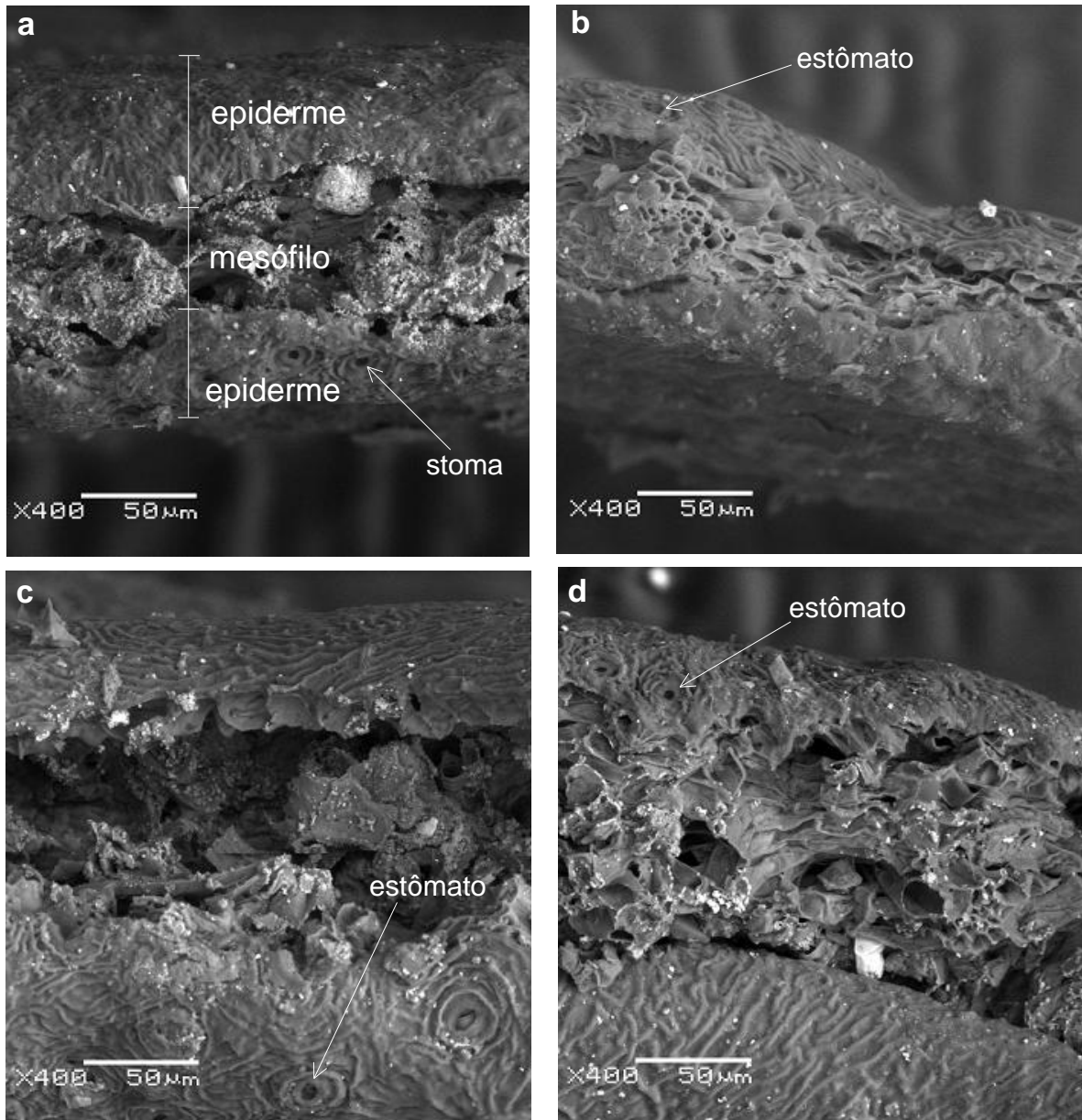


Figura 4.54. Imagens em Microscopia Eletrônica de Varredura de folhas de erva-mate submetidas a diferentes extrações: a) ensaio a pressão atmosférica, sem pulsos e com ultrassom; b) 135,3 kPa, sem pulsos e sem ultrassom; c) 135,3 kPa, sem pulsos e com ultrassom; d) 135,3 kPa, com pulsos e com ultrassom.

5 CONCLUSÕES

Foram realizados experimentos de extração de sólidos solúveis de folhas de erva-mate, em câmara de extração utilizando água destilada como solvente, com aplicação ou não pulsos de pressão hidrostática, assistidos ou não por ondas de ultrassom. Um grande conjunto de resultados experimentais de cinética de extração de solutos foram obtidos na faixa de pressão entre 91,4 kPa e 338,2 kPa, à temperatura ambiente e tempo de extração até 25200 s.

As taxas de remoção de soluto e a concentração de solutos no equilíbrio aumentaram quando a extração foi assistida por pulsos de pressão hidrostática, assim como quando assistida por ondas de ultrassom. Mudanças análogas sobre as mesmas respostas, ou seja, aumento da cinética e incremento na concentração de solúveis no equilíbrio foram sempre observadas quando a pressão foi ampliada. Porém o efeito dos pulsos de compressão/descompressão e o efeito da sonificação foram mais evidentes quando utilizadas pressões próximas a pressão atmosférica.

Tanto o modelo difusivo como o modelo híbrido difusivo-convectivo descreveram corretamente a cinética de extração sem e com ciclos de pressão, respectivamente, quando assistidos ou não por ultrassom. De modo geral, os resultados sugerem que o desempenho da operação de extração de matérias solúveis de folhas de erva-mate, pode ser significativamente aumentado pela aplicação de pulsos de pressão hidrostática e pela assistência com ondas de ultrassom. O rendimento foi aumentado de 30 % a 91,4 kPa para ≈ 75 % a 338,2 kPa quando foram aplicados os pulsos de pressão, sem ultrassom; e o tempo para se obter o mesmo rendimento passou de 7 horas para pouco mais de 1 hora de extração quando o teste foi realizado em idênticas condições, porém assistido por ultrassom.

Essa inovadora técnica de extração evita os impactos negativos típicos da temperatura que seriam esperados em extrações por infusão próximas do ponto de ebulição da água à pressão atmosférica, minimizando a destruição de compostos termolábeis e a perda de componentes aromáticos. Esta importante vantagem evidencia o potencial da técnica para obtenção de extratos de melhor qualidade no que se refere aos compostos aromáticos, quando comparados aos obtidos por processos convencionais de extração.

REFERÊNCIAS

- Abiev, R.Sh.; Ostrovskii, G.M. Modeling of matter extraction from a capillary porous particle with a bidisperse capillary structure. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, v. 35, p. 254–259, 2001.
- Abitante, A.L. Modelagem dinâmica e análise de um sistema de controle de umidade de folhas de erva-mate em secadores contínuos de esteira. Dissertação. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, Brasil, 2007.
- Agati, G.; Tattini, M. Multiple functional roles of flavonoids in photoprotection. *New Phytologist*, v. 186, p. 786–793, 2010.
- Alessandro, L.G.; Kriaa, K.; Nikov.; Dimitrov, K. Ultrasound assisted extraction of polyphenols from black chokeberry. *Separation and Purification Technology*, v. 93, p. 42-47, 2012.
- ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Resoluções. Resolução RDC n° 302, de 07 de novembro de 2002. Disponível em <http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/12_78_mate.htm> Acessado em 28/07/2012.
- Arpaci, V.S. *Conduction Heat Transfer*, Addison-Wesley, Reading, 1966.
- Babenko, Y.I.; Ivanov, E.V.; Markova, A.A. Convective extraction from a porous particle under the effect of point pressure pulses. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, v. 43, p. 182–186, 2009.
- Bannwart de Moraes, E.; Martins, P.F.; Batistella, C.B.; Alvarez, M.E.; Maciel Filho, R.; Maciel, M.R. Molecular distillation: a powerful technology for obtaining tocopherols from soya sludge. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, p. 1066-1076, 2006.
- Benincá, C. Estabilidade do ácido 5-o-cafeoilquínico: relação entre a cinética química e o processamento de erva-mate. Dissertação. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, Brasil, 2009.
- Bi, W.; Zhou, J.; Row, K.H. Decaffeination of coffee bean waste by solid-liquid extraction. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 28, n. 1, p. 221-224, 2010.

- Borges, M.E.; Tejera, R.L.; Díaz, L.; Esparza, P.; Ibáñez, E. Natural dyes extraction from cochineal (*Dactylopius coccus*). New extraction methods. Food Chemistry, v. 132, p. 1855-1860, 2012.
- Bradley, D.W., Hess, R.A., Tao, F., Sciaba-Lentz, L., Remaley, A.T., Laugharn Jr., J.A., Manak, M. Pressure cycling technology: a novel approach to virus inactivation in plasma. Transfusion, v. 40, p. 193–200, 2000.
- Bucić-Kojić, A.; Planinic, M.; Tomas, S.; Bilic, M.; Velic, D. Study of solid-liquid extraction kinetics of total polyphenols from grape seeds. Journal of Food Engineering, v. 81, p. 236-242, 2007.
- Cardozo, E.L.Jr.; Cardozo-Filho, L.; Filho, O.F.; Zanoelo, E.F. Selective liquid CO₂ extraction of purine alkaloids in different *Ilex paraguariensis* progenies grown under environmental influences, v. 55, p. 6835-6841, 2007.
- Carrera, C.C.; Ruiz-Rodríguez, A.; Palma, M.; Barroso, C. Ultrasound assisted extraction of phenolic compounds from grape. Analytical Chimica Acta, v. 732, p. 100-104, 2012.
- Carvalho, P.E.R. Espécies Arbóreas Brasileiras. Embrapa Informações Tecnológicas. Colombo, PR: Embrapa Floresta, 2003, 1039 p.
- Cissé, M.; Bohuon, P.; Sambe, F.; Kane, C.; Sakho, M.; Dornier, M. Aqueous extraction of anthocyanins from *Hibiscus sabdariffa*: experimental kinetics and modeling. Journal of Food Engineering, v. 109, p. 16-21, 2012.
- Crank, J. The Mathematics of Diffusion, 2nd Ed., Clarendon Press, Oxford, U.K., 1975.
- Da Croce, D.M. Cadeias produtivas de Santa Catarina: Erva-mate. Florianópolis, SC, Epagri: 2000, 41p.
- Della Porta, G.; Reverchon, E. Supercritical fluids extraction and fractionation of Pyrethrins from Pyrethrum. In Fourth International Symposium on High Pressure Process Technology and Chemical Engineering, Italy, 2002, p 223.
- EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Cultivo de erva mate. Embrapa Florestas – Sistema de Produção, 2005. Disponível em <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Erva-mate/CultivodaErvaMate/02_distrib_geografica.htm>. Acessado em 28/07/2012.

- Escalada, M.A., Schmalko, M.E., Känzig, R.G. El extracto acuoso como una medida del contenido de palos de la Yerba Mate. *Revista de Ciencias y Tecnología del Universidad Nacional de Misiones*, v. 1, p. 40–44, 1998.
- 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, p.193-204, 2002.
- Fischer, S.H.; Silcott, V.; Tao, F.; Rampal, J.B.; Lawrence, N.P.; Manak, M.M. Pressure cycling technology and release of nucleic acid from mycobacterium tuberculosis for Quantification. Poster Presentation at LabAutomation, Palm Springs, CA, 2002.
- Franco, D.; Sineiro, J.; Núñez, M.J. Analysis of variables and modeling of Gevuina avellana oil extraction with ethanol near azeotrope conditions. *Journal of Food Process Engineering*, v. 32, p. 664-681, 2009.
- Garcia, V.A.S.; Cabral, V.F.; Zanoelo, E.F.; Silva, C.; Filho, L.C. Extraction of *Mucuna* seed oil using supercritical carbon dioxide to increase the concentration of L-Dopa in the defatted meal. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 69, p. 75-81, 2012.
- Garcia-Perez, J.V.; García-Alvarado, M.A.; Carcel, J.A.; Mulet, A. Extraction kinetics modeling of antioxidants from grape stalk (*Vitis vinifera* var. Bobal): influence of drying conditions. *Journal of Food Engineering*, v. 101, p. 49-58, 2010.
- Gizir, A.M.; Turker, N.; Artuvan, E. Pressurized acidified water extraction of black carrot (*Daucus carota* ssp. *sativus* var. *atrorubens* Alef.) anthocyanins. *European Food Research and Technology*, v. 226, p. 363-370, 2008.
- Goula, A.M. Ultrasound-assisted extraction of pomegranate seed oil – Kinetic modeling. *Journal of Food Engineering*, 2013.
- Greenkorn, R.A., Kessler, D.P. *Transfer Operations*. McGraw-Hill, New York. 1972.
- Guerrero, M.S.; Torres, J.S.; Nuñez, M.J. Extraction of polyphenols from White distilled grape pomace: optimization and modeling. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 1311-1318, 2008.
- Han, D.; Row, K.H. Determination of luteolin and apigenin in celery using ultrasonic-assisted extraction based on aqueous solution of ionic liquid coupled with HPLC quantification. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 91, p. 2888-2892, 2011.

- Harrington, S.; McCouch, S.; Tao, F.; Lawrence, N.; Schumacher, R.T. Use of pressure cycling technology (pct) for the release of dna from plants. Poster presentation at the Plant, Animal and Microbes Genomics (PAG) Conference, San Diego, CA, 2004.
- Heck, C.L.; De Mejia, E.G. Yerba mate tea (*Ilex paraguariensis*): a comprehensive review on chemistry, health implications, and technological considerations. *Journal of Food Science*, v. 72, 138–151, 2007.
- Herodež, Š.S.; Hadolin, M., Škerget, M.; Knez, Ž. Solvent extraction study of antioxidants from Balm (*Melissa officinalis* L.) leaves. *Food Chemistry*, v. 80, p. 275-282, 2003.
- Ibarz, A.; Barbosa-Cánovas, G.V. *Unit Operation in Food Engineering*. CRC Press: New York, 2003.
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. *Produção agrícola anual: culturas temporárias e permanentes*. v. 37, 2010.
- INYM – Instituto Nacional de la Yerba Mate. *Informe Mensual del Sector Yerbatero*. Abril, 2012. INYM, 1-5.
- Ivanov, E.V.; Babenko, Y.I. Elementary models of extraction from porous particles under the action of pressure pulses. *Russian Journal of Applied Chemistry*, v. 78, p. 1462–1467, 2005.
- Jaganyi, D.; Price, R.D. Kinetics of tea infusion: the effect of the manufacturing process on the rate of extraction of caffeine. *Food Chemistry*, v. 64, p. 27-31, 1999.
- Jensen, S. *Modelagem e investigação experimental dos processos de secagem e extração de erva-mate (Ilex paraguariensis)*. *Tese*. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, Brasil, 2011.
- Jensen, S.; Zanoelo, E.F. Kinetics of aqueous extraction of mate (*Ilex paraguariensis*) leaves. *Journal of Food Process Engineering*, DOI: 10.1111/j.1745-4530.2012.00675.x. 2012.
- Jenson, V.G.; Jeffreys, G.V. *Mathematical Methods in Chemical Engineering*, 2nd edn. Academic Press, New York, 1977.
- Jokić, S.; Velić, D.; Bilić, M.; Bucić-Kojić, A.; Planinić, M.; Tomas, S. Modelling of the process of solid-liquid extraction of total polyphenols from soybeans. *Czech Journal of Food Science*, V. 28, n. 3, p. 206-212, 2010.

- Khan, M.K.; Abert-Vian, M. Fabiano-Tixier, A.S.; Dangles, O.; Chemat, F. Ultrasound-assisted extraction of polyphenols (flavanone glycosides) from orange (*Citrus sinensis* L.) peel. *Food Chemistry*, v. 119, p. 851-858, 2010.
- Kotovicz, V.; Zanoelo, E.F. Hydrostatic pressure cycling extraction of soluble matter from mate leaves. *Journal of Food Engineering*, v.116, p. 656-665, 2013.
- Lebovka, N.; Vorobiev, E.; Chemat, F. *Enhancing Extraction Processes in the Food Industry*. CRC Press, Boca Raton. 2012.
- Linares, A.R.; Hase, S.L.; Vergara, M.L.; Resnik, S.L. Modeling yerba mate aqueous extraction kinetics: influence of temperature. *Journal of Food Engineering*, v. 97, p. 471-477, 2010.
- Londoño-Londoño, J.; Lima, V.R.; Lara, O.; Gil, A.; Pasa, T.B.C.; Arango, G.J.; Pineda, J.R.R. Clean recovery of antioxidant flavonoids from citrus peel: Optimizing an aqueous ultrasound-assisted extraction method, 2010.
- Luque-García, J.L.; Luque de Castro, M.D. Ultrasound-assisted Soxhlet extraction: an expeditive approach for solid sample treatment. Application to the extraction of total fat from oleaginous seeds. *Journal of Chromatography*, v. 1034, p. 237-242, 2004.
- Marcic, C.; Lespes, G.; Potin-Gautier, M. Pressurised solvent extraction for organotin speciation in vegetable matrices. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 382, p. 1574-1583, 2005.
- Marquadt, D.W. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, v. 11, p. 431-441, 1963.
- Mazutti, M.; Mossi, A.J.; Cansian, R.L.; Corazza, M.L.; Dariva, C.; Oliveira, V. Chemical profile and antimicrobial activity of boldo (*Peumus boldus* Molina) extracts obtained by compressed carbon dioxide extraction. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v.25, p. 427-434, 2008.
- Mujumdar, A.S. *Handbook of Industrial Drying*. Taylor and Francis, New York, USA, 2006.
- Naviglio, D. Fast dynamic solid-liquid extractor working at high pressures and low temperatures to obtain solutions containing substances initially present in solid

- matrices that are insoluble in the extraction liquid, with short process times. Italian patent no. 1.303.417, issued on 6 November, 2000.
- Naviglio, D. Naviglio's Principle and Presentation of an Innovative Solid–Liquid Extraction Technology: Extractor Naviglio®. *Analytical Letters*, v. 36, p. 1647-1659, 2003.
- Naviglio, D.; Pizzolongo, F.; Romano, R.; Ferrara, L.; Naviglio, B.; Santini, A. An innovative solid-liquid extraction technology: use of the Naviglio extractor for the production of lemon liquor. *African Journal of Food Science*, v.1, p. 42-50, 2007.
- Naviglio, D.; Ferrara, L. *Tecniche estrattive solido-liquido. Teoria e pratica*. Aracne: Roma, 2008.
- Naviglio, D.; Caruso, T.; Iannece, P.; Aragòn, A.; Santini, A. Characterization of high purity lycopene from tomato wastes using a new pressurized extraction approach. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 56, p. 6227-6231, 2008.
- Naviglio, D.; Albarella, S.; La Rocca, G.; Le Grottaglie, L.; Musella, T.; Santini, A.; Boccia, C.; Giannattasio, F. Processo rapido e innovativo di idratazione e aromatizzazione dei legumi secchi. *Industrie Alimentari*, v. 48, p. 19-35, 2009.
- Nyiredy, S. Solid-liquid extraction strategy on the basis of solvent characterization. *Chromatographia Supplement*, v. 51, p. 289-296, 2000.
- Okubara, P.A.; Li, C.Q.; Schroeder, K.L.; Schumacher, R.T.; Lawrence, N.P. Improved extraction of rhizoctonia and pythiu DNA from wheat roots and soil samples using pressure cycling technology. *Canadian Journal of Plant Pathology*, v.29, p. 304–310, 2007.
- Parshikova, V.I.; Krasnoyarskii, G.; Torgovo-Ekon Inst. Krasnoyarsk, Russia. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Pishchevaya Tekhnologiya*, Formation of quality of citrus essential oils obtained by steam distillation. (2-3): 33-36. Publisher: Kubanskii Gosudarstvennyi Tekhnologicheskii Universitet, 2006.
- PBI-Pressure BioSciences Inc. Pressure cycling technology sample preparation system (PCT SPS). Product Specification Sheet, v. 3, p. 012407, 2007.
- Perry, R.H.; Chilton, C.H. *Manual de Engenharia Química, Seção 13*. Ed. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1980.
- Picó, Y. Ultrasound-assisted extraction for food and environmental samples. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 43, p. 84-99, 2013.

- Pin, K.Y.; Chuah, A.L.; Rashih, A.A.; Rasadah, M.A.; Law, C.L.; Choong, T.S.Y. Solid-liquid extraction of betel leaves (*Piper betle* L.). *Journal of Food Process Engineering*, v. 34, p. 549-565, 2011.
- Price, W.E.; Spitzer, J.C. The temperature dependence of the rate of extraction of soluble constituents of black tea. *Food Chemistry*, v.46, p. 133-136, 1993.
- Qu, W.; Pan, Z.; Ma, H. Extraction modeling and activities of antioxidants from pomegranate marc. *Journal of Food Engineering*, v. 99, p. 16-23, 2010.
- Rabesiaka, L.R.; Havet, J.L.; Porte, C.; Fauduet, H. Solid-liquid extraction of protopine from *Fumaria officinalis* L.- kinetic modeling of influential parameters. *Industrial Crops and Products*, v. 29, p. 516-523, 2009.
- Ramvalho, 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, p. 188-193, 2010.
- Roberts, M., Reiss, M., Monger, G. *Advanced Biology*. Nelson, Surrey, 2000.
- Rompp, H.; Seger, C.; Kaiser, C.S.; Haslinger, E.; Schmidt, P.C. Enrichment of hyperforin from St. John's wort (*Hypericum perforatum*) by pilot scale supercritical carbon dioxide extraction. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, v.21, p. 443-451, 2004.
- Santos, T.B. Estudo cinético da oxidação enzimática do ácido 5-ocafeoilquínico por polifenoloxidasas. Dissertação. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, Brasil, 2009.
- Santoyo, S.; Lloría, R.; Jaime, L.; Ibañez, E.; Señoráns, F.J.; Reglero, G. Supercritical fluid extraction of antioxidant and antimicrobial compounds from *Laurus nobilis* L. Chemical and functional characterization. *European Food Research and Technology*, v. 222, p. 565-571, 2006.
- Shirsath, S.R.; Sonawane, S.H.; Gogate, P.R. Intensification of extraction of natural products using ultrasonic irradiation – A review of current status. *Chemical Engineering and Processing*, v. 53, p. 10-23, 2012.
- Silveira, F.A.O. *Anatomia Vegetal*. 2004 Disponível em <www.joinville.udesc.br/sbs/professores/.../Anatomia_Fernando.pdf>. Acessado em 27/06/2012.

- Sissom, L.E., Pitts, D.R. Elements of Transport Phenomena. McGraw-Hill, New York, 1972.
- Spiro, M.; Jago, D.S. Kinetics and equilibria of tea infusion. Part 3. Rotating disc experiments interpreted by a steady-state model. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1, v. 78, p. 295-305, 1982.
- Spiro, M.; Page, C.M. The kinetics of mechanism of caffeine infusion from coffee: Hydrodynamic aspects. Journal of Science of Food Agriculture, v. 35, p. 925-930, 1984.
- Spiro, M.; Selwood, R.M. The kinetics mechanism of caffeine infusion from coffee: The effect of particle size. Journal of Science of Food Agriculture, v. 35, p. 915-924, 1984.
- Stanisavljević, I.T.; Lazić, M.L.; Veliković, V.B. Ultrasonic extraction of oil from tobacco (*Nicotiana tabacum* L.) seeds. Ultrasonics Sonochemistry, v. 14, p. 646-652, 2007.
- Stapley, A.G.F. Modelling the kinetics of tea and coffee infusion. Journal of the Science Food and Agriculture, v. 82, p. 1661-1671, 2002.
- Szabo, Z., Guttman, A., Karger, B.L. Rapid release of n-linked glycans from glycoproteins by pressure-cycling technology. Analytical Chemistry, v. 82, p. 2588–2593, 2010.
- Temple, S.J., van Boxtel, A.J.B. Control of fluid bed tea dryers: controller design and tuning. Computers and Electronics in Agriculture, v. 26, p. 159–170, 2000.
- Vagi, E.; Simandi, B.; Daood, H. G.; Deak, A.; Sawinsky, J. Recovery of pigments from *Origanum majorana* L. by extraction with supercritical carbon dioxide. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 50, p. 2297-2301, 2002.
- Valduga, E. Caracterização Química e anatômica da folha de Erva-Mate *Ilex paraguariensis* Saint Hillaire e de Algumas Espécies Utilizadas na Adulteração do Mate. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Química). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, Brasil, 1995.
- Valduga, A.T.; Battestin, V.; Krüger, R.L.; Benincá, C.; Finzer, J.R.D. Techniques and solid–liquid equilibrium in the mate processing. Science & Engineering Journal, v. 10, p. 69–78, 2001.

- Vasapollo, G.; Longo, L.; Restio, L.; Ciurlia, L. Innovative supercritical CO₂ extraction of Lycopene from tomato in the presence of vegetable oil as co-solvent. *Journal of Supercritical Fluids*, v.29, p. 87-96, 2004.
- Veličković, D.T.; Milenović, D.M.; Ristić, M.S.; Veljković, V.B. Kinetics of ultrasound extraction of extractive substances from garden (*Salvia officinalis* L.) and glutinous (*Salvia glutinosa* L.) sage. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 13, p. 150-156, 2006.
- Welty, J.R.; Wicks, C.E.; Wilson, R. *Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer*. John Wiley & Sons, Singapore, 1984.
- Witzmann, F.; Ringham, H.; Smejkal, G.; Behnke, J. Application of pressure cycling technology in proteomics: increased yield of high molecular weight proteins in mouse liver lysates. Poster Presentation at ABRF 2006, Long Beach, CA, 2006.
- Woolley, J.T. Maintenance of air in intercellular spaces of plants. *Plant Physiology*, v. 72, p. 989–991, 1983.
- Yang, L.; Cao, Y.L.; Jiang, J.G.; Lin, Q.S.; Chen, J.; Zhu, L. Response surface optimization of ultrasound-assisted flavonoids extraction from the flower of *Citrus aurantium* L. var. *amara* Engl. *Journal of Separation Science*, v. 33, p. 1349-1355, 2010.
- Ying, Z.; Han, X.; Li, J. Ultrasound-assisted extraction of polysaccharides from mulberry leaves. *Food Chemistry*, v. 127, p. 1273-1279, 2011.
- Yinhai, L.; Zhengmei, C.; Xinhua, N. Extraction of organochlorine pesticides in sediments using Soxhlet, ultrasonic and accelerated solvent extraction techniques. *Journal of Ocean University of China*, v. 4, n. 2, p. 173-176, 2005.
- Yu, Y.; Chen, B.; Chen, Y.; Xie, M.; Duan, H.; Li, Y.; Duan, G. Nitrogen-protected microwave-assisted extraction of ascorbic acid from fruit and vegetables. *Journal of Separation Science*, v. 32, p. 4227-4233, 2009.
- Zanoelo, E.F.; Di Celso, G.M.; Kaskantzis, G. Drying kinetics of mate leaves in a packed bed dryer. *Biosystems Engineering*. v. 96, p. 487-494, 2007.
- 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, p. 458–468, 2008.
- Zhang, H.; Bai, X.L. Optimization of extraction conditions for phytic acid from rice brand using response surface methodology and its antioxidant effects. *Journal of Food Science and Technology*. Published online, 2011.

- Zhang, H.Q.; Barbosa-Cánovas, G.V.; Balasubramaniam, V.M.; Dunne, C.P.; Farkas, D.F.; Yuan, J.T.C. *Nonthermal Processing Technologies for Food*. Willey-Blackwell Publishing, Chicago, 2011.
- Zhang, Z.; Lv, G.; Pan, H.; Fan, L. Optimisation of the microwave-assisted extraction process for six phenolic compounds in *Agaricus blazei murril*. *International Journal of Food Science and Technology*, v. 47, p. 24-31, 2012.
- Zill, D.G.; Cullen, M.R. *Differential Equations with Boundary-Value Problems*. PWS Publishing Company, New York, NY, 1989.
- Zill, D.G.; Cullen, M.R. *Equações Diferenciais*. Vol. 2, Makron Books, São Paulo, SP, 2001.