

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - UNIOESTE  
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU” EM  
ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL DE MESTRADO**

**ESTUDO DA SECAGEM DE ERVA-MATE (*Ilex paraguariensis*)**

**DANIEL PILATTI**

**TOLEDO – PR - BRASIL**

**Fevereiro de 2013**

**DANIEL PILATTI**

**ESTUDO DA SECAGEM DE ERVA-MATE (*Ilex paraguariensis*)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em **Desenvolvimento de Processos.**

Orientador: Prof. Dr. Fernando Palú

Co-orientador Prof. Dr. Edson A. da Silva

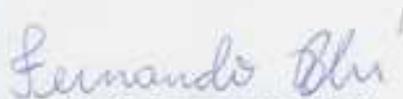
**TOLEDO – PR – BRASIL**

**Fevereiro de 2013**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ  
CENTRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da dissertação de Mestrado apresentada por Daniel Pilatti Pereira a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 23 de fevereiro de 2013

COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. Fernando Palú

Orientador



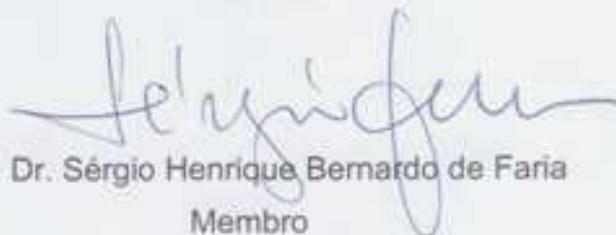
Prof. Dr. Edson Antonio da Silva

Coorientador



Prof. Dr. Carlos Eduardo Borba

Membro



Prof. Dr. Sérgio Henrique Bernardo de Faria

Membro

"O futuro pertence àqueles que acreditam na beleza de seus sonhos."

Eleanor Roosevelt

*Dedico este trabalho a minha avó  
Honorina (em memória), por acreditar e  
viabilizar minha formação acadêmica.*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, pela saúde e coragem para enfrentar as adversidades e vencer mais uma etapa em minha vida.

A minha esposa Fabiana Pilatti, pela dedicação para que este sonho se realizasse e principalmente pela compreensão e paciência nos momentos de ausência nesta longa caminhada.

Ao meu filho Enzo Pilatti, nascido durante a realização deste trabalho, pela felicidade e energia que trouxe, renovando as afirmações para a conclusão do trabalho.

Aos meus pais, Décio e Ieda e minha irmã, Katriane, pela solidariedade e incentivo nos bons e maus momentos.

A minha família, avós, tios, tias, cunhado, sogro e sogra pelo apoio e amizade.

Ao Professor Dr. Fernando Palú, pela amizade e orientação na pesquisa, apoio irrestrito em todos os momentos desta caminhada, fatores que tornaram possíveis a realização deste trabalho.

Ao Professor Dr. Edson Antonio da Silva, pela amizade, orientação, paciência e ensinamentos repassados desde a graduação, essenciais para a conclusão deste trabalho.

Aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia Química da UNIOESTE – Campus Toledo, pela grande contribuição para a minha formação científica.

Aos colegas do curso, pelo apoio prestado nos momentos difíceis.

Ao amigo Dr. Jorge Tamagi, pelo apoio, motivação e auxílio em todos os momentos desta jornada.

A Indústria Mate Laranjeiras Ltda, pelo fornecimento das amostras de erva-mate e disponibilização do laboratório para realização dos experimentos.

Ao Programa de Pós Graduação de Engenharia Química da Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE pela oportunidade disponibilizada a mim e a todos aqueles que desejam crescer na busca do conhecimento científico.

A White Martins, através de Ricardo Guimarães e Heitor Lessa, pela compreensão e apoio depositados. Aos demais amigos da empresa, sempre acreditando na realização do trabalho.

A todos os que de modo direto e indireto, contribuíram para a conclusão desta dissertação.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>viii</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>x</b>
<b>NOMENCLATURA</b> .....	<b>xi</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>xii</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>xiii</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1 Objetivos .....	4
1.1.1 Objetivo geral .....	4
1.1.2 Objetivos específicos.....	4
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>5</b>
2.1 Erva-mate ( <i>Ilex paraguariensis</i> ).....	5
2.1.1 Descrição botânica .....	7
2.1.2 Caracterização química.....	8
2.1.3 Propriedades terapêuticas da erva-mate.....	8
2.1.4 Descrição do processo produtivo .....	9
2.2 Secagem .....	12
2.2.1 Curvas de secagem.....	13
2.2.2 Período inicial de secagem .....	13
2.2.3 Período de taxa constante.....	13
2.2.4 Primeiro período de taxa decrescente.....	15
2.2.5 Segundo período de taxa decrescente.....	16
2.2.6 Descrição matemática do processo de secagem .....	17
2.3 Isotermas de sorção .....	25
2.3.1 Determinação das isotermas.....	28
2.3.2 O método estático .....	30
2.3.3 O método dinâmico .....	30
2.4 Os modelos de isotermas de sorção .....	31
2.5 Calor Isostérico.....	38

2.6	Estudos do processo de secagem de Erva-Mate .....	39
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>42</b>
3.1	Caracterização das amostras .....	42
3.1.1	Espessura .....	42
3.1.2	Gramatura .....	42
3.1.3	Granulometria.....	43
3.2	Determinação de massa seca .....	43
3.3	Determinação da cinética de secagem.....	43
3.4	Determinações das isotermas de equilíbrio.....	46
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>49</b>
4.1	Determinação da massa seca .....	49
4.2	Isotermas de sorção estáticas .....	50
4.2.1	Ajuste dos modelos de isotermas.....	51
4.3	Cinética de secagem .....	54
4.3.1	Ajuste dos modelos de cinética de secagem.....	55
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>60</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>61</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	Processo de fabricação de erva-mate cancheada. ....	11
<b>Figura 2</b>	Umidade de equilíbrio típica de alguns materiais a, aproximadamente, 25 °C.....	25
<b>Figura 3</b>	Isoterma de adsorção e dessorção típica de alimentos. ....	27
<b>Figura 4</b>	Vista lateral do secador utilizado nos experimentos. ....	44
<b>Figura 5</b>	Representação do plano fatorial utilizado com a presença de ponto central. ....	45
<b>Figura 6</b>	Conjunto de recipientes utilizados para os experimentos de equilíbrio.....	46
<b>Figura 7</b>	Isoterma de equilíbrio de sorção de água. ....	50
<b>Figura 8</b>	Isoterma de sorção de água na temperatura de 30°C ajustada pelo modelo de Halsey modificado. ....	52
<b>Figura 9</b>	Isoterma de sorção de água na temperatura de 45°C ajustada pelo modelo de Halsey modificado. ....	53
<b>Figura 10</b>	Isoterma de sorção de água na temperatura de 60°C ajustada pelo modelo de Halsey modificado. ....	53
<b>Figura 11</b>	Curva de secagem para erva-mate <i>in natura</i> . ....	55
<b>Figura 12</b>	Curva de secagem de erva-mate na temperatura de 55°C e velocidade de ar de 1,0m/s ajustadas pelo modelo NEWTON MODIFICADO com três parâmetros ajustados (A, B e n). ....	57
<b>Figura 13</b>	Curva de secagem de erva-mate na temperatura de 55°C e velocidade de ar de 2,0m/s ajustadas pelo NEWTON MODIFICADO com três parâmetros ajustados (A, B e n). ....	58
<b>Figura 14</b>	Curva de secagem de erva-mate na temperatura de 65°C e velocidade de ar de 1,5m/s ajustadas pelo modelo NEWTON MODIFICADO com dois parâmetros ajustados (B e n). ....	58
<b>Figura 15</b>	Curva de secagem de erva-mate na temperatura de 75°C e velocidade de ar de 1,0m/s ajustadas pelo modelo NEWTON MODIFICADO com dois parâmetros ajustado (B e n). ....	59

**Figura 16** Curva de secagem de erva-mate na temperatura de 75°C e velocidade de ar de 2,0m/s ajustadas pelo modelo NEWTON MODIFICADO com dois parâmetros ajustado (B e n).....59

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b>	Taxonomia da erva-mate .....	8
<b>Tabela 2</b>	Modelos semiempíricos de secagem .....	22
<b>Tabela 3</b>	Modelos analisados para a cinética de secagem.....	45
<b>Tabela 4</b>	Valores de umidade relativa para as concentrações de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> em função das temperaturas.....	47
<b>Tabela 5</b>	Modelos de analisados para isotermas de sorção. ....	47
<b>Tabela 6</b>	Massa inicial e final de erva-mate <i>in natura</i> .....	49
<b>Tabela 7</b>	Parâmetros ajustados dos modelos de equilíbrio para erva-mate <i>in natura</i> .....	51
<b>Tabela 8</b>	Parâmetros ajustados dos modelos de secagem para erva-mate <i>in natura</i> .....	56

## NOMENCLATURA

A e B	Coeficientes do modelo, [-] (Eq. 29)
$a_w$	Atividade de água, [-]
B, C e D	Constantes das isotermas, [-]
$C_0$	Constante do modelo [-].
$D_{ef}$	Coeficiente de difusão efetivo da água no alimento, [ $L^2/T$ ]
$F_0$	Número de Fourier $D_0 t/a^2$ , [-]
K	Constante de secagem, [ $L/T$ ]
$k_1$ e $k_2$	Constantes das isotermas, [-]
L	Espessura da amostra, [L]
$L_0$	Espessura inicial da amostra, [L]
$m_{água}$	Massa inicial de água contida na amostra, [M]
$m_{amostra\ seca}$	Massa final da amostra, [M]
$m_{amostra+amostra}$	Massa inicial total da amostra, [M]
R	Constante universal dos gases [ $kJ.kmol^{-1}.K^{-1}$ ]
$R^2$	Coeficiente de correlação da equação ajustada, [-]
T	Temperatura, [Kelvin]
t	Tempo de secagem, [t]
UR	Umidade relativa, [%]
X	Umidade da amostra, [-]
$X_{\%b.s.}$	Teor de umidade em base seca, [-]
$X_{\%b.u.}$	Teor de umidade em base úmida, [-]
$X_0$	Umidade inicial, [-]
$X_e$	Umidade de equilíbrio, [-]
$X_m$	Umidade de monocamada, [-]
$\bar{X}$	Umidade média, [-]
z	Variável espacial na direção do processo difusivo, [L]

# **ESTUDO DA SECAGEM DE ERVA-MATE (*Ilex paraguariensis*)**

**AUTOR: DANIEL PILATTI PEREIRA**

**ORIENTADOR: PROF. DR. FERNANDO PALÚ**

**COORIENTADOR: PROF. DR. EDSON ANTONIO DA SILVA**

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual do Oeste do Paraná; Rua da Faculdade, 645; CEP: 85903-000 - Toledo - PR, Brasil, defendida em 23 de Fevereiro de 2013. 71 p.

## **RESUMO**

O cultivo e a industrialização da erva-mate (*Ilex paraguariensis*) têm um importante papel na economia do Paraná, uma vez que na maioria dos casos a planta é cultivada em sistema de agricultura familiar, gerando milhares de empregos. A secagem é uma das principais etapas do beneficiamento da erva-mate. Conhecer suas variáveis trará grandes benefícios, tanto para as empresas processadoras quanto para o desenvolvimento de equipamentos. A principal motivação para o desenvolvimento deste trabalho, além do interesse direto da indústria, foi a inexistência na literatura de estudos específicos relacionados à secagem de erva-mate, das espécies cultivadas no Brasil. Este trabalho visa obter e modelar dados experimentais das isotermas e da cinética de secagem da erva-mate. As isotermas de equilíbrio foram obtidas pelo método estático, utilizando solução saturada de ácido sulfúrico, obtidas em temperaturas de 30°C, 45°C e 60°C e umidades relativas na faixa entre 4,5 e 83%. Para secagem convectiva, foi utilizado um secador de leito fixo em escala laboratorial, em diferentes condições operacionais de temperatura: 55°C, 65°C e 75 °C, com vazões de ar de 1,00 m/s, 1,50 m/s e 2,00 m/s. Todos os resultados experimentais foram avaliados com a utilização do *software* Maple, aplicado às equações empíricas da literatura, o qual possibilitou a definição do melhor modelo, apresentando os melhores coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e o menor desvio médio. Concluiu-se que as isotermas de sorção da água da erva-mate *in natura* para as três temperaturas analisadas foram melhor ajustadas pelo modelo matemático Halsey modificado. A curva de cinética de secagem para a temperatura de 55°C foi melhor ajustada pelo modelo de Newton modificado com três parâmetros ajustados. Para as temperaturas de 65°C e 75°C, o modelo de Newton modificado com dois parâmetros ajustados apresentou melhor resultado. Os resultados obtidos neste trabalho são úteis no desenvolvimento de projetos de secadores industriais, visando maior economia e qualidade aprimorada.

## **A STUDY OF YERBA MATE (*Ilex paraguariensis*) DRYING**

**AUTHOR: DANIEL PILATTI PEREIRA**

**SUPERVISOR: PROF. DR. FERNANDO PALÚ**

**CO-SUPERVISOR: PROF. DR. EDSON ANTONIO DA SILVA**

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; Western Paraná State University; Rua da Faculdade, 645; CEP: 85903-000 - Toledo - PR, Brazil, presented on February, 23<sup>th</sup> 2013. 71 p.

### **ABSTRACT**

The cultivation and industrialization of yerba mate (*Ilex paraguariensis*) have an important role in the economy of Paraná, since in most cases the plant is grown on family farming system, therefore producing thousands of jobs. Drying is one of the main processing stages of yerba mate and getting to know its variables will bring great benefits for both the processing companies and for the development of their equipment. Thus, the main motivation for developing this work, besides the direct interest on the part of the industry, was the absence of specific studies related to the drying of the species of mate grown in Brazil. This paper aims to obtain data modeling and experimental isotherms and drying kinetics of yerba mate. The equilibrium isotherms were obtained by the static method using saturated solution of sulfuric acid obtained at temperatures of 30°C, 45°C and 60°C and relative humidities in the range between 4.5 and 83%. Convective drying was performed using a fixed bed dryer for laboratory scale under different conditions of temperature: 55°C, 65°C and 75°C with air flow of 1.0 m/s, 1.5 m/s and 2.0 m/s. All experimental results were evaluated by using Maple software applied to the empirical equation that allowed the definition of the best model, which presented the highest coefficient determination ( $R^2$ ) and the lowest average deviation. It was concluded that the sorption isotherms of water mate in nature for the three temperatures analyzed were best fitted by the mathematical modified Halsey model. The kinetic curve for the drying temperature was 55°C better adjusted by the modified Newton model with three parameters adjusted. For temperatures of 65°C and 75°C, the modified Newton model with two adjusted parameters showed the best result. The results of this study are useful in the development of projects of industrial dryers, seeking greater savings and improved quality.

## 1 INTRODUÇÃO

A erva-mate é a matéria-prima principalmente para uma bebida conhecida como chimarrão ou mate, estimulante e largamente consumida no Brasil e nos países do Cone Sul como Argentina, Chile, Paraguai e Uruguai (WASZCYNKYJ, 2000).

Preparado com as folhas da erva-mate, o mate já era conhecido e utilizado pelos indígenas antes da chegada dos portugueses ao Brasil. Após assimilarem o seu uso, os colonizadores passaram a explorar economicamente os ervais nativos e com o tempo os ervais cultivados. Montou-se uma forte cadeia empresarial, envolvendo a produção da erva-mate, seu beneficiamento, transporte e comercialização. O seu beneficiamento era feito em engenhos, sendo que a sua mecanização e a modernização do processo produtivo representaram o princípio da atividade industrial no Estado do Paraná, no século XIX.

Atualmente, o Brasil é o segundo maior produtor mundial de erva-mate, só perdendo para a Argentina, sendo o estado do Paraná o maior produtor. Em 2009, somente a indústria do Paraná produziu 290 mil toneladas de erva-mate. (PARANÁ, 2009).

Tradicionalmente, a erva-mate (*Ilex paraguariensis*) compõe um dos sistemas agroflorestais mais antigos e característicos da região Sul do Brasil, assumindo importância ambiental e socioeconômica significativa. Por um longo período, foi um dos primeiros produtos das exportações brasileiras (PENTEADO *et al.*, 2000). A partir da década de 1960, com a implantação de novas áreas de cultivo, muitos ervais nativos desapareceram. A escassez de matéria-prima para a produção de chimarrão e chás fez com que a erva-mate passasse a ser cultivada em monocultura, alterando severamente as características do seu ecossistema original (ALVES *et al.*, 2000).

A erva-mate produz uma bebida estimulante com várias propriedades benéficas para a saúde, principalmente as substâncias antioxidantes. As recentes

descobertas sobre os mecanismos de oxidação que ocorrem nas células, responsáveis por uma série de condições patológicas, como aterosclerose, câncer e diabetes estimularam o aparecimento de grande número de pesquisas sobre a ação de substâncias antioxidantes, presentes naturalmente em alguns alimentos, entre eles a erva-mate, as quais seriam capazes de agir como protetoras dos organismos vivos, frente ao processo de oxidação

O consumo brasileiro de erva-mate tem potencial, seja como chimarrão, chás ou outros derivados, fundamentando-se basicamente na tradição, como no caso do chimarrão. Mais de 80% do consumo é feito na forma de chimarrão. A Região Sul é a que mais utiliza o chimarrão. Os estados do Paraná e Rio Grande do Sul são consumidores tradicionais desta bebida.

Por estar entre as bebidas mais populares e consumidas na América do Sul, a erva-mate tem sido extensivamente estudada, principalmente em relação aos seus princípios ativos, germinação de sementes e os benefícios para a saúde humana, demonstrando um crescente interesse sobre as suas propriedades. Porém, muito pouco se tem estudado a respeito do processo de industrialização da erva-mate.

Em virtude da grande competitividade entre as indústrias de mate, principalmente por se limitarem à produção da erva para o chimarrão, o conhecimento da influência do processo industrial no produto final ganha novo impulso, uma vez que fornece um instrumento adicional para melhorar as normas de qualidade, e pelo controle sobre especificações desejadas, como gosto, cor e aroma.

Por isso, são necessários estudos científicos, objetivando o desenvolvimento tecnológico do processo produtivo, principalmente da secagem da erva-mate.

Atualmente, as diversas formas de consumo fazem da erva-mate um produto de grande interesse comercial. Não só o consumo da bebida, através do chimarrão, mas em chás e bebidas com aromas diversos. Seus extratos de saponinas e flavonóides têm grande aplicação na indústria química e farmacêutica; a clorofila e óleos essenciais na indústria de alimentos (MAZUCHOWSKI, 1997).

A secagem é uma etapa importante no beneficiamento, visto que interfere diretamente na qualidade do produto, tanto na coloração, como na composição química e, conseqüentemente, no seu sabor.

O conhecimento das propriedades do material a ser seco é a primeira exigência para dimensionamento de um secador.

Para o projeto apropriado de um secador são necessários o conhecimento do comportamento dos secadores e sua adequação nos processos, além do conhecimento das características do produto a ser seco. Portanto, a simulação e posterior otimização de projetos de secadores são ferramentas essenciais para adequar estes equipamentos às demandas atuais do mercado. Para que a seleção, o dimensionamento, a simulação e a otimização do projeto de secadores sejam estruturados, é necessário o conhecimento dos modelos, restrições e variáveis de controle envolvidas no projeto.

Neste momento, é extremamente necessário o conhecimento das isotermas de secagem do material em estudo, o calor isostérico e dados da transferência de massa que ocorre durante a secagem.

A simulação, em que ocorre a representação do fenômeno físico, com base num modelo matemático do comportamento e otimização do processo, é o fechamento do projeto do equipamento. O projeto permite, finalmente, a avaliação da eficiência, dos custos e da viabilidade da instalação.

## **1.1 Objetivos**

### **1.1.1 Objetivo geral**

Obter dados experimentais da cinética de secagem num secador de leito fixo e de equilíbrio do processo de secagem da erva-mate (*Ilex paraguariensis*), bem como a modelagem matemática.

### **1.1.2 Objetivos específicos**

- Obtenção e modelagem das isotermas de sorção da água na erva-mate pelo método estático;
- Avaliar os efeitos temperatura e da velocidade do ar na secagem da erva-mate em leito fixo;
- Modelagem matemática da cinética de secagem do secador de leito fixo.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 Erva-mate (*Ilex paraguariensis*)

De acordo com COSTA (1995), o perfume que pode ser considerado como característico do Paraná Tradicional é o aroma exalado pela erva-mate. Seria muito difícil considerar como exagero a afirmação de que o ciclo representado pela erva-mate na História do Paraná revestiu-se de uma importância bastante elevada.

A erva-mate é uma árvore nativa das florestas paranaenses. Suas folhas são consumidas pelos indígenas paranaenses e do Sul, em forma de uma bebida conhecida como chimarrão, desde um período bem anterior à chegada dos brancos europeus. Conforme GOMES (1953), os índios a chamavam de *caa*, e os espanhóis já a conheciam quando fundaram as cidades guairenses de Ciudad Real Del Guairá e Vila Rica do Espírito Santo, ambas em território atualmente paranaense. De acordo com Costa (1995, p.3),

O uso do mate é conhecido desde as chegadas dos colonizadores no Brasil e no Paraguai. As primeiras notícias concretas datam de 1541. Os documentos falam de uma bebida usada pelos nativos na região do Guairá, como verdadeiro vício. [...] o hábito se generalizou desde o Peru ao Rio da Prata.

A região do alto Paraná foi a primeira a produzir e negociar a erva-mate, em especial devido à facilidade do transporte pelos rios Paraná, Paraguai e Prata. Devido à instabilidade política nessa região produtora, os consumidores começaram a se voltar para o atual Estado do Paraná e Santa Catarina. Os ervais nativos dessas regiões passaram a suprir às necessidades de consumo que existiam na Argentina, Uruguai e Chile, sendo que a extração já ocorria no Paraná desde o século XVIII, quando o governo português demonstrou seu interesse por essa atividade econômica.

No decorrer do último século, muitas transformações ocorreram em torno do mercado da erva-mate. Em 1910, com a decisão da questão dos limites de Missões, o presidente dos Estados Unidos julgou o caso em favor da Argentina e o Brasil perdeu uma grande área de ervais, a única até hoje daquele país, que se constituiu no maior produtor e exportador mundial de erva-mate (ANUÁRIO BRASILEIRO DA ERVA-MATE, 1999). Em 1966, o Brasil teve suas exportações de erva-mate completamente sustadas para o mercado argentino, perante alegações de que este era autosuficiente e produzia o necessário para consumo interno e exportação, inclusive para os mercados do Uruguai e Chile que, até então, compravam do Brasil (LINHARES, 1969).

A atividade ervateira sempre teve grande importância para a região Sul do Brasil e, em particular, para o Estado do Paraná. Os méritos da erva-mate se devem ao seu papel na história paranaense e no desenvolvimento socioeconômico do Estado (Rucker *et al.*, 2002).

O Paraná sempre se destacou pela grande produção de erva-mate, colhida por milhares de trabalhadores em ervais nativos ou em áreas de ervais plantados. A venda da erva colhida sempre representou uma fonte de recursos para a subsistência de muitas famílias no meio rural. (Rucker *et al.*, 2002).

O setor ervateiro brasileiro é representado por 180.000 propriedades rurais, aliado a manutenção de 710.000 empregos diretos e indiretos. A área ocupada pelos ervais paranaenses abrange aproximadamente 283.000 hectares (representam cerca de 35% da área ocupada pelos ervais brasileiros), dos quais cerca de 60% são denominados ervais nativos ou ervais sombreados por outras espécies arbóreas. Além disso, cerca de 51 mil propriedades rurais atuam com erva-mate, ao nível de 176 municípios paranaenses (MAZUCHOWSKI, 2004).

O setor agro-industrial paranaense compreende 209 empresas, concentradas em 65 municípios, havendo acentuado predomínio das indústrias de pequeno porte, aproximadamente 83% do total. O setor gera de cerca de 212.000 empregos. (EMATER - Paraná, 2000).

A produção de erva-mate no Paraná em 2011 obteve um aumento de 3,95% em relação ao ano de 2010, alcançando 308,31 mil toneladas. Seu valor bruto da produção (VBP) em 2010 representou 4%, ou R\$ 127,5 milhões, uma

considerável contribuição aos municípios que a produzem. (SEAB – Paraná, 2012).

### **2.1.1 Descrição botânica**

Em 1822, o naturalista francês August de Saint Hilaire coletou nas proximidades de Curitiba e classificou botanicamente a erva-mate como *Ilex paraguariensis*, pertencente à família *Aquifoliaceae*. A família *Aquifoliaceae* é representada por, aproximadamente, 660 espécies, sendo a maioria do gênero *Ilex*. No Brasil, ocorrem cerca de 60 espécies. Sua árvore possui caule de cor acinzentada, geralmente com 20 a 25 cm de diâmetro, podendo atingir 50 cm. Conforme o local de cultivo e a idade, a erva-mate pode chegar aos 15 metros de altura, mas quando recebe poda não passa dos 7 metros (ANDRADE, 1999).

A parte que realmente interessa são as folhas, estas estão distribuídas de forma alternada, são subcoriáceas até coriáceas, estreitas na base e ligeiramente obtusas no vértice. Suas bordas possuem pequenos dentes, visíveis da metade do limbo para a extremidade. O pecíolo é relativamente curto, medindo, aproximadamente, 15 milímetros e se mostra um tanto retorcido. A folha inteira mede, geralmente, de oito a dez centímetros de comprimento por quatro a cinco de largura. Em áreas de mata nativa, onde há menor intensidade de luz, as folhas podem chegar a uma dimensão bem superior, cerca de 23 cm de comprimento com 8 a 10 cm de largura.

A erva-mate é uma planta dióica, havendo indivíduos masculinos (androesporângiados) e femininos (ginosporângiados), por aborto de um ou outro esporângio (estames ou pistilos), de forma que só uma observação cuidadosa permite verificar se a planta é uma feminina ou masculina. Suas flores são pequenas e dispostas na axila das folhas superiores. O fruto é classificado como drupa ou baga-drupa, sua coloração muda, variando de verde, branco, vermelho e, finalmente, preto, quando completamente maduro, nesta fase atrai pássaros, que irão favorecer a disseminação da planta. O fruto maduro compõe-se de quatro sementes pequenas, que apresentam o tegumento áspero e duro, o que causa dificuldades para sua germinação. A erva-mate floresce entre os meses de

setembro e dezembro e sua frutificação ocorre nos meses de janeiro a março (ANDRADE, 1999).

O sistema de taxonomia da erva-mate foi apresentado em 1964, sendo denominado de sistema de Engler. Na Tabela 1, apresenta-se esta classificação.

**Tabela 1** Taxonomia da erva-mate

Sistema de ENGLER (1964)	
Divisão:	Angiospermas
Classe:	Dicotiledôneas
Ordem:	Celastrales
Família:	Aquifoliaceae
Gênero:	<i>Ilex</i> L.
Espécie:	<i>Ilex paraguariensis</i> St. Hil.

**Fonte:** Andrade (1999).

### 2.1.2 Caracterização química

As investigações químicas relativas à erva-mate tiveram início em 1836, constatando-se a presença de diversas substâncias resinosas, matéria corante amarela, ácido tânico etc. A identificação do principal alcalóide, a cafeína, ocorreu em 1843. Em 1848 foi descoberto o ácido do mate, o ácido café-tânico, já conhecido das sementes do café (ANDRADE, 1999).

A cafeína, teofilina e teobromina são três alcaloides, estreitamente relacionados, encontrados na erva-mate e são os compostos mais interessantes sob o ponto de vista terapêutico (ANDRADE, 1999).

### 2.1.3 Propriedades terapêuticas da erva-mate

Segundo a literatura, o mate é uma bebida estimulante, elimina a fadiga, estimula a atividade física e mental, atuando benéficamente. A cafeína exerce efeito sobre o sistema nervoso central, estimulando o vigor mental. Com vitaminas do complexo B, o mate participa do aproveitamento do açúcar nos músculos, nervos e atividade cerebral do homem; vitaminas C e E agem como defesa

orgânica e como benefício sobre os tecidos do organismo; sais minerais, juntamente com a cafeína, ajudam o trabalho cardíaco e a circulação do sangue, diminuindo a tensão arterial, pois a cafeína atua como vasodilatador. Em tais situações também pode ser suprida a sensação de fome.

O mate favorece a diurese, sendo de grande utilidade nas moléstias de bexiga, atua também sobre o tubo digestivo ativando os movimentos peristálticos, facilita a digestão, suaviza os embaraços gástricos, favorecendo a evacuação e a mictação.

A ação estimulante do mate é mais prolongada que a do café não deixando, porém, efeitos colaterais ou residuais como irritabilidade e insônia. Pesquisas do Instituto Pasteur de Paris atribuem também ao mate um papel importantíssimo no processo de regeneração celular (ANDRADE, 1999).

A erva-mate possui substâncias antioxidantes, os polifenóis. Essas substâncias são poderosas no combate à ação dos radicais livres que causam o envelhecimento precoce das células. Outra importante função é no combate à aterosclerose, onde estudos estão comprovando uma redução de 50% na incidência depois da utilização do chimarrão. Consumindo produtos que aumentam a capacidade antioxidante no organismo, os indivíduos estão mais protegidos contra várias doenças.

#### **2.1.4 Descrição do processo produtivo**

A matéria-prima é trazida pelo agricultor já previamente selecionada e classificada apenas em relação ao meio de cultivo (sombreado ou a pleno sol), o que é feito ainda no campo, após a poda. O produto da poda é agrupado em forma de bolas, envoltas em um tecido de algodão ou ráfia, chamado poncho, em que são feitas as amarrações e, posteriormente, transportadas até a indústria. A matéria-prima permanece na área de armazenamento até o seu processamento.

São observadas as condições de classificação previamente estabelecidas em campo e realizada uma seleção manual do produto, visando retirar a matéria-prima de qualidade inferior àquela exigida pela empresa, porém não são

realizadas análises físico-químicas. Em seguida, o processo continua realizando-se o sapeco.

O sapeco é a nomenclatura utilizada na indústria ervateira para o processo de branqueamento. É realizado em um equipamento mecânico, que consiste de um cilindro metálico giratório, através do qual passa a erva colhida, recebendo o calor das chamas e saindo sapecada. O sapeco deve ser realizado o mais rápido possível, logo após a colheita. Esta prática retira a umidade superficial, inativando as enzimas peroxidases e polifenoloxidase existentes na erva-mate, evitando que as folhas se tornem escuras e de sabor desagradável.

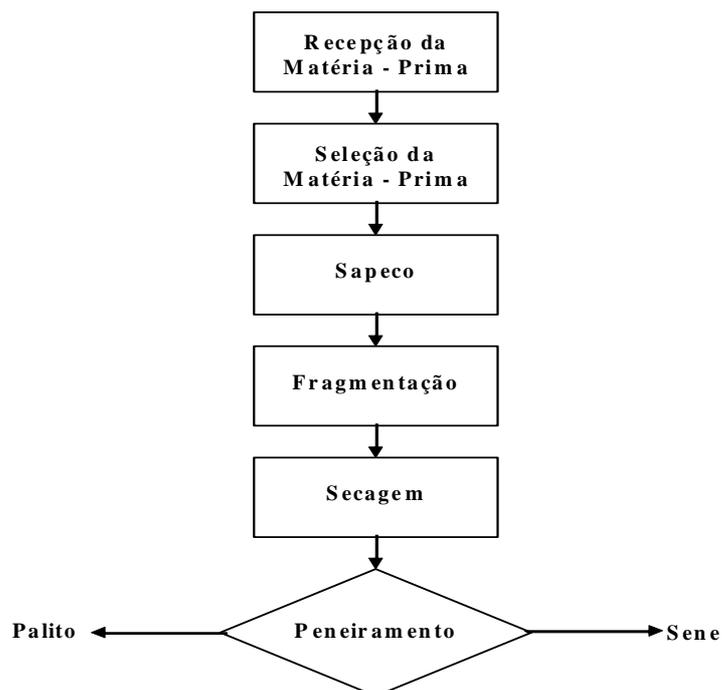
A secagem é realizada em secadores mecânicos apropriados até as folhas ficarem encrespadas e quebradiças.

Este processo foi melhorado com a evolução da indústria ervateira, inicialmente realizado em fogueiras armadas em baixo de um estendal, denominado carijo.

Com estas alterações, buscou-se o melhor aproveitamento do calor no secador, resultando em uma maior uniformidade e velocidade na secagem das folhas.

O cancheamento, designação específica do meio ervateiro, é definido como a trituração da erva-mate, após o processo de secagem. É feito por um triturador metálico, que faz parte de um sistema característico, no qual a erva já peneirada passa a denominar-se cancheada, sendo separados os talos das folhas e, desta maneira, constitui-se na matéria-prima para as indústrias de beneficiamento, especialmente para a preparação dos tipos comerciais, como chimarrão, chás e outros.

As etapas do processamento da erva-mate cancheada estão apresentadas na Figura 1.



**Figura 1** Processo de fabricação de erva-mate cancheada.

Considerando os componentes do custo de industrialização da erva-mate, alguns autores citam a energia como componente principal e outros consideram a mão-de-obra como principal constituinte do custo total de pré-processamento, incluindo sapeco e secagem. (MACCARI, 2005).

Segundo BRUIN e LUYBEN (1980), o custo de energia seria o principal constituinte do custo total de secagem, pois a desidratação de alimentos é um processo energo-intensivo.

Assim, a secagem representa uma das principais etapas a ser otimizada dentro do processo produtivo de erva-mate, buscando-se importantes reduções no custo industrial.

Há, portanto, enorme necessidade de estudos sobre a etapa de secagem, pois sua realização é responsável pelas principais transformações da matéria-prima, vitais à conservação do produto.

## 2.2 Secagem

A secagem é a eliminação da água do material, pela evaporação. Existem dois métodos de secagem: a natural, feita pelo próprio sol ou vento; e a artificial, que necessita de fornecimento de energia, diferente da solar (PARK *et al.*, 2001).

Quando ar quente escoar sobre um material úmido, o calor é transferido para a superfície, evaporando a água do material. Vapor de água se difunde através de uma camada limite sendo levado pela corrente de ar. Cria-se, portanto, uma região de baixa pressão de vapor de água na superfície do material e uma diferença de pressão de vapor de água é estabelecida entre o interior úmido do material e o ar seco (FELLOWS, 1988).

A intensidade da secagem, a qual reflete a troca do conteúdo de umidade com o tempo, é influenciada significativamente por parâmetros do processo de secagem, tais como: temperatura, umidade relativa do ar, velocidade do ar e também pela geometria da partícula (STRUMILLO & KUDRA, 1986). O fenômeno de secagem é fundamentado na relação entre o conteúdo inicial e final (equilíbrio) de umidade do material, da relação da água com a estrutura sólida e do transporte da água do interior do material até a sua superfície. Este fator não pode ser generalizado para todos os materiais biológicos, pois estes possuem características próprias e propriedades que podem sofrer importantes alterações durante a secagem (PARK *et al.*, 2001).

As características específicas de cada produto, associadas às propriedades do ar de secagem e ao meio de transferência de calor adotado, determinam diferentes condições de secagem. Entretanto, a transferência de calor e massa entre o ar de secagem e o produto é um fenômeno comum a qualquer condição de secagem. A taxa de secagem pode ser afetada tanto por condições externas como internas. Além da remoção da umidade por evaporação ser essencial para o processo de secagem, a migração de umidade dentro do material úmido também deve ser considerada, através da camada limite.

O processo de secagem é representado pela curva de secagem que apresenta a umidade do material em função do tempo, e pela curva de cinética de secagem que mostra a taxa de secagem em função da umidade do material.

### **2.2.1 Curvas de secagem**

Os produtos biológicos são muito diferentes entre si, devido à sua forma, estrutura e dimensões, além das condições de secagem serem diversas, de acordo com as propriedades do ar de secagem e da forma pela qual ocorre o contato ar-produto. Uma vez que o produto é colocado em contato com ar quente, ocorre uma transferência do calor do ar ao produto sob o efeito da diferença de temperatura existente entre eles.

Simultaneamente, a diferença de pressão parcial do vapor de água existente entre o ar e a superfície do produto determina uma transferência de vapor para o ar. Uma parte do calor que chega ao produto é utilizada para vaporizar a água e a outra para elevar a temperatura da mistura (DAUDIN, 1983).

### **2.2.2 Período inicial de secagem**

No período inicial de secagem ocorre uma elevação gradual da temperatura do produto e da pressão de vapor de água. Essas elevações têm continuidade até o ponto em que a transferência de calor seja equivalente à transferência de massa (água) (PARK *et al.*, 2001). A superfície do material é coberta por uma camada de líquido e tem temperatura inferior à temperatura de equilíbrio, a qual é muitas vezes igual à temperatura de bulbo úmido do ar (STRUMILLO & KUDRA, 1986).

### **2.2.3 Período de taxa constante**

No período de taxa constante de secagem, a água livre é evaporada e a transferência de massa e de calor é equivalente e, portanto, a velocidade de secagem é constante. Enquanto houver água na superfície do produto suficiente para acompanhar a evaporação, a taxa de secagem será constante. Desta forma, durante esta fase a superfície se mantém úmida. A temperatura do material é

usualmente igual à temperatura de bulbo úmido do ar. Nesse período da secagem podem ser usadas altas temperaturas do ar de secagem (STRUMILLO & KUDRA, 1986). A camada limite de ar ao redor do alimento age como uma barreira para a transferência de calor e vapor de água, durante a secagem. A espessura dessa camada é determinada, principalmente, pela velocidade do ar de secagem. Quando a velocidade do ar é muito baixa, o vapor d'água deixa a superfície do alimento e aumenta a umidade do ar na camada limite, causando uma redução no gradiente de pressão de vapor d'água e, conseqüentemente, na taxa de secagem. Similarmente, se a temperatura do ar de secagem diminui ou a umidade aumenta, a taxa de evaporação diminui e a secagem torna-se mais lenta (SCHULTZ, 1999).

Se o sólido não é poroso, a água removida neste período é principalmente a água superficial. E, em se tratando de sólido poroso, o período de velocidade constante continua durante um tempo maior, com a água que é removida da superfície sendo substituída pela água do interior do sólido. O mecanismo através do qual o líquido é levado até a superfície e, conseqüentemente, a velocidade deste mecanismo varia fortemente com a estrutura do sólido. Em sólidos fibrosos ou de estrutura amorfa, o movimento do líquido através do sólido é devido à difusão (FOUST, 1982). Como a velocidade de difusão é muito menor que a decorrente do mecanismo de capilaridade ou de gravidade, os sólidos em que o movimento do líquido é controlado por difusão têm um período de velocidade constante menor ou podem secar sem passar pelo período de velocidade constante. O período de velocidade constante pode não existir se o sólido a ser secado contiver um teor de umidade inferior à velocidade crítica (AGUIRRE & FILHO, 2000).

Para uma secagem bem-sucedida, no período de taxa constante, três características do ar são necessárias (FELLOWS, 1988):

- 1) Temperatura de bulbo seco relativamente alta;
- 2) Baixa umidade relativa;
- 3) Alta velocidade do ar.

A extensão do período de secagem depende, principalmente, da estrutura do alimento que está sendo seco e das condições do ar de secagem. Alimentos não-higroscópicos, em que o movimento de líquido é, provavelmente, controlado

por forças de capilaridade e gravidade, costumam apresentar um período de taxa constante durante o processo de secagem. Nos alimentos em que o movimento do líquido se dá pelo mecanismo de difusão, chamados de higroscópicos, são secos sem apresentarem o período de taxa constante (FELLOWS, 1988). Segundo McCABE & SMITH (1976), a umidade crítica não é uma propriedade intrínseca do material, e geralmente varia com a espessura do alimento e com a taxa de secagem.

#### **2.2.4 Primeiro período de taxa decrescente**

O início do período de taxa decrescente ocorre quando a taxa de transporte de líquido para a superfície é menor do que a taxa de evaporação, reduzindo a transferência de massa. A transferência de calor não é compensada pela transferência de massa: o fator limitante nesta fase é a redução da migração de umidade do interior para a superfície do produto. A temperatura do produto aumenta, atingindo a temperatura do ar de secagem. Rizvi (1986) citado por SCHULTZ (1999) relata que neste período a taxa de secagem diminui até se aproximar de zero, quando a umidade do produto produz uma pressão de vapor próxima à de equilíbrio com o ar externo.

Quando o produto atinge o ponto de umidade de equilíbrio, em relação ao ar de secagem, ou seja, quando a pressão de vapor do alimento se iguala a pressão parcial de vapor do ar seco, o processo é encerrado. Durante este período, têm-se dois mecanismos: o mecanismo que existia no período de velocidade constante continua a existir, enquanto houver líquido saturando regiões da superfície. Ao mesmo tempo, o vapor proveniente dos níveis mais baixos se difunde através do sólido para as regiões da superfície que não estão saturadas, tendo em seguida, que se difundir no seio da corrente gasosa. Este mecanismo de difusão é muito lento, em comparação com o mecanismo de evaporação de água num reservatório. Por esta razão, a velocidade de secagem diminui rapidamente, à medida que a umidade diminui, tornando menores as regiões saturadas (AGUIRRE & FILHO, 2000).

No período de secagem decrescente, geralmente o único observado para os produtos biológicos, o comportamento da secagem é fixado pela migração interna de umidade. Os diferentes mecanismos de secagem que governam o deslocamento da água são (SANTIN, 1996):

- Deslocamento do líquido sobre o efeito da força da gravidade;
- Migração capilar da água líquida por ação da tensão superficial;
- Difusão da água adsorvida sobre a superfície interna dos poros vazios;
- Difusão de líquido sob o efeito de um gradiente de umidade, descrito normalmente pela lei de Fick: é uma difusão molecular;
- Difusão do vapor sob o efeito de um gradiente de pressão parcial de vapor d'água;
- Escoamento de água sob o efeito de um gradiente de pressão total entre o interior e exterior do produto;
- Migração de água líquida ou vapor, devido ao efeito de um gradiente de temperatura.

Estas transferências internas de massa são influenciadas por dois fenômenos importantes para os produtos biológicos:

- Migração de solutos;
- Deformação do produto: os produtos biológicos frequentemente se retraem no decorrer da secagem.

Em sólidos amorfos, as curvas de secagem mostram o primeiro período de taxa decrescente muito reduzido e a maior parte do processo é controlada pela difusão do líquido, em razão de terminarem em valores elevados do teor crítico de umidade (FOUST, 1982).

### **2.2.5 Segundo período de taxa decrescente**

A maior parte da secagem ocorre no segundo período de taxa decrescente. Segundo AGUIRRE e FILHO (2000) no segundo período decrescente, todo o vapor que é retirado do sólido deve difundir-se através do sólido até a superfície e, em seguida, através da corrente gasosa. Isto faz com que a velocidade de secagem diminua ainda mais. Os períodos de velocidade decrescente podem ser

maiores que o período de velocidade constante, apesar da umidade que será removida, ser menor na maioria das vezes.

Quando se atinge a umidade de equilíbrio, não se tem mais secagem, a velocidade de secagem cai a zero. A umidade de equilíbrio é alcançada quando a pressão parcial do vapor na superfície do sólido for igual à pressão do vapor na fase gasosa.

### **2.2.6 Descrição matemática do processo de secagem**

O período de taxa de secagem decrescente é quase sempre o único observado para a secagem de produtos agrícolas e alimentícios. A complexidade dos fenômenos que ocorrem durante a secagem leva os pesquisadores a proporem numerosas teorias e modelos para prever a taxa de secagem, como: teoria difusional, teoria capilar, teoria de Luikov, teoria de Phillip & de Vries, teoria de Krischer-Berger & Pel e teoria da condensação – evaporação.

Quando se observa um sólido poroso, verifica-se que ele apresenta distribuição (ou não) de poros e geometrias internas e externas peculiares que determinam a mobilidade do difundente (CREMASCO, 1998). Devido a isso, a difusão de gases, vapores e líquidos em um sólido poroso tornam-se um processo complexo em função da estrutura heterogênea do material poder interagir com os compostos que estão difundindo. Como resultado, a difusividade de moléculas pequenas em sólidos é muito menor do que em líquidos, o que afeta a taxa de vários processos químicos e físicos envolvendo a transferência de massa, como a secagem (SCHULTZ, 1999).

Segundo SARAVACOS (1986), a difusão de umidade em alimentos sólidos, durante a secagem, envolve a difusão molecular, o fluxo capilar, a difusão de Knudsen, o fluxo hidrodinâmico ou, ainda, a difusão superficial. Pela teoria da difusão, um coeficiente efetivo pode ser estimado durante a secagem, a partir de dados experimentais, a temperaturas específicas, geralmente através da taxa de secagem. A teoria difusional se apoia exclusivamente sobre a lei de Fick, a qual expressa que o fluxo de massa por unidade de área é proporcional ao gradiente de concentração de água. Considera-se que a temperatura no alimento, nesse

período de secagem, é constante, o que torna o coeficiente de difusão da água no alimento também constante, pois este depende da temperatura (SARAVACOS, 1986).

Para o caso de secagem em sistemas de coordenadas cartesianas, unidirecional, a 2ª Lei de Fick da difusão é dada por:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D_{ef} \cdot \frac{\partial^2 X}{\partial z^2} \quad (1)$$

Onde:

X = Teor de umidade da amostra [kg água/kg matéria seca];

t = tempo de secagem [s];

$D_{ef}$  = Coeficiente de difusão efetivo da água no alimento [ $m^2/s$ ];

z = Direção na qual ocorre a transferência de massa [m].

As condições iniciais e de contorno para uma placa infinita são:

$$\text{C.I.: } t = 0, X(z,0) = X_0; \quad (2)$$

$$\text{C.C.: } z = L_0, X(L_0,t) = X_e \text{ (na superfície).} \quad (3)$$

Aplicando-se as condições definidas nas Equação (2) e (3), obtém-se a condição de contorno apresentada na Equação (4):

$$Z = 0, \frac{\partial X}{\partial z} = 0 \quad (4)$$

Onde:

$X_0$  = Teor de umidade inicial [kg água/kg matéria seca];

$X_e$  = Umidade de equilíbrio [kg água/kg matéria seca];

$L$  = Metade da espessura da amostra [m];

$L_0$  = Metade da espessura inicial da amostra [m].

Supondo-se que a umidade se distribui uniformemente e que a resistência externa seja desprezível, a solução analítica da lei de Fick para uma placa plana infinita é dada na forma de uma série infinita (CRANK, 1975). Resolvendo a Equação (1) sujeita a uma condição inicial e duas condições de contorno, obtém-se a Equação (5).

$$\frac{X - X_e}{X_0 - X_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n + 1)^2} \exp \left[ -\frac{(2n + 1)^2}{4} \pi^2 \frac{D_{ef} \cdot t}{L_0^2} \right] \quad (5)$$

Para altos valores do número de Fourier de massa,  $F_0 = D_{ef} \cdot t / L_0^2$  (LUIKOV, 1966), a Equação (3) converge rapidamente e somente o primeiro termo é usado, resultando em:

$$\frac{X - X_e}{X_0 - X_e} = \frac{8}{\pi^2} \exp \left[ -\frac{\pi^2}{4} \frac{D_{ef} \cdot t}{L_0^2} \right] \quad (6)$$

Assim, para o período de taxa decrescente, obtém-se uma relação linear, em coordenadas semilogarítmicas, entre a razão de umidade  $(X - X_e)/(X_0 - X_e)$  e o tempo de secagem. Isso permite o cálculo do coeficiente de difusão efetivo. O coeficiente de difusão tem sido calculado, através desse método, para a secagem de cebola, bananas pré-tratadas osmoticamente, maçãs e amoras (SCHULTZ, 1999).

Apesar de inúmeros esforços, no sentido de se obter um modelo teórico para o processo de secagem, os dados experimentais ainda têm um papel importante no estudo da desidratação de alimentos (MAZZA, 1980).

A variação da umidade com o tempo tem sido representada por dois tipos de modelos: os empíricos e os fenomenológicos. Os modelos empíricos são

aqueles que descrevem um processo baseados em correlações matemáticas mais simples oriundas de dados experimentais observados e seus parâmetros não possuem significado físico. Já os modelos fenomenológicos são aqueles que consideram etapas elementares de transferência de massa e os parâmetros obtidos em modelos que possuem significado físico. (Nicolin *et al.* 2011).

Para a escolha de um processo ideal de secagem, vários fatores devem ser analisados, como as propriedades organolépticas (sabor e aroma), o tempo e a energia gastos. O tempo de processo, ou seja, a velocidade de troca de calor entre a matéria-prima e o ar pode ser analisada pela difusividade efetiva nas diversas temperaturas de processo (PARK *et al.*, 2001).

TOBINAGA & PINTO (1993) apresentaram, de maneira resumida, os dois mecanismos que definem a migração de água através de um sólido, após avaliarem muitos estudos realizados, partindo das afirmações de LEWIS (1921) e SHERWOOD (1929):

A - Transporte de vapor d'água, quando a umidade do material é baixa. O fenômeno de transferência pode ocorrer por:

- Difusão devido ao gradiente de concentração;
- Difusão de Knudsen;
- Difusão térmica;
- Escoamento viscoso;
- Vaporização/condensação.

B - Transporte de água líquida, quando a umidade do material é elevada, podendo o fenômeno de transferência ocorrer por um ou mais dos mecanismos que se seguem:

- Difusão devido ao gradiente de concentração;
- Escoamento capilar;
- Difusão superficial;
- Movimento por gravidade.

Definir o mecanismo predominante em determinado momento da secagem não é tarefa fácil, tornando-se comum a simplificação pela escolha de quais mecanismos poderiam ser desprezados ou incorporados por outros, matematicamente mais simples. Em geral, um mecanismo tem predominância em

um dado instante do processo, podendo ocorrer diferentes mecanismos em fases distintas ou até mesmo na mesma fase do ciclo completo de secagem. Esta predominância estaria relacionada ao tipo de sólido, suas características estruturais e a distribuição de umidade através do material, durante o processo de secagem.

LEWIS (1921) e SHERWOOD (1929) foram os primeiros a fazerem referência explícita à lei de difusão de FICK, ao interpretarem a secagem como um fenômeno de difusão de água líquida e mostrarem que o processo de secagem se divide em um período de taxa constante e um ou mais períodos de taxa decrescente, baseados no comportamento da velocidade de secagem do material que está sendo analisado.

Outros pesquisadores, como COULSON & RICHARDSON (1968) e McCABE *et al.* (1976), consideraram que na secagem térmica de materiais sólidos, a migração interna de água para a superfície do material se dá, basicamente, através dos mecanismos de difusão, devido ao gradiente de concentração (líquido e/ou vapor) e de escoamento por capilaridade.

BARROZO *et al.* (1998) citou que muitos autores consideraram o modelo difusivo como oriundo da Teoria de LUIKOV (1966), após ter sofrido algumas modificações. Em qualquer dos mecanismos citados, a secagem visa, principalmente, à preservação do produto, tanto no decorrer do processo, como na armazenagem, em que devem ser mantidas as características iniciais desejáveis do material, além de impedir o desenvolvimento microbiano. Outra finalidade, não menos importante, é a redução de volume e peso, facilitando o armazenamento e o transporte do produto. O cálculo do tempo necessário para secar um material até uma umidade desejada é normalmente considerado um problema básico, pois determina a capacidade do secador e a especificação do consumo de energia.

Ao avaliar o comportamento da difusividade efetiva com o tempo para a desidratação de batatas, ALVAREZ (1998) encontrou resultados consistentes com os informados por LUYBEN *et al.* (1980), concluindo que  $D_{ef}$  é uma função complexa da umidade média do material e é fortemente dependente do tempo. O autor verificou ainda que o modelo de difusão, baseado em considerações de

difusividade variável com o tempo, melhora a interpretação das curvas experimentais de secagem, em relação ao modelo clássico de difusão com  $D_{ef}$  constante.

SHERWOOD (1929) realizou uma análise do comportamento de filmes e polpas de papel com espessuras próximas das usualmente encontradas nos secadores industriais e comprovou que a difusão interna do líquido não teria influência sobre o processo e, sendo assim, que o mecanismo de superfície insaturada de secagem deve prevalecer durante todo o período de taxa decrescente. Na Tabela 2, apresenta-se um resumo de alguns dos modelos semiempíricos mais empregados no estudo da secagem de materiais sólidos, partindo do modelo de Lewis.

**Tabela 2** Modelos semiempíricos de secagem

Modelo	Expressão matemática
Page (1949)	$\frac{\bar{X} - X_e}{X_0 - X_e} = \exp(-K \cdot t^n) \quad (7)$ $K = A \cdot \exp\left(\frac{-B}{T_f}\right)$
Henderson-Henderson (1968)	$\frac{\bar{X} - X_e}{X_0 - X_e} = C \left[ \exp(-K \cdot t) + \frac{1}{9} \exp(-9K \cdot t) \right] \quad (8)$ $K = A \cdot \exp\left(\frac{-B}{T_f}\right)$
Overhultz <i>et al.</i> (1973)	$\frac{\bar{X} - X_e}{X_0 - X_e} = \exp - (K \cdot t)^n \quad (9)$ $K = \exp\left(A + \frac{B}{T_f}\right)$
Brooker <i>et al.</i> (1974)	$\frac{\bar{X} - X_e}{X_0 - X_e} = C \cdot \exp(-K \cdot t) \quad (10)$ $K = A \cdot \exp\left(\frac{-B}{T_f}\right)$
Motta Lima (1999)	$\frac{\bar{X} - X_e}{X_0 - X_e} = \exp(-K \cdot t^n) \quad (11)$ $K = K_1 \cdot T_{p1} \quad ; n = n_0 + n_1 \cdot T_{p1}$

Muitos trabalhos têm por objetivo confrontar estas equações, para diferentes materiais e condições operacionais, aumentando os limites de aplicação de acordo com os resultados obtidos frente aos dados em camada fina. Com base na avaliação de alguns trabalhos, como os de BARROZO (1995),

MANCINI (1996), ARNOSTI (1997) e MOTTA LIMA (1999), constata-se que os parâmetros das equações apresentaram uma forte dependência com as variáveis operacionais, fazendo com que a sua aplicação fique restrita à faixa de condições de operação, na qual foram estimadas. Sendo assim, à medida que a secagem de alguns materiais é necessária num domínio fora dos limites de aplicação, extensivos testes de secagem em camada fina são usualmente requeridos (PRADO, 1999).

O modelo desenvolvido para a constante de secagem é uma informação valiosa para descrição do fenômeno de secagem. Apresenta a influência, sob forma matemática, das resistências convectiva e difusiva à transferência de umidade entre o material e o ar de secagem. Alguns autores preferem usar equações semiempíricas oriundas do modelo difusivo ou de analogias com outros fenômenos, porém, o objetivo é sempre o mesmo: buscar uma forma de representar a cinética de secagem, por meio de ajustes dos dados experimentais obtidos.

A umidade pode migrar no estado líquido por capilaridade e no estado vapor por um gradiente de concentração de vapor (KRISCHER, 1942). Este modelo requer o uso de dois coeficientes de difusão para explicar os mecanismos de transferência que dependem da natureza, umidade e estrutura porosa do material e da temperatura.

BERGER & PEI (1973) utilizaram modelo similar ao de KRISCHER (1942), diferindo apenas no uso da isoterma de equilíbrio na região higroscópica e da equação de Clausius-Clapeyron na região de umidade acima da região de equilíbrio.

Uma teoria foi desenvolvida por WHITAKER (1977; 1980) para a transferência de calor e massa, a partir das equações básicas de transporte de calor, massa e quantidade de movimento linear para cada fase (gás+vapor, líquido e sólido), em meio poroso granular com condições de contorno apropriadas entre as fases. O autor, empregando o método da média volumétrica, trabalhou com as equações fundamentais da continuidade, movimento e mudança de estado e uma equação para a energia térmica total, sempre associado a um conjunto de equações constitutivas. Porém, a definição do autor, para o termo

granular como sendo um meio poroso de fase sólida rígida, que não contém umidade, restringiu sua aplicação a materiais biológicos e/ou sujeitos ao fenômeno do encolhimento, não sendo aplicável a inúmeros materiais.

A secagem da maioria dos materiais agrícolas ocorre no período, a taxa de queda, durante a qual os mecanismos de difusão são dominantes. Quando a principal resistência à difusão de água dentro de um núcleo ocorre na camada exterior da núcleo, um modelo de grão semiempírico de secagem pode, razoavelmente, ser usado para descrever o seu transporte. No modelo, a taxa de perda de umidade de um núcleo rodeado por ar é proporcional à diferença entre o núcleo de umidade e a umidade de equilíbrio. A taxa de secagem pode ser expressa pela Equação (12), que representa uma aproximação da 2ª Lei de Fick.

$$\frac{d\bar{X}}{dt} = -k(\bar{X} - X_e) \quad (12)$$

Onde:

k = Constante de secagem;

$\bar{X}$  = Umidade média;

$X_e$  = Umidade de equilíbrio;

t = tempo.

Ao integrar a Equação (12) de tempo de 0 a t, correspondendo à mudança do teor de umidade inicial para a final, a equação de secagem é obtida como:

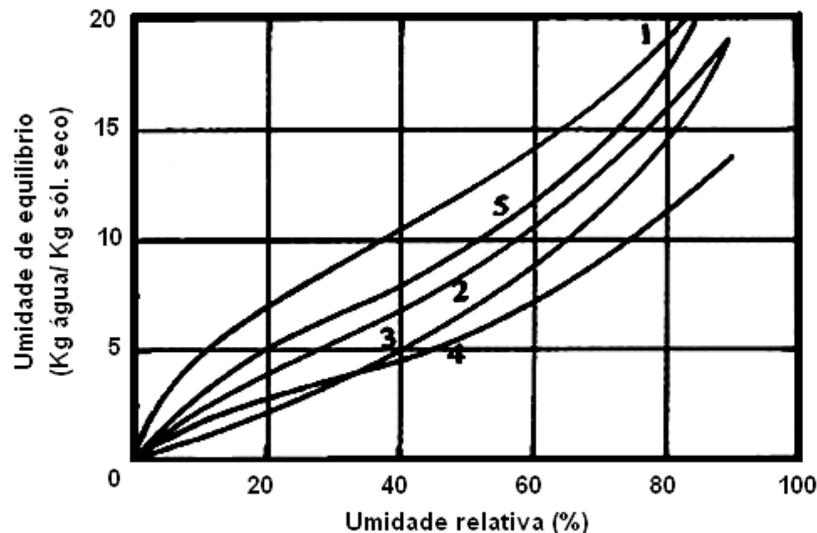
$$\frac{\bar{X} - X_e}{X_0 - X_e} = \exp(-kt) \quad (13)$$

A constante de secagem depende do tratamento térmico utilizado, além de temperatura e umidade. O teor de umidade de equilíbrio para a secagem em cima da temperatura do ponto de ebulição normal pode ser razoavelmente assumida como sendo zero.

## 2.3 Isotermas de sorção

A umidade de equilíbrio é a menor umidade atingível, quando um material sólido passa pelo processo de secagem sob condições constantes de pressão e temperatura. A umidade de equilíbrio pode variar em função da estrutura do material sólido, da umidade e da temperatura do gás das vizinhanças.

Assim, para muitos materiais biológicos ou alimentícios existe uma relação de equilíbrio entre a umidade do material e a umidade relativa do ar. Esta informação pode ser visualizada na Figura 2.



**Figura 2** Umidade de equilíbrio típica de alguns materiais a, aproximadamente, 25°C.

Legenda: 1 – Macarrão; 2 – Farinha; 3 – Pão; 4 – Biscoito; 5 - Albumina de ovo.

Fonte: (GEANKOPLIS, 1993).

O conhecimento da umidade de equilíbrio é de suma importância para o processo de secagem e para o controle das condições de armazenamento de materiais sólidos.

Quando o valor máximo da umidade de equilíbrio não é respeitado por excesso de aquecimento, pode ocorrer oxidação, decomposição, destilação destrutiva e outros fenômenos (MUJUMDAR, 1987). Existem modelos teóricos para a predição da umidade de equilíbrio baseados nas teorias cinéticas de

adsorção de Kelvin e Langmuir (1918) e BET (BRUNAUER, EMMETT & TELLER, 1938), sendo estes os mais utilizados. No entanto, os valores obtidos por estes modelos de umidade de equilíbrio são valores aproximados para condições termodinâmicas limitadas. Algumas dificuldades encontradas estão relacionadas à faixa de atividade da água e ao número de parâmetros do modelo que, quanto maior, tornam a solução menos garantida (SCHUCHMANN *et al.*, 1990).

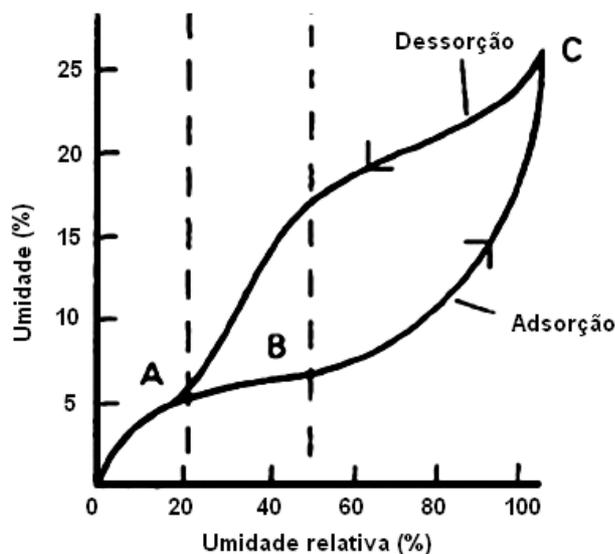
Algumas das alternativas para a predição da umidade são os modelos empíricos e semiempíricos de Luikov (1966), Henderson–Thompson (1968), Chung-Pfost (1967), Chen–Clayton (1971), Halsey (1948) e Oswin (1946). Estes modelos têm aplicação a partir do momento em que se conhecem os dados de temperatura e de umidade do material em estudo, bem como os parâmetros do modelo obtidos a partir de um ajuste para um determinado material.

A migração da água contida no alimento para o ar ao seu redor depende, basicamente, da umidade e composição do alimento e das condições de temperatura e umidade relativa do ar. Para uma dada temperatura, a umidade do alimento irá mudar até que seja atingido o equilíbrio com o vapor de água do ar. Nesse ponto, no qual a umidade do produto é definida como umidade de equilíbrio e a umidade relativa do ar é dita umidade relativa de equilíbrio, o alimento não ganha nem perde massa.

A atividade de água do alimento, ou a umidade relativa do ar ao seu redor, está relacionada com o teor de umidade do alimento (facilmente medida em laboratório), através de funções denominadas isotermas de sorção. Existem importantes aplicações associadas às isotermas de sorção no âmbito da ciência e tecnologia de alimentos, tais como cálculo de propriedades termodinâmicas, informações técnicas para armazenamento e embalagem do produto, dados para problemas de otimização e balanço energético nas operações de secagem e congelamento, entre outros.

Cada alimento apresenta um conjunto único de isotermas de sorção a diferentes temperaturas. A forma característica das isotermas de cada alimento é devida a diferenças na estrutura física, composição química e da ligação da água no interior do alimento. A Figura 3 apresenta uma isoterma de sorção cujo formato é típico da maioria das isotermas obtidas para alimentos. Nesta figura, as curvas

estão separadas em três zonas definidas pelas retas verticais tracejadas: zonas A, B e C.



**Figura 3** Isoterma de adsorção e dessorção típica de alimentos.

Fonte: (SMITH, 2003).

Parte da água contida no alimento está ligada a sítios específicos (como grupos hidroxilas dos oligossacarídeos, grupos carbonila e amina das proteínas e pontes de hidrogênio). Quando todos os sítios estiverem estatisticamente ocupados por água adsorvida, tem-se a umidade de monocamada do produto ( $X_0$  em kg água/kg sólido seco), correspondendo ao teor de água no qual o alimento é mais estável. A parte inicial da curva, correspondente à região A, diz respeito justamente à água de monocamada, cujas principais características são: ser estável, não congelar e não ser removida durante a secagem do produto. Corresponde à água que está fortemente ligada ou indisponível para reação química ou de degradação.

Na segunda parte da curva, zona B do gráfico, as moléculas de água estão adsorvidas nas multicamadas do alimento. A força de ligação entre a água e o produto é muito fraca. Nessa região, iniciam-se as reações químicas e bioquímicas que necessitam água, pois aumenta a mobilidade dos solutos. Comumente, é observada nas isotermas de sorção uma diferença quando o alimento foi desidratado e re-umidificado (adsorção) ou quando foi primeiramente

umidificado e, posteriormente, desidratado (dessorção). A declividade da curva de isoterma varia de acordo com o fenômeno envolvido, ou seja, caso a água seja removida ou adicionada ao alimento. Essa diferença observada entre as curvas é denominada histerese. Na histerese, observa-se que, para a dessorção é necessária menor pressão de vapor para atingir a umidade de equilíbrio do que para a adsorção. A umidade de equilíbrio é alcançada quando a pressão parcial de vapor na superfície do sólido for igual a pressão de vapor na fase gasosa.

A explicação mais provável para este fenômeno é a dificuldade de remoção da água contida no interior do alimento submetido à dessorção.

A terceira e última parte da curva de isoterma, correspondente à zona C, tem praticamente água livre condensada nas estruturas capilares ou nas células do alimento. A água é mantida no interior do alimento por forças de ligação fracas, sendo facilmente congelada ou removida por secagem. Nessa região da isoterma, a água presente no alimento é aquela totalmente livre para reação e está disponível para o crescimento microbiano e para atividade enzimática, de tal forma que o alimento cuja umidade encontra-se na zona C da curva é suscetível à deterioração.

A determinação coerente de uma isoterma é de fundamental importância para a predição adequada dos perfis de umidade e de temperatura.

A partir da isoterma de sorção, é possível identificar a atividade de água na qual o alimento é estável. Pode-se prever o efeito da alteração do teor de umidade sobre a atividade de água do produto, o que influencia diretamente a estabilidade durante o armazenamento. Além disso, pode ser utilizada na determinação do tempo de secagem necessário para atingir a umidade desejada e das propriedades de barreira para umidade necessária no material de embalagem.

### **2.3.1 Determinação das isotermas**

Um trabalho de revisão e compilação de metodologias de determinação de isotermas de sorção foi publicado por GAL (1975). O método gravimétrico é o

mais utilizado para determinação de isotermas de sorção e baseia-se na determinação da variação de massa da amostra em equilíbrio com diferentes pressões de vapor de água. Variações no método dizem respeito ao monitoramento do peso da amostra, que pode ser feito de forma contínua ou descontínua e ao tipo de isoterma que podem ser dinâmicas ou estáticas.

Segundo ROSSI & ROA (1980), para determinação das isotermas utilizam-se três métodos convencionais: soluções aquosas saturadas de diferentes sais, soluções aquosas de diferentes concentrações de ácidos e métodos mecânicos. Os métodos que envolvem soluções aquosas obtêm diferentes valores de umidade relativa do ar, acima da superfície das soluções, contidas em recipientes herméticos. A temperatura do ar é controlada numa estufa ou câmara refrigerada. Para cada amostra, coloca-se de 30 a 50 g do produto em peneiras de arame, acima das superfícies das soluções, pesando-as, periodicamente, em balança analítica, até que não haja mais variação de peso. Nesta situação, determina-se o teor de água da amostra em equilíbrio com as condições de temperatura e umidade relativa interna ao frasco hermético no qual permaneceu armazenada.

Dependendo do produto, o tempo que este demora a atingir o equilíbrio pode se prolongar por 1 a 2 meses. Quanto aos métodos mecânicos, consistem em movimentar o ar, com condições de umidade e temperatura controladas, através do produto, até que se atinja o equilíbrio. As condições controladas de umidade relativa e temperatura são obtidas pela pulverização ou vaporização de água, por meio de resistências elétricas ou injeção direta de vapor.

SILVA *et al.* (2000) mostraram que a determinação da umidade de equilíbrio é realizada pela manutenção do produto pelo ambiente (uma massa de ar) cujas características psicrométricas são conhecidas ou pré-estabelecidas. Esses autores nomearam os métodos de determinação de umidade de equilíbrio, citados por ROSSI & ROA (1980), por método estático, em que o ar e o produto não sofrem movimentação; e método dinâmico, em que o ar ou produto são movimentados mecanicamente para acelerar o equilíbrio.

### **2.3.2 O método estático**

Barroso (1995) utilizou soluções aquosas saturadas de vários sais ou de diferentes concentrações de ácido, nas quais se obtém diferentes valores de umidade relativa do ar, acima da superfície das soluções, contidas em recipientes herméticos. A temperatura do ar é controlada colocando-se os frascos em uma estufa ou câmara refrigerada. Para cada amostra colocam-se de 30 a 50 g do produto sobre recipientes, que ficam suspensos acima da superfície das soluções. As amostras são pesadas periodicamente em balança de precisão, até que não haja mais variação de peso. O teor de água da amostra em equilíbrio com as condições de temperatura e umidade relativa internas ao frasco hermético pode ser obtido pelo método da estufa (BRASIL, 1992). O tempo para atingir o equilíbrio pode se prolongar por mais de 21 dias no caso de grãos (BARROZO, 1995), por três a quatro meses para o café em coco e por sete dias no caso de partículas de alumina (ALMEIDA *et al.*, 2002). O uso das soluções salinas é mais comum, devido à facilidade de se atingirem condições termodinâmicas constantes em recipientes de pequeno volume. A desvantagem deste método está no tempo gasto e no custo, que dependem da solução indicada para o conhecimento da umidade relativa do ar a uma determinada temperatura (BARROZO *et al.*, 2000).

### **2.3.3 O método dinâmico**

O método dinâmico consiste em percolar o ar com condições de umidade e temperatura controladas através da amostra de grãos, até que o grão e o ar atinjam o equilíbrio. As condições controladas de umidade relativa e temperatura são obtidas por meio de pulverização de água, vaporização de água por meio de resistências elétricas, injeção direta de vapor ou alimentação de duas correntes, uma com ar saturado e outra com ar ambiente, regulando as vazões de forma a se obter a umidade do ar desejada. Neste método, a velocidade que a umidade do grão caminha para o equilíbrio é maior que a do método anterior. Para alguns grãos, o tempo médio é de 5 horas, sendo esta a vantagem deste método, quando comparado com o método estático (BARROZO, 1995).

Convém lembrar que a pressão de vapor e a umidade relativa do ar estão relacionadas pelo conceito de atividade de água. Como forma de controlar a umidade relativa, pode-se optar, basicamente, pela utilização de um gerador de umidade, que geralmente é um procedimento caro e complexo, ou pelo conceito do equilíbrio alcançado em um espaço fechado, contendo sistema químico que forneça a pressão de vapor de equilíbrio desejada. Este último é um método simples e de menor custo, no qual, geralmente, utilizam-se soluções de ácido sulfúrico ou soluções aquosas saturadas com solutos altamente não voláteis. A uma dada temperatura, a concentração da solução saturada é conhecida e, ao fornecer excesso de soluto, a solução permanece saturada mesmo que haja adição ou remoção modesta de umidade.

Geralmente, algumas modificações nessa metodologia precisam ser feitas, de acordo com as instalações e materiais do laboratório no qual o experimento é realizado. As duas principais alterações realizadas são a utilização de câmara com temperatura controlada em substituição ao banho termostático e a utilização de frascos herméticos de diferentes dimensões. Segundo relato do trabalho apresentado por WOLF *et al.* (1984), essas alterações são aceitáveis e não comprometem o resultado final, desde que a oscilação de temperatura na câmara seja pequena e as novas dimensões do frasco não prejudiquem a transferência de massa.

## **2.4 Os modelos de isotermas de sorção**

Os parâmetros das isotermas de sorção são alcançados a partir do ajuste dos dados experimentais obtidos em laboratório, seja pelo método estático ou dinâmico. Existem diversos modelos matemáticos para tratar os dados de equilíbrio de sorção d' água, porém não existe um modelo geral que represente apropriadamente o comportamento de todos os alimentos indiscriminadamente.

As equações de isotermas de sorção têm sido estudadas há muitas décadas. Os modelos matemáticos aplicados para expressar os dados

experimentais de umidade de equilíbrio de um alimento, associados à respectiva atividade de água, tiveram êxito em várias pesquisas.

As equações diferem entre si quanto ao número de parâmetros a serem estimados e a dependência dos mesmos em relação à temperatura.

Pela facilidade de quantificação da isoterma, existem muitas equações empíricas que correlacionam os dados experimentais das isotermas de sorção de materiais biológicos. Para o caso das isotermas de grãos, as equações usuais são os polinômios de variados graus. Para a maioria das isotermas, os polinômios de segundo grau têm demonstrado bons resultados (ALONSO, 1998).

Com o intuito de prever o comportamento das isotermas, diversos autores propuseram modelos de ajuste de isotermas de sorção. Estes modelos são úteis no conhecimento das características dos produtos. Em sua maioria são modelos empíricos e serão apresentados a seguir.

### **Modelo de LANGMUIR**

Neste modelo considera-se que a condição de equilíbrio aplicada à água livre fornece a taxa de evaporação idêntica à taxa de condensação. A equação deste modelo é representada pela seguinte equação:

$$\frac{X_e}{X_m} = \frac{C \cdot a_w}{1 + C \cdot a_w} \quad (14)$$

### **Modelo de BET Linearizado**

O modelo de BET linearizado (BRUNAUER, EMMETT & TELLER, 1938) se baseia na suposição de que a água se adsorve em forma de camadas. A primeira se fixa por adsorção sobre pontos uniformemente localizados e as camadas seguintes se fixam entre si mediante adsorção física. A equação geral da isoterma de BET é representada pela seguinte equação:

$$\frac{a_w}{(1 - a_w) \cdot X_e} = \frac{1}{X_m \cdot C} + \frac{a_w \cdot (C - 1)}{X_m \cdot C} \quad (15)$$

### Modelo de BET (Brunauer, Emmett e Teller)

Tecendo considerações da natureza química da umidade e ampliando o conceito de Langmuir, os autores Brunauer, Emmett e Teller (BET) propõem, para camadas polimoleculares (PARK & NOGUEIRA, 1992):

$$X_e = \frac{(X_m \cdot C \cdot a_w) \cdot [1 - (n + 1) \cdot a_w^n + n \cdot a_w^{n+1}]}{(1 - a_w) \cdot [1 + (C - 1) \cdot a_w - C \cdot a_w^{n+1}]} \quad (16)$$

Esta equação tem dois importantes casos especiais:

- Quando  $n = 1$ , ficará reduzida à equação de Langmuir;
- Quando  $n$  tende a infinito, ficará reduzida à equação de BET linearizada.

### Modelo de GAB (Guggenheim, Anderson e De Boer)

Guggenheim, Anderson e de Boer estenderam as teorias de adsorção física do modelo de BET, resultando numa equação tri-paramétrica, que permite um melhor ajuste dos dados de sorção dos alimentos até a atividade de água de 0,9. A equação de GAB é representada pela equação:

$$X_e = \frac{(X_m \cdot C \cdot K \cdot a_w)}{(1 - K \cdot a_w) \cdot [1 - K \cdot a_w + C \cdot K \cdot a_w]} \quad (17)$$

Onde C e K são constantes de adsorção relacionadas às interações energéticas entre as moléculas da monocamada e as subsequentes, num dado sítio de sorção. Quando  $K = 1$ , a equação de GAB fica reduzida à equação de BET linearizada.

Park e Nogueira (1992) mostraram a conceituação do modelo de BET, concluindo que, por apresentar três parâmetros a serem estimados ( $X_m$ , C e n) e sendo uma equação polinomial de grau maior que 2, dependendo do valor numérico de n estimado, em sua forma original, o modelo de BET apresenta uma maior possibilidade de ajuste dos dados experimentais.

### **Modelo de Chen**

No modelo de Chen, a análise é baseada no período transiente da secagem e é limitada a situações em que a difusão é o principal modo de transporte de massa (CHEN, 1971). É dado por:

$$a_w = \exp[k + A \cdot \exp(B \cdot X_e)] \quad (18)$$

### **Modelo de Chen e Clayton**

Chen e Clayton (1971) tentaram relacionar a dependência das isotermas com a temperatura, obtendo a equação:

$$a_w = \exp[-A \cdot T^B \cdot \exp(-C \cdot T^D \cdot X_e)] \quad (19)$$

### **Modelo de Chung e Pfof (1967)**

O modelo de Chung e Pfof é baseado na premissa de que a variação na energia livre para a adsorção está relacionada com o conteúdo de umidade (CHUNG e PFOST, 1967). É dado por:

$$\ln(a_w) = -\frac{A}{R.T} \cdot \exp(-B.X_e) \quad (20)$$

Ou

$$X_e = E - F \cdot \ln[(-T + C) \cdot \ln(a_w)] \quad (21)$$

### **Modelo de Halsey**

Halsey (1948) desenvolveu um modelo para a condensação das camadas a uma distância relativamente grande da superfície. É dado por:

$$a_w = \exp\left(\frac{-A}{X_e^B}\right) \quad (22)$$

### **Modelo de Oswin**

O modelo de Oswin é baseado na expansão matemática para curvas de formato sigmoidal. Apresenta algumas vantagens sobre os modelos cinéticos de BET e GAB, pois inclui apenas duas constantes de fácil linearização. É um modelo empírico, definido como (CHINNAN & BEAUCHAT, 1985):

$$X_e = A. \left( \frac{a_w}{1 - a_w} \right)^B \quad (23)$$

### Modelo de Henderson

Um dos modelos mais usados para a predição de isotermas é a equação empírica (ASAE, 1991):

$$1 - a_w = \exp[-(k. X_e^n)] \quad (24)$$

Ou sua modificação:

$$1 - a_w = \exp[-(k. T. X_e^n)] \quad (25)$$

### Modelo de Aguerre

Semelhante aos modelos de Chung e de Chen, Aguerre tenta relacionar a isoterma às temperaturas (AGUERRE, SUAREZ, & VIOLLAZ, 1989):

$$Y. \ln(a_w) = k_1. k_2^{X_e} \quad (26)$$

Com:

$$Y = \left( \frac{1}{380,5} - \frac{1}{T} \right) - 1 \quad (27)$$

## Modelo de Peleg

O modelo de Peleg é um modelo empírico de quatro parâmetros, que tenta conjugar duas tendências em uma equação (PELEG, 1993). É dado por:

$$X_e = k_1 \cdot a_w^{n_1} + k_2 \cdot a_w^{n_2} \quad (28)$$

A restrição para esta equação é que  $n_1 < 1$  e  $n_2 > 1$ .

Wang e Brennan (1991) determinaram experimentalmente dados de umidade de equilíbrio de absorção e dessorção de batata para quatro temperaturas. Além dos modelos de BET e GAB, foram também utilizados os modelos de Halsey e Oswin para ajustar estes dados e avaliar as constantes destas equações matemáticas.

Diferentes métodos estatísticos de obtenção dos parâmetros de BET, utilizando dados de isotermas de batata, foram analisados por TOUPIN *et al.* (1983). Eles concluíram que o método ponderado de regressão não linear, obtido pelo procedimento dos mínimos quadrados, apresentou resultados mais confiáveis devendo-se evitar a regressão linear para estimar os parâmetros.

MAROULIS *et al.* (1988) fizeram um ajuste de isotermas de adsorção de uva-passa, damasco, figos e ameixas secas com o modelo de GAB, concluindo que o método de regressão influencia os resultados do modelo e recomendaram o uso da regressão não linear para estimar os parâmetros com melhor precisão.

Os modelos bi-paramétricos, apesar de serem os mais utilizados, por serem de mais fácil solução matemática, não se prestam a prever com precisão isotermas de equilíbrio em toda a faixa de temperatura e umidade relativa do ar, conforme PENA *et al.* (2000). Isto tem incentivado pesquisadores a realizarem estudos específicos, envolvendo a umidade de equilíbrio de materiais, tais como: resinas de troca iônica, sílica gel, ágar, cereais, frutas e materiais celulósicos, buscando apresentar modelos mais completos, que descrevam as isotermas de adsorção e dessorção de equilíbrio a várias temperaturas.

## 2.5 Calor Isostérico

De acordo com Mulet et al., (1999), o teor de água em que o calor isostérico de sorção é quase idêntico ao calor latente de vaporização da água livre, é, geralmente, considerado como um indicador do conteúdo de água livre no produto.

Segundo Wang & Brennan (1991), o conhecimento do calor isostérico em função do teor de água de equilíbrio, é essencial nos estudos de secagem e armazenamento de produtos agrícolas, servindo para estimar as necessidades energéticas do processo de secagem, além de fornecer dados sobre o estado da água no produto.

Um método largamente usado para se calcular o calor isostérico de sorção, seja pelo processo de adsorção ou pelo de dessorção, é dado pela equação de Clausius-Clayperon (Iglesias e Chirife, 1976), como mostrado a seguir:

$$\frac{\partial \ln(aw)}{\partial T} = \frac{q_{st}}{RT^2} \quad (29)$$

Onde:

aw = atividade de água;

T = temperatura;

q<sub>st</sub> = calor isostérico líquido de sorção;

R = constante universal dos gases,

Integrando a Equação (29) e assumindo que o calor isostérico líquido de sorção é independente da temperatura, pode-se encontrar o calor isostérico líquido de sorção, para cada teor de água de equilíbrio, conforme a Equação (30).

$$\ln(aw) = -\left(\frac{q_{st}}{R}\right) \cdot \frac{1}{T} + C \quad (30)$$

Onde C é uma constante do modelo.

Os valores de atividade de água, temperatura e teor de água de equilíbrio são obtidos, a partir das isotermas de dessorção dos produtos em estudo. O calor isostérico integral de sorção ( $Q_{st}$ ), é obtido, adicionando-se aos valores de calor isostérico líquido de sorção o valor do calor latente de vaporização da água livre, de acordo com a seguinte equação:

$$Q_{st} = q_{st} + L = A \cdot \exp(-B \cdot U_e^*) + L \quad (31)$$

Onde A e b são coeficientes do modelo.

## 2.6 Estudos do processo de secagem de Erva-Mate

A secagem é uma etapa fundamental no processamento da erva-mate, influenciando diretamente as características químicas e sensoriais do produto processado. Alguns trabalhos foram realizado no intuito do aprofundamento científico sobre o tema.

Bendlin (2003) desenvolveu um estudo sobre a secagem convectiva de erva-mate, utilizando uma estufa ventilada com temperaturas de 50°C, 70°C e 90°C, em camada delgada de 20 mm. Concluiu que o branqueamento, a idade da planta e a espessura do leito de secagem são os fatores que influem significativamente no processo de secagem de erva-mate. Apesar da temperatura não ser significativa, ela foi estudada para mostrar porque um fator tão importante neste processo, não tem influência “média” nos ensaios realizados. Nestes estudos, as cinéticas de secagem não apresentaram um período de taxa constante, demonstrando o caráter higroscópico do material.

Maccari (2005) avaliou o desempenho dos equipamentos utilizados no processo de secagem comparando os resultados obtidos em secadores de leito fixo, de esteiras e pelo carijo. Em virtude da variabilidade observada na erva e de possíveis efeitos das condições climáticas locais, as comparações foram mais precisas quando comparados sistemas instalados em uma mesma unidade.

O trabalho realizado por Maccari (2005) considerou o sapeco como representando uma etapa de pré-secagem, permitindo assim a avaliação do processo de remoção da umidade da erva-mate. A avaliação do sapeco e da secagem foi feita em separado, permitindo uma análise de cada processo.

Foi analisado o consumo energético em cada sistema de secagem, concluindo o consumo de energia na secagem depende do modelo de equipamento empregado e do tipo de secagem, porém, os equipamentos de secagem lenta mostraram melhor desempenho energético do que os de secagem rápida. Entretanto, os secadores de secagem rápida possuem melhor capacidade operacional, conferindo maior produtividade às ervateiras.

Jensen (2011) investigou experimentalmente e teoricamente o processo de secagem de erva-mate, focando o desenvolvimento de um sensor capaz de inferir a umidade das folhas na descarga de secadores de esteira contínuos, ou seja, a variável controlada do processo, de modo a permitir a aplicação de estratégias de controle adequadas para esta importante variável operacional.

Peralta e Schmalko (2007), estudaram a temperatura e a umidade das folhas e talos dos ramos de erva-mate durante o tratamento térmico, realizado em um secador rotativo. As variáveis do sistema foram estimadas, devido à dificuldade de experimentais na medição do secador. Para a modelagem, o equipamento foi dividido em dois segmentos, um de tratamento térmico e outro de secagem. No primeiro segmento, a temperatura foliar aumentou até atingir 135°C, diminuindo lentamente a 88°C na saída do secador. A temperatura dos talos aumentou nos dois segmentos, na entrada a 25°C até 75°C.

Por sua vez, Schmalko, Peralta e Alzamora (2007) estudaram a evolução da temperatura e da umidade das folhas e galhos de erva-mate em um secador de correias, modelando a transferência de calor e de massa utilizando o método das diferenças finitas.

O modelo foi validado usando os perfis de temperatura e de umidade para estimar perdas de clorofila das folhas. Foram obtidas grandes variações de umidade, temperatura e do teor de clorofila nos diferentes níveis do leito. A temperatura foliar aumentou rapidamente no início do processamento, em

seguida, aumentou lentamente até atingir a temperatura do ar. Nos talos, a temperatura foi lenta e aumento da temperatura do ar nunca foi alcançada.

Existem na literatura trabalhos que tem investigado o processo de secagem de erva-mate, todavia, por se tratar de um produto de origem vegetal, suas características são fortemente influenciadas por fatores ligados ao cultivo da planta. Diferenças significativas existem quando comparados a área geográfica e o tipo de solo onde as plantas são cultivadas, se forma de cultivo é sobreada ou pleno sol e pela própria genética da espécie da planta.

Não foram encontrados na literatura trabalhos que investigaram a obtenção das isotermas de sorção de água e a obtenção da cinética de secagem em erva-mate da região oeste do Paraná, demonstrando assim, a necessidade do desenvolvimento de pesquisas abordando este tema

### **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

Neste capítulo são apresentados os materiais e equipamentos utilizados no desenvolvimento deste trabalho, bem como a metodologia empregada.

Os testes realizados, foram divididos em etapas: determinação da massa seca do produto, determinação de isothermas de equilíbrio, secagem forçada, obtenção dos perfis de temperatura e de umidade das amostras.

Foi utilizada, como matéria-prima para a realização dos experimentos de isothermas e determinação da cinética de secagem, a erva-mate *in natura*, cultivada em erval a pleno sol na localidade de Cascavel-PR, fornecida para estudo pela Indústria Mate Laranjeiras Ltda., no período de setembro a dezembro de 2010.

#### **3.1 Caracterização das amostras**

##### **3.1.1 Espessura**

A espessura das amostras foi medida com paquímetro digital (STARRETT INOX - precisão 0,05 mm), apresentando espessura média de  $0,35 \pm 0,05$  mm.

##### **3.1.2 Gramatura**

A gramatura das folhas de erva-mate *in natura* foi medida com a pesagem de uma amostra de  $1 \text{ cm}^2$  e apresentou uma gramatura de  $75 \text{ g/m}^2$ .

### 3.1.3 Granulometria

As folhas foram trituradas manualmente com tamanhos aleatórios.

### 3.2 Determinação de massa seca

O teor de umidade do produto em análise, a erva-mate *in natura*, foi determinado pelo método de estufa a 105°C por 24 horas, conforme descrito por ARNOSTI (1997). Foram utilizados béqueres contendo, aproximadamente 2 g de amostra, colocados em estufa (Tecnal, TE-393/1-MP), com a temperatura controlada a 105±3°C por 24 horas. Após o período de secagem, as amostras foram pesadas e o teor de umidade determinado pelas seguintes equações (CANHA, 2000). As medidas foram realizadas em triplicata.

- Base úmida:

$$X_{\%b.u.} = \left( \frac{m_{\text{água+amostra}} - m_{\text{amostra seca}}}{m_{\text{água+amostra}}} \right) \quad (32)$$

- Base seca:

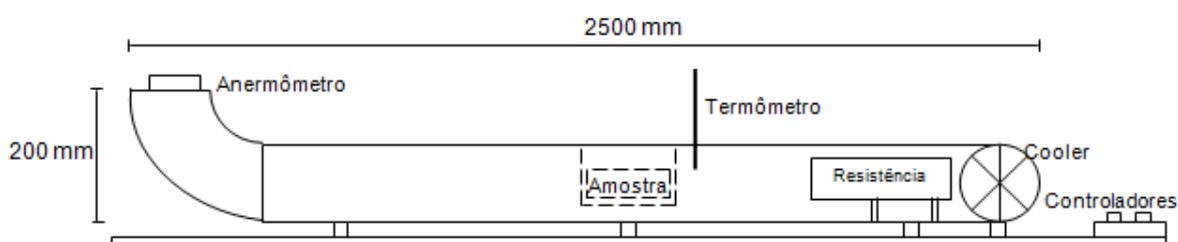
$$X_{\%b.s.} = \left( \frac{m_{\text{água+amostra}} - m_{\text{amostra seca}}}{m_{\text{amostra seca}}} \right) \quad (33)$$

### 3.3 Determinação da cinética de secagem

Para a secagem convectiva, as amostras de erva-mate *in natura* trituradas foram submetidas a um sistema de secagem através de um secador circular,

composto por um tubo galvanizado de 2500 mm de comprimento e 120 mm de diâmetro, uma resistência elétrica de 4000 W, um cooler com potência 25 W e dois controladores analógicos, um para a resistência e outro para o cooler.

O tubo cilíndrico e o cooler foram conectados e montados sobre um suporte de madeira. A resistência foi ligada ao controlador, que regula a temperatura no interior do tubo, mensurada pelo termômetro. O conjunto é acionado por um disjuntor elétrico. O fluxo de ar gerado no cooler escoava através da resistência elétrica e incide diretamente na amostra, que foi acondicionada dentro de um suporte metálico colocado no centro do diâmetro do tubo a 1000 mm da resistência. Na Figura 4 é apresentado o aparato experimental empregado na determinação das curvas cinéticas de secagem.

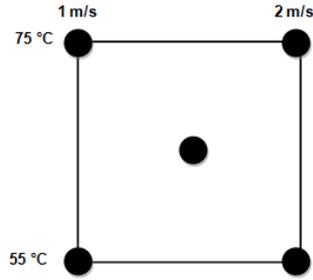


**Figura 4** Vista lateral do secador utilizado nos experimentos.

As amostras de erva-mate *in natura* triturada eram retiradas do secador para a determinação da massa em balança digital (Tecnal, B-TEC-210A com precisão de 0,0001 g) em intervalos pré-determinados, sendo posteriormente recolocada no secador imediatamente após a pesagem. As amostras ficaram no secador por um período suficiente para atingir o equilíbrio.

Foram selecionadas três temperaturas e três velocidades para o ar de secagem. As combinações de temperatura e da velocidade do ar foram as variáveis do experimento de determinação da cinética de secagem.

No experimento em questão, foram analisadas as temperaturas de 55°C, 65°C e 75°C e velocidade do ar de 1,0 m/s, 1,5 m/s e 2,0 m/s. A secagem envolvendo a temperatura de 65°C e 1,5 m/s corresponde ao ponto central. Este plano fatorial pode ser representado de acordo com a Figura 5.



**Figura 5** Representação do plano fatorial utilizado com a presença de ponto central.

A partir da variação da massa da amostra foi determinada a umidade de equilíbrio em função do tempo. Posteriormente, com o auxílio do software MAPLE, foram testados modelos apresentados na Tabela 3. Verificou-se qual melhor se ajustou ao conjunto de dados obtidos, a partir dos valores de  $R^2$ .

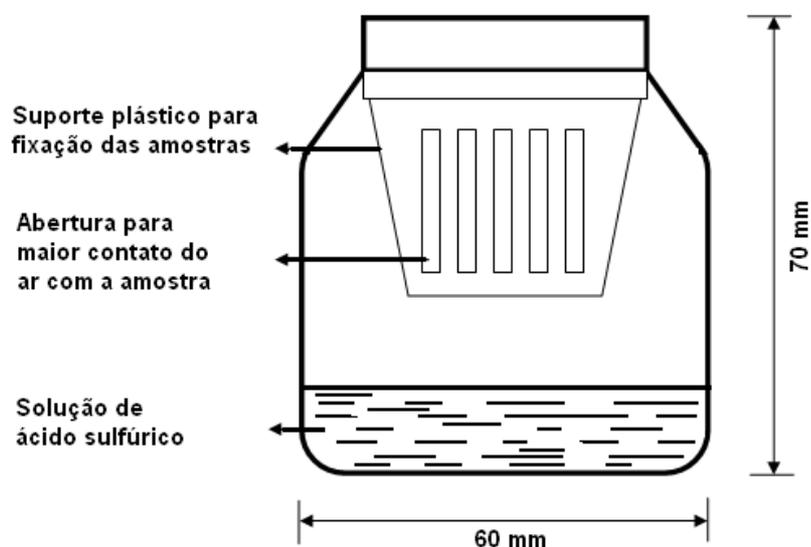
**Tabela 3** Modelos analisados para a cinética de secagem

Modelo	Expressão Matemática	Parâmetros Ajustados	
Newton	$X(t) = (X_0 - X_e)exp(-B \cdot t) + X_e$	B	(34)
Newton modificado	$X(t) = A(X_0 - X_e)exp(-B \cdot t) + X_e$	A B	(35)
Newton modificado – potência	$X(t) = A(X_0 - X_e)exp(-B \cdot t^n) + X_e$	A B n	(36)
Newton modificado – potência	$X(t) = (X_0 - X_e)exp(-B \cdot t^n) + X_e$	B N	(37)
Newton modificado – potência	$X(t) = A(X_0 - X_e)exp(-K \cdot U_r) + (1 + exp(-B \cdot t))X_e$	A B K	(38)
Difusivo	$X(t) = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} exp[-(2n+1)^2 \cdot \pi^2 D_{ef} \cdot t \cdot (X_0 - X_e) + X_e]$	$D_{ef}$	(39)

### 3.4 Determinações das isotermas de equilíbrio

Para a obtenção dos dados de equilíbrio, adotou-se o método estático, com a utilização de solução saturada de ácido sulfúrico.

Para o desenvolvimento dos experimentos de equilíbrio, as amostras foram trituradas e inseridas em recipientes plásticos com várias aberturas e estes, por sua vez, inseridos em recipientes de vidro, com 70 mm de altura e 60 mm de diâmetro, hermeticamente fechados e com temperatura controlada, garantindo uma atmosfera constante. A Figura 6 ilustra os recipientes utilizados.



**Figura 6** Conjunto de recipientes utilizados para os experimentos de equilíbrio.

No interior de cada recipiente de vidro havia 20 ml das soluções de ácido sulfúrico, em dez concentrações diferentes, variando de 25 a 70%, em intervalos de 5%. Esta variação na concentração do ácido garantiu uma umidade relativa diferente para cada uma das concentrações.

Os valores da umidade relativa do ácido sulfúrico, em cada concentração utilizadas nos experimentos são apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4** Valores de umidade relativa para as concentrações de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em função das temperaturas

Conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30°C	45°C	60°C
25%	0,817	0,824	0,830
30%	0,747	0,753	0,776
35%	0,666	0,674	0,682
40%	0,565	0,574	0,584
45%	0,461	0,470	0,488
50%	0,355	0,366	0,388
55%	0,260	0,267	0,287
60%	0,170	0,178	0,199
65%	0,097	0,102	0,124
70%	0,045	0,049	0,061

Fonte: Perry & Chilton (1983).

Os recipientes permaneceram em estufa com circulação de ar (Tecnal, TE-394/1-MP) por um período de 21 dias, tempo necessário para que atingissem o equilíbrio. Utilizou-se uma massa inicial variando de 1 a 3 g. As pesagens foram realizadas no oitavo, décimo sexto e vigésimo primeiro dia em balança analítica (Tecnal, B-TEC-210A com precisão de 0,0001 g). A reprodutibilidade dos dados foi verificada por meio de tréplicas. Os experimentos foram realizados em três temperaturas diferentes, sendo 30°C, 45°C e 60°C, todas em triplicata.

Com os valores obtidos para a massa de equilíbrio e massa seca foi possível calcular as umidades de equilíbrio das amostras ( $X_e$ ). Com estes resultados, foram geradas as isotermas de equilíbrio, com  $X_e$  no eixo das abscissas e  $U_r$  (umidade relativa obtida dentro de cada frasco) no eixo das ordenadas, para cada temperatura em que foram realizados os experimentos. Em seguida, com o auxílio do software MAPLE, foram testados os modelos dispostos na Tabela 5 e verificou-se qual melhor se ajustou ao conjunto de dados obtidos, através dos valores de  $R^2$ .

**Tabela 5** Modelos de analisados para isotermas de sorção.

Modelo	Expressão Matemática	Parâmetros Ajustados
Luikov	$X_e = \frac{A}{1 + BT \ln\left(\frac{1}{U_r}\right)}$	A B (40)
Keey	$X_e = \frac{A}{1 + BT^3 \ln\left(\frac{1}{U_r}\right)}$	A B (41)

Henderson (1952)	$X_e = A \left( \frac{1}{T} \right) \ln \left( \frac{1}{1 - U_r} \right)^B$	A B	(42)
Chung & Pfof	$X_e = -\frac{1}{A} \ln \left( \frac{T}{-B} \ln(U_r) \right)$	A B	(43)
Henderson-Thompson	$X_e = \left( \frac{\ln \left( \frac{1}{1 - U_r} \right)}{A(T + B)} \right)^{\frac{1}{C}}$	A B C	(44)
Halsey modificado	$X_e = \left( \frac{\exp(AT + B)}{-\ln(U_r)} \right)^C$	A B C	(45)
Owsin modificado	$X_e = (A + BT) \left( \frac{U_r}{1 - U_r} \right)^C$	A B C	(46)
Smith modificado	$X_e = (A + BT) - (C + DT)(1 - U_r)^C$	A B C D	(47)

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos em cada experimento realizado, relatando cada modelo matemático utilizado e seus respectivos ajustes.

### 4.1 Determinação da massa seca

Foi determinada a massa seca das folhas de erva-mate *in natura*, conforme apresentado na Tabela 6.

**Tabela 6** Massa inicial e final de erva-mate *in natura*

Produto	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)
Folhas trituradas	20,3005	6,7581

O teor de umidade inicial em base úmida foi obtido de acordo com a Equação (32):

$$X_{\%b.u.} = 66,71$$

O cálculo do teor de umidade inicial em base seca, obtido pela Equação (33), apresentou o seguinte resultado:

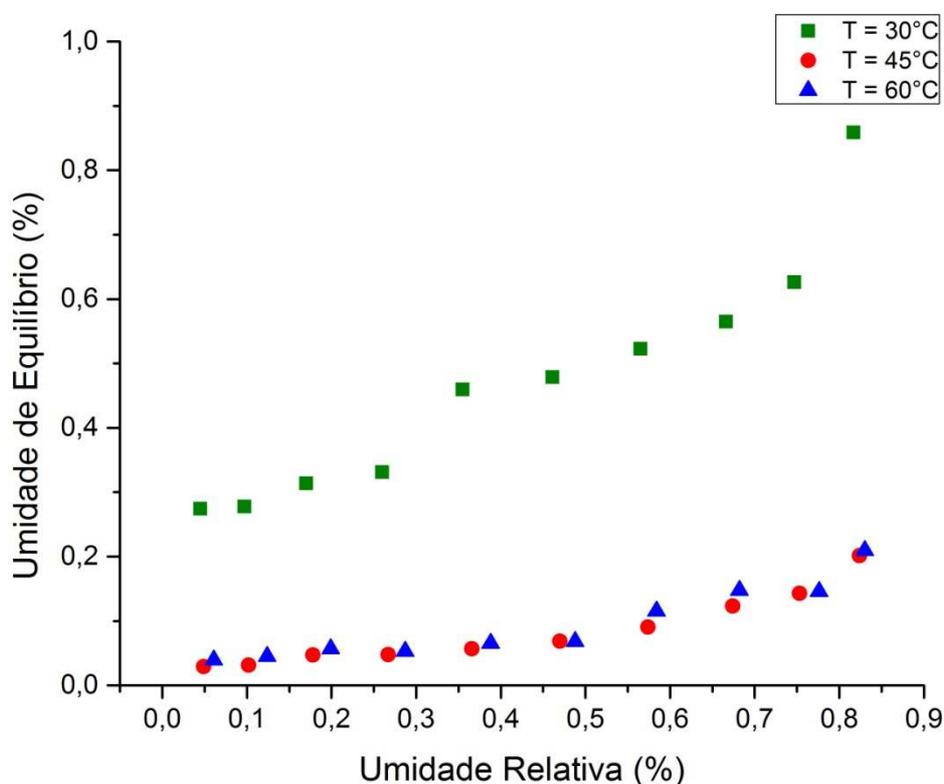
$$X_{b.s.} = 2,00$$

Os teores de umidade foram utilizados, posteriormente, para o cálculo da umidade de equilíbrio de cada amostra.

A erva-mate tem um alto índice de variação no teor de umidade, influenciado diretamente pelo período do ciclo vegetal no qual a planta se encontra e pelas condições climáticas incidentes.

#### 4.2 Isotermas de sorção estáticas

Para a determinação das isotermas, foram realizadas medidas de umidade de equilíbrio nas temperaturas de 30, 45 e 60°C. Com base nos dados da umidade de equilíbrio média, obtidos nos experimentos, e com a umidade relativa para o ácido sulfúrico, em cada temperatura empregada (PERRY & CHILTON, 1983), apresentou-se na Tabela 4, foi possível traçar as curvas de equilíbrio. Na Figura 7, apresenta-se a isoterma de equilíbrio de sorção nas temperaturas de 30°C, 45°C e 60°C para a erva-mate *in natura*.



**Figura 7** Isoterma de equilíbrio de sorção de água em diferentes temperaturas.

A análise dos dados revela que a umidade de equilíbrio diminui com o aumento da temperatura do ar em equilíbrio. Resultados semelhantes foram encontrados para outros alimentos, tais como batata, frutas e pimentão vermelho (MARCINKOWSKI, 2006). Este comportamento ocorre devido ao aumento da temperatura do ar que proporciona a elavação da pressão de vapor no interior das amostras, aumentando a velocidade da transferência de umidade contida no produto.

#### 4.2.1 Ajuste dos modelos de isotermas

Os valores experimentais da umidade de equilíbrio da erva-mate *in natura*, para as temperaturas empregadas e diversos incrementos de umidade relativa foram correlacionados, ajustados e avaliados, utilizando-se os modelos de Luikov, Keey, Henderson, Chung & Pfof, Henderson-Thompson, Halsey modificado, Owsin modificado e Smith modificado.

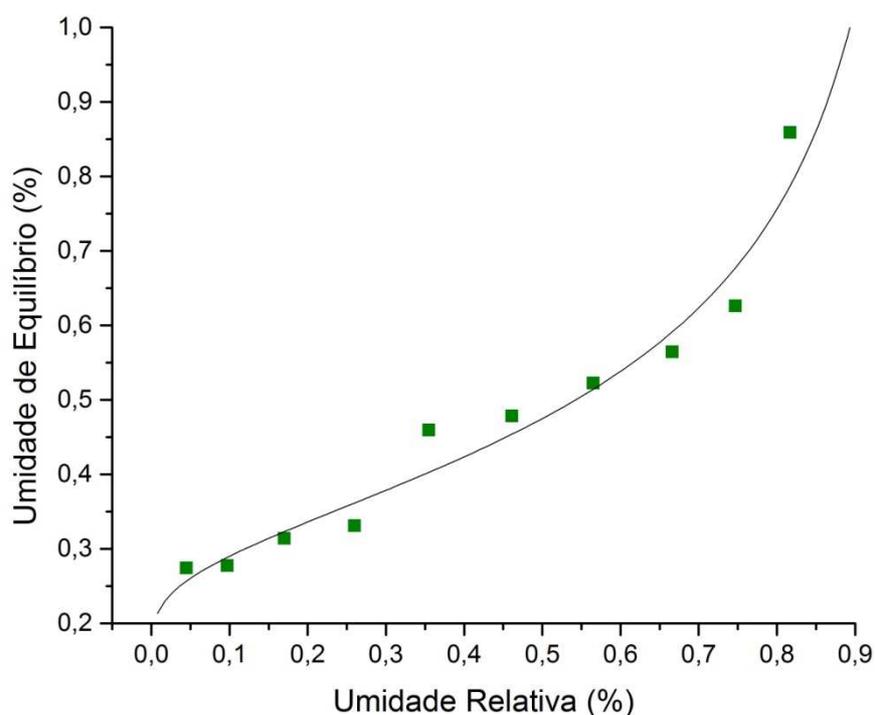
Os parâmetros dos modelos foram estimados para cada temperatura e calculado o desvio médio e o coeficiente de correlação ( $R^2$ ). Na Tabela 7, apresentam-se os resultados do ajuste dos modelos.

**Tabela 7** Parâmetros ajustados dos modelos de equilíbrio para erva-mate *in natura*

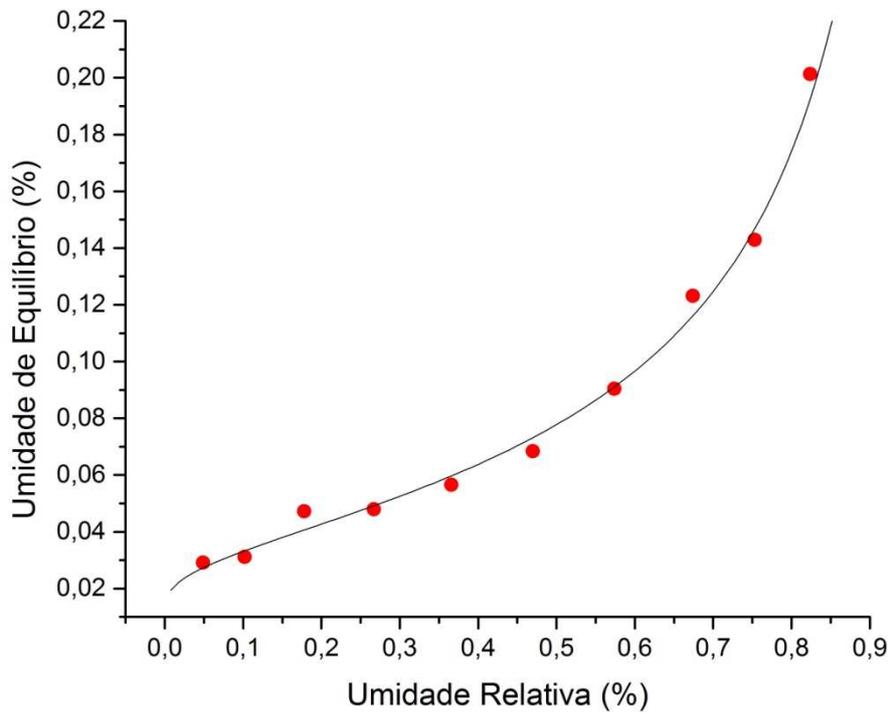
Modelo	T (°C)	A	B	C	D	Desvio Médio	R2 (%)
Luikov	30	20,34	0,25	-	-	41,78	43,82
	45	19,30	19,30	-	-	20,23	76,46
	60	17,52	0,98	-	-	28,10	59,91
Keey	30	20,34	0,25	-	-	99,99	7,23
	45	12,07	0,00	-	-	20,23	76,48
	60	12,07	0,00	-	-	28,10	59,89
Henderson 1952	30	171,42	0,30	-	-	8,12	85,12
	45	32,76	0,52	-	-	15,29	82,17
	60	36,28	0,47	-	-	18,67	77,29
Chung & Pfof	30	171,42	0,30	166,52	-	110,50	8,52
	45	24,95	835,78	162,03	-	15,26	78,85
	60	24,68	877,23	-192,12	-	17,14	76,21

Henderson-Thompson	30	0,08	-229,27	0,30	-	8,12	85,12
	45	0,83	-230,82	0,52	-	15,29	82,17
	60	1,01	-230,96	0,47	-	18,67	77,29
Halsey modificado	<b>30</b>	<b>-0,02</b>	<b>6,67</b>	<b>0,41</b>	-	<b>6,27</b>	<b>95,50</b>
	<b>45</b>	<b>-0,03</b>	<b>6,41</b>	<b>0,71</b>	-	<b>5,62</b>	<b>99,19</b>
	<b>60</b>	<b>-0,03</b>	<b>7,25</b>	<b>0,61</b>	-	<b>11,22</b>	<b>94,15</b>
Owsin modificado	30	31,97	-0,10	0,25	-	7,18	91,37
	45	31,14	-0,09	0,43	-	11,38	93,04
	60	32,47	-0,09	0,38	-	14,99	87,97
Smith modificado	30	29,30	-0,09	31,41	0,10	5,69	94,89
	45	29,80	-0,09	30,94	-0,09	7,71	95,49
	60	29,71	-0,08	31,05	-0,09	11,69	91,43

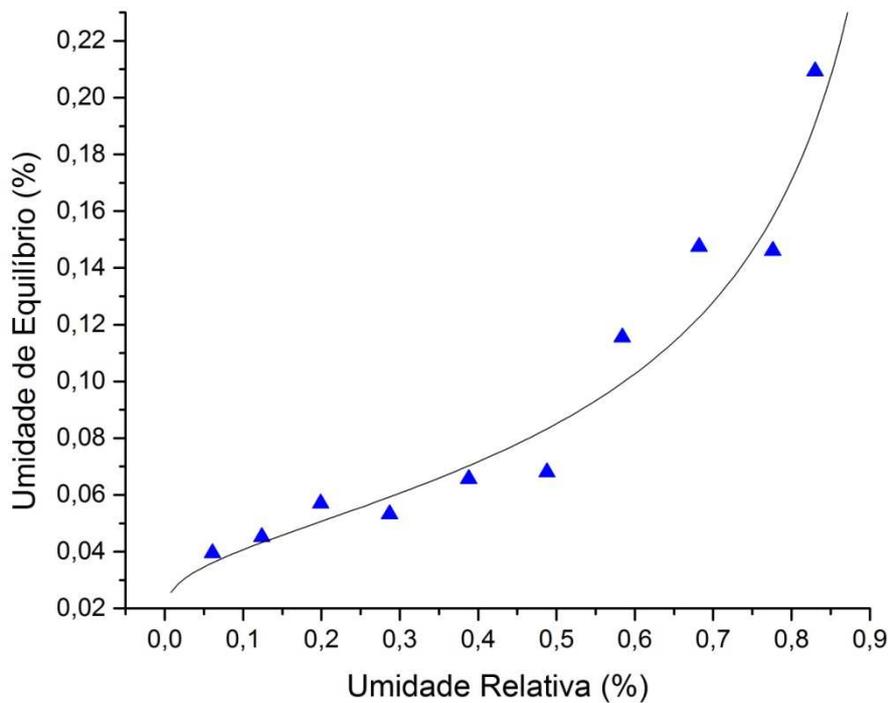
De forma geral, o modelo de Halsey modificado teve o melhor ajuste para as três temperaturas investigadas, com valores dos coeficientes de correlação ( $R^2$ ) superiores a 94%. O modelo é apresentado nos gráficos das Figuras 8, 9 e 10 em que os pontos representam os dados experimentais e as curvas os resultados obtidos pela utilização do modelo.



**Figura 8** Isoterma de sorção de água na temperatura de 30°C ajustada pelo modelo de Halsey modificado.



**Figura 9** Isoterma de sorção de água na temperatura de 45°C ajustada pelo modelo de Halsey modificado.



**Figura 10** Isoterma de sorção de água na temperatura de 60°C ajustada pelo modelo de Halsey modificado.

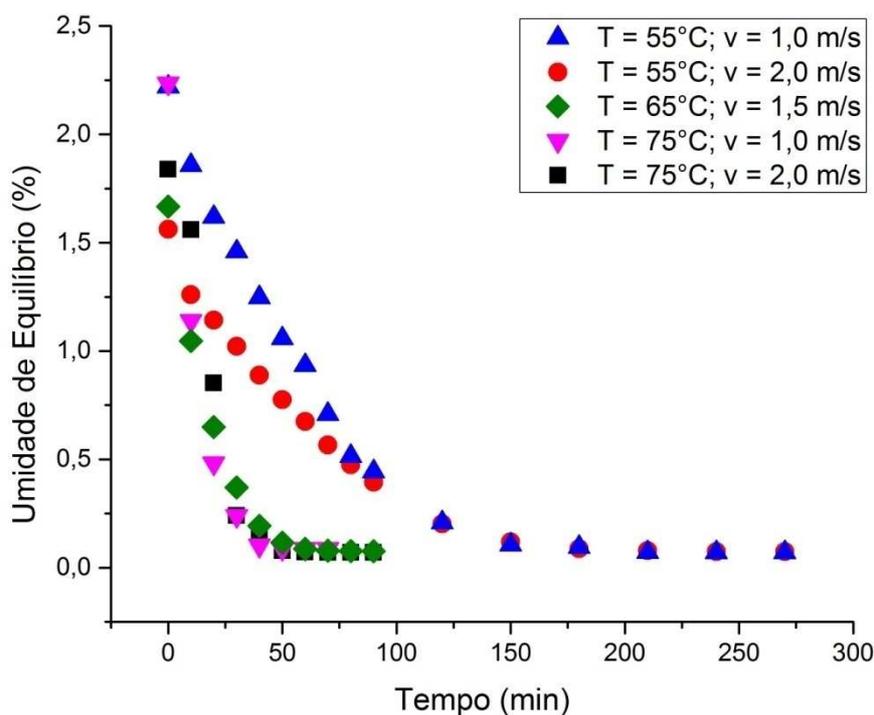
### 4.3 Cinética de secagem

Para a determinação das curvas cinéticas de secagem, neste experimento, foram realizadas medidas de massa em função do tempo da amostra nas temperaturas de 55°C, 65°C e 75°C, obtidas com a velocidade de ar de 1,0 m/s, 1,5 m/s e 2,0m/s. O gráfico apresentado na Figura 11, expressa o tempo de secagem em minutos no eixo das abscissas e a umidade adimensional no eixo das ordenadas. Nas curvas de secagem observa-se um efeito positivo da temperatura sobre a taxa de secagem, ou seja, a taxa de remoção de umidade do material processado aumenta com o aumento da temperatura, alcançando-se a condição de equilíbrio mais rapidamente.

A variação da velocidade do ar de secagem também tem influência direta na perda de umidade das amostras, onde o aumento da velocidade do ar de secagem proporciona uma maior taxa de secagem do material, diminuindo o tempo necessário para atingir a umidade de equilíbrio. Os dois comportamentos são típicos, representativos de todos os experimentos realizados.

Entre os experimentos realizados, a condição estabelecida com temperatura de 75°C e velocidade do ar de secagem de 2 m/s, maior temperatura e maior velocidade do ar de secagem, obteve o melhor resultado para a remoção de umidade do material.

Ao analisar isoladamente cada uma das duas variáveis do estudo, verificou-se que a temperatura exerce a principal influência no processo de secagem da erva-mate, uma vez que proporciona a diminuição significativa do tempo de secagem do produto. Este comportamento também foi encontrado em estudos realizados com proteína texturizada de soja (MARCINKOWSKI, 2006) e limão siciliano (SILVA, 2007).



**Figura 11** Curvas de secagem para erva-mate *in natura*.

#### 4.3.1 Ajuste dos modelos de cinética de secagem

Com o objetivo de obter equações que descrevam a cinética de secagem da erva-mate *in natura*, foram analisados os resultados de ajuste dos modelos de Newton, Newton modificado, Newton modificado – potência com dois parâmetros ajustados, Newton modificado - potência com três parâmetros ajustados e Difusivo nas diferentes condições de temperatura, de modo a se obter o que melhor descreve o processo, com base nos menores desvios médios e os maiores coeficientes de correlação ( $R^2$ ) entre os valores preditos e os experimentais.

Vale salientar que existem outros modelos, mais complexos, que também descrevem a cinética de secagem. Entretanto, a maior complexibilidade do modelo exige um maior esforço computacional para sua resolução. Desta forma,

os modelos empíricos e com solução analítica ainda são os mais utilizados para prever o comportamento do processo.

Na Tabela 8, são apresentados os resultados de acordo com os respectivos modelos analisados.

**Tabela 8** Parâmetros ajustados dos modelos de secagem para erva-mate *in natura*

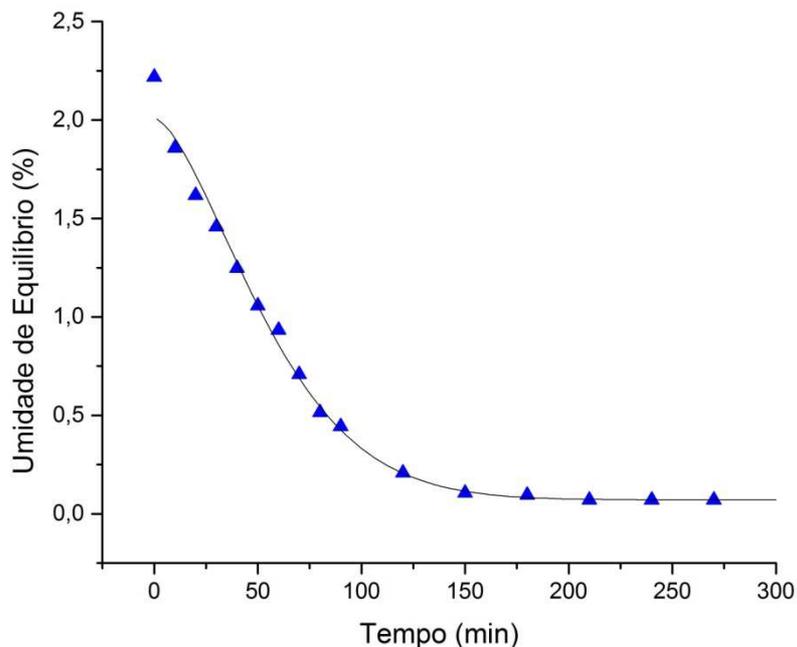
Modelo	T (°C)	v (m/s)	A	B	n	k	Def/4*L <sup>2</sup>	Desvio	R2 (%)
Newton	55	1,0		0,0226				17,72	94,07
	55	2,0		0,0203				15,29	95,96
	65	1,5		0,0678				13,10	97,65
	75	1,0		0,0982				13,87	98,25
	75	2,0		0,0818				16,31	83,30
Newton Modificado	55	1,0	1,25	0,0245				15,19	92,49
	55	2,0	1,18	0,0219				13,87	94,30
	65	1,5	1,18	0,0717				12,15	95,90
	75	1,0	1,15	0,1028				13,82	96,47
	75	2,0	1,26	0,0873				16,31	83,57
Newton Modificado Potência	<b>55</b>	<b>1,0</b>	<b>0,90</b>	<b>0,0015</b>	<b>1,56</b>			<b>4,41</b>	<b>99,13</b>
	<b>55</b>	<b>2,0</b>	<b>0,85</b>	<b>0,0011</b>	<b>1,59</b>			<b>3,27</b>	<b>98,45</b>
	65	1,5	0,93	0,0118	1,46			3,58	99,28
	75	1,0	0,96	0,0229	1,40			5,71	99,70
	75	2,0	1,05	0,0041	1,84			5,96	99,20
Newton Modificado Potência	55	1,0		0,0028	1,44			5,36	98,72
	55	2,0		0,0033	1,38			5,62	97,96
	<b>65</b>	<b>1,5</b>		<b>0,0156</b>	<b>1,39</b>			<b>3,57</b>	<b>99,50</b>
	<b>75</b>	<b>1,0</b>		<b>0,0271</b>	<b>1,37</b>			<b>5,38</b>	<b>99,83</b>
	<b>75</b>	<b>2,0</b>		<b>0,0032</b>	<b>1,91</b>			<b>5,86</b>	<b>99,26</b>
Newton Modificado Potência	55	1,0	0,62	$8,24 \times 10^{-8}$		0,02		15,19	92,49
	55	2,0	0,59	$3,00 \times 10^{-8}$		0,02		13,87	94,30
	65	1,5	0,58	$5,74 \times 10^{-8}$		0,07		12,15	95,90
	75	1,0	0,57	$1,34 \times 10^{-6}$		0,10		13,82	96,47
	75	2,0	0,63	$3,02 \times 10^{-7}$		0,08		16,31	83,56
Difusivo	55	1,0					0,0021	23,48	86,57
	55	2,0					0,0019	21,04	89,71
	65	1,5					0,0064	16,44	94,75
	75	1,0					0,5774	31,86	68,83
	75	2,0					0,0078	18,65	78,07

Dentre os modelos avaliados, verificou-se que o modelo de Newton modificado com ajuste de três parâmetros foi o que melhor se ajustou aos dados

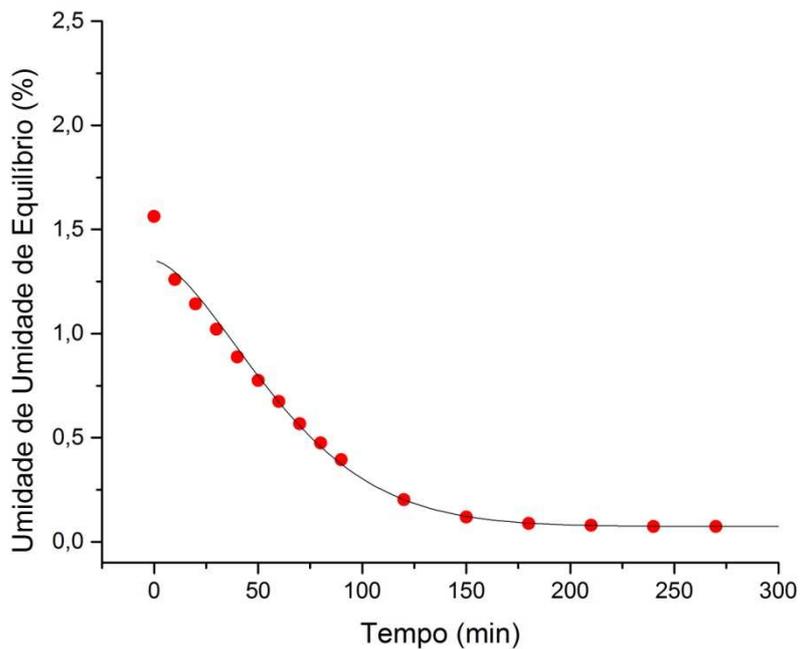
observados para a temperatura de 55°C e velocidades de ar de 1,0 m/s e 2,0 m/s, apresentando um desvio médio de 4,41 e 3,27, respectivamente, e um coeficiente de correlação superior a 98%, o que significa um bom ajuste do modelo para representação do fenômeno de secagem.

Para as temperaturas de 65°C e 75°C, observou-se que o modelo de Newton modificado com ajuste dos parâmetros B e n apresentou o melhor resultado, com coeficientes de correlação superiores a 99,26%.

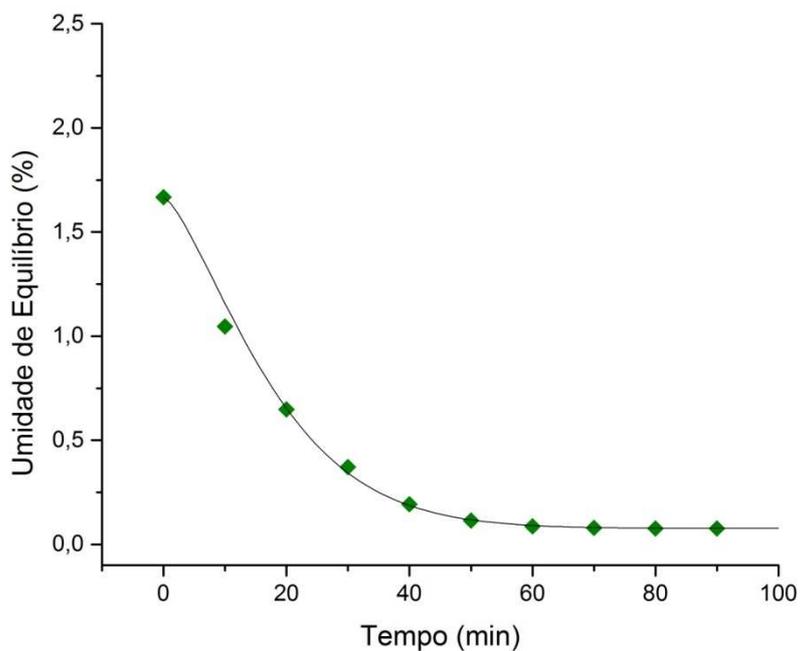
Para ilustrar a representatividade dos melhores modelos, apresentam-se, nas Figuras 12, 13, 14, 15 e 16, as curvas de umidade em função do tempo.



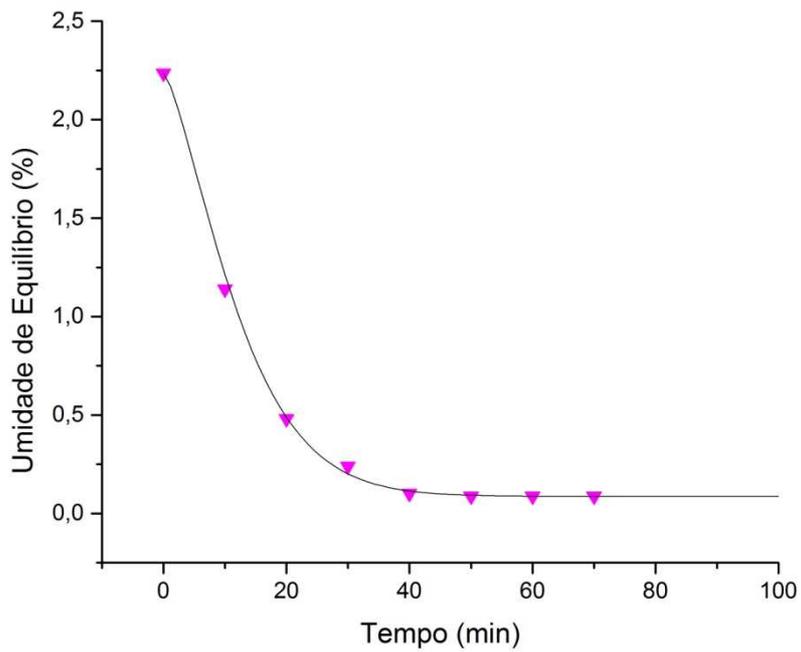
**Figura 12** Curva de secagem de erva-mate na temperatura de 55°C e velocidade de ar de 1,0m/s ajustadas pelo modelo Newton modificado com três parâmetros ajustados (A, B e n).



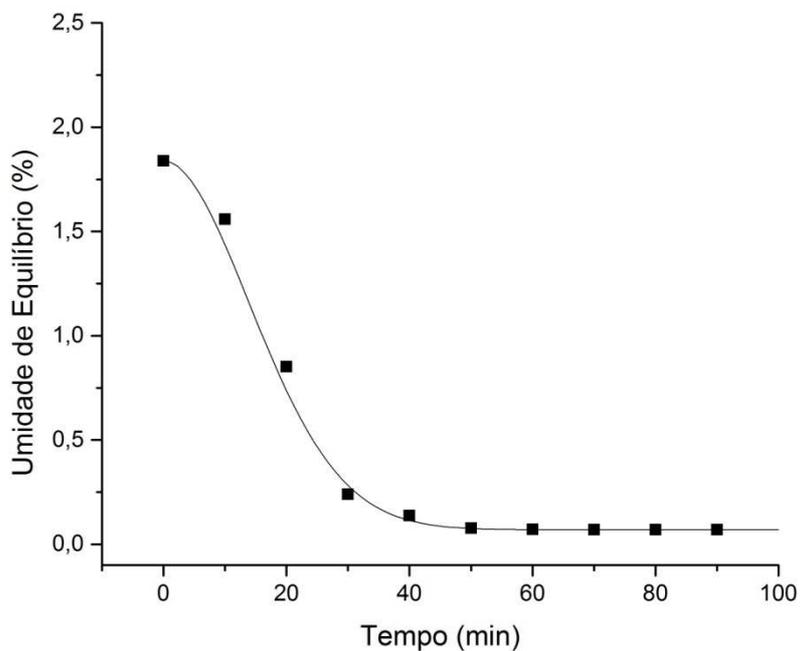
**Figura 13** Curva de secagem de erva-mate na temperatura de 55°C e velocidade de ar de 2,0m/s ajustadas pelo Newton modificado com três parâmetros ajustados (A, B e n).



**Figura 14** Curva de secagem de erva-mate na temperatura de 65°C e velocidade de ar de 1,5m/s ajustadas pelo modelo Newton modificado com dois parâmetros ajustados (B e n).



**Figura 15** Curva de secagem de erva-mate na temperatura de 75°C e velocidade de ar de 1,0m/s ajustadas pelo modelo Newton modificado com dois parâmetros ajustado (B e n).



**Figura 16** Curva de secagem de erva-mate na temperatura de 75°C e velocidade de ar de 2,0m/s ajustadas pelo modelo Newton modificado com dois parâmetros ajustado (B e n).

## 5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi investigada a secagem da erva-mate e realizados testes para obtenção da cinética e das isotermas de sorção.

Os experimentos cinéticos foram realizados na temperatura de 55°C, 65°C e 75°C com vazão de ar de 1,0 m/s, 1,5 m/s e 2,0 m/s. A melhor condição para remoção da umidade de erva-mate foi alcançada na com temperatura de 75°C e velocidade do ar de secagem de 2 m/s.

Foram testados os modelos de Newton, Newton modificado, Newton modificado – potência com dois parâmetros ajustados, Newton modificado - potência com três parâmetros ajustados e Difusivo.

O modelo de Newton modificado – potência com três parâmetros ajustados foi o que melhor descreveu a cinética de secagem para a temperatura de 55°C e velocidades do ar de 1,0 m/s e 2,0 m/s.

Para a temperatura de 65°C com velocidade do ar de 1,5 m/s e temperatura de 75°C velocidades do ar de 1,0 m/s e 2,0 m/s, o modelo de Newton modificado - potência com dois parâmetros ajustados obteve o melhor resultado.

Os experimentos de isoterma de sorção de água foram realizados nas temperaturas de 30°C, 45°C e 60°C, pelo método estático. A umidade de equilíbrio apresentou comportamento típico, diminuindo com o aumento da temperatura do ar. A menor umidade de equilíbrio foi obtida com a temperatura de 60°C, a maior temperatura entre as três analisadas.

Foram testados os modelos Luikov, Keey, Henderson, Chung & Pfof, Henderson-Thompson, Halsey modificado, Owsin modificado e Smith modificado. O modelo de Halsey modificado foi o que melhor descreveu as isotermas de sorção para as três temperaturas investigadas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY OF AGRICULTURAL ENGINEERS – ASAE. **ASAE Standard: D245.4: Moisture Relationship of Grains**, 1991.

AGUERRE, R. J.; SUAREZ, C.; VIOLLAZ, P. Z. **New BET type multi-layer sorption isotherms**. Part II: Modeling water sorption in foods. *In: Lebensm - Wiss u. Tech.* [s.n.], v. 22, p.192-195, 1989.

AGUIRRE, J. M., FILHO, J. G. Desidratação de frutas e hortaliças. **Manual técnico**. CIAL/ITAL, Campinas, 2000.

ALMEIDA, O.; CALÇADA, L. A.; MASSARANI, G. **Análise de um sistema para levantamento de Isotermas de secagem**. *Revista Universidade Rural, Série Ciências Exatas da Terra*, Rio de Janeiro, v. 21, n. 1, p. 49-53, 2002.

ALONSO, L. F. T. **Desenvolvimento de um aplicativo para o projeto de secadores industriais**. Campinas – SP: Engenharia Agrícola - FEAGRI - UNICAMP, 1998. 49 p. Tese (Doutorado).

ALVAREZ, P. I. **Conceptos y modelos para el secado de materiales biológicos: aplicación al secado de harina de pescado** *In: FREIRE, J. T.; SILVEIRA, A. M. da. Tópicos especiais em sistemas particulados*. São Carlos – SP: UFSCar, 1998. p. 161-199.

ALVES, L. F. A.; SANTANA, D. L. Q.; NEVES, P. M. O. J.; OLIVEIRA, R. C. **Ácaros fitófagos da erva-mate: situação atual e perspectivas de controle**. *In: CONGRESSO SUL-AMERICANO DA ERVA-MATE, 2.; REUNIÃO TÉCNICA DA ERVA-MATE, 3., 2000. Encantado. Anais*. Porto Alegre: Ed. UFRGS, 2000. p. 39-42.

- ANDRADE, Fabiana Maia. **Diagnóstico da cadeia produtiva da *Ilex paraguariensis* st. hill. - erva-mate.** São Mateus do Sul – PR: Fundo Brasileiro para a Biodiversidade/FUNBIO, 1999.
- ANUÁRIO BRASILEIRO DA ERVA-MATE.** Santa Cruz do Sul: Gazeta, 1999. 64 p.
- ARNOSTI JR, S. **Desenvolvimento de um secador transportador do tipo esteira com escoamento cruzado e caracterização de sementes de gramíneas.** São Carlos – SP: PPG-EQ/UFSCar, 1997. 95 p. Dissertação (Mestrado).
- BARROZO, M. A. S.; SARTORI, D. J. M.; FREIRE, J. T. **Transferência de calor e massa em leito deslizante e escoamentos cruzados. Secagem de sementes de soja.** In: FREIRE, J. T.; SILVEIRA, A. M. da. **Tópicos Especiais em Sistemas Particulados.** Cap. 4, PPG–EQ/UFSCar, p. 119-159. 1998.
- BARROZO, M. A. S. **Transferência de Calor e Massa entre o Ar e Sementes de Soja em Leito Deslizante e Escoamentos Cruzados.** São Carlos – SP: PPG-EQ/UFSCar, 1995. 163 p. Tese (Doutorado).
- BARROZO, M. A. S., OLIVEIRA, D. T., SANCINETI, G. P., RODRIGUES, M. V., 2000, “**A study of the desorption isotherms of lentils**”. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 17, p. 105-109.
- BASTOS, D. H. M.; TORRES, E. A. F. S. **Bebidas a base de erva-mate (*Ilex paraguariensis*) e saúde pública.** *Nutrire: Revista da Sociedade Brasileira de Alimentos.* São Paulo, SP. v. 26, p. 77-89, dez. 2003.
- BENDLIN, R. C. S. **Secagem convectiva de erva-mate.** Florianópolis - SC: Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos. - UFSC, 2003. 93 p. Dissertação (Mestrado).

- BERGER, D.; PEI, D. C. T. **Drying of hygroscopic capillary porous solids: a theoretical approach.** *Inst. Journal Heat and Mass Transfer.* v. 16, p. 293-302. 1973.
- BRASIL. Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária. **Regras para análise de sementes.** Brasília – DF, 1992. 365 p.
- BRUIN, S.; LUYBEN, K. CH. A. M.; Drying of food Materials: a review of recent Developments, 1980. pp. 155-215, in MUJUMDAR, A. S., **Advances in Drying**, v. 1, Hemisphere Publishing Corporation, Washington D.C.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, T. H.; TELLER, F. **Adsorption of gases in multimolecular layers.** *In: G. Am. Chem. Soc.*, [s.n.], v. 60, n. 2, p. 309-319. 1938.
- CANHA, M. A. **Estudo da transferência de massa na secagem de Gelatina.** Determinação de isotermas de equilíbrio de umidade. Maringá – PR: Depto. Engenharia Química, UEM, 2000. 71 p. Dissertação (Mestrado).
- CARVALHO, P. E. R. **Espécies florestais brasileiras:** recomendações silviculturais, potencialidades e uso da madeira. Curitiba: EMBRAPA/CNPFlorestas, 1994.
- CHEN, C. S.; CLAYTON, J. T. **Conceitos de processo e equipamentos de secagem.** *In: Transactions of the ASAE.* v. 14, p. 927. 1971
- CHEN, C. S. **Conceitos de processo e equipamentos de secagem.** *In: Transactions of the ASAE.* v. 14, p. 924. 1971
- CHINNAN, M. S.; BEAUCHAT, L. R. **Sorption isotherms of whole cowpeas and flours.** *In: Lebensm - Wiss u. Tech.*, [s.n.], 1985. v. 18, p. 83-88.

- CHUNG, D.S.; PFOST, H. B. **Conceitos de processo e equipamentos de secagem.** *In: Transactions of the ASAE.* v. 10, p. 594. 1967.
- COSTA, S. G. **A erva-mate.** Curitiba: Coleção Farol do Saber, 1995. 132 p.
- COULSON, J. M.; RICHARDSON, J. F. **Tecnologia química.** Vol. II: Operações Unitárias. 2. ed., Lisboa , Portugal: Fundação Calouste Gulbenkian, 1968. Cap. 15 - Sedimentação, fluidização e transferência. p.510-544.
- CRANK, J. **The mathematics of diffusion.** 2. ed. Oxford: Oxford University Press, 1975.
- CREMASCO, M. A., **Fundamentos de transferência de massa.** Campinas –SP: Editora da UNICAMP, 1998. p. 110-119.
- DAUDIN, J. D. **Calcul des cinétiques de séchage par l'air chaud des produits biologiques solides.** *Sciences des Aliments*, Paris: Institut National Agronomique, v. 3, p.1-36. 1983.
- EMATER PARANÁ. **Realidade Ervateira do Paraná.** Curitiba, 2000. 25 p.
- FELLOWS, P. **Food processing technology: principles and practice.** Published jointly by Ellis Horwood Ltd., Chichester, England and VCA Verlagsgesellschaft GmbH, Weinheim, Federal Republic of Germany, 1988.
- FOUST, A. S. **Princípios de operações unitárias.** 2. ed, Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois, 1982. 408 p.
- GAL. S. **Recent advances in techniques for the determination of sorption isotherms.** *In: Duckworth, R. B. (Editor). Water Relations of Foods.* Nova Iorque: Academic Press, 1975, p. 139-154.

- GEANKOPLIS, C.J., 1993, ***Transport processes and unit operations***. 3rd ed. USA: Prentice–Hall, cap. 9, p. 521-583.
- GOMES, Raul. **Aspectos gerais e econômicos do Paraná**. *In: Guia Globo Paraná de Importação e Exportação (1953-1954)*. Porto Alegre: Clarim, 1953, p. 103-206.
- HALSEY, G. **Conceitos de processo e equipamentos de secagem**. *In: The Journal of Chemical Physics*. [s.n.], 1948. v. 16, n. 10, p. 931-937.
- HENDERSON, S. M. (1952). **A basic concept of equilibrium moisture**. *Agricultural Engineering*, 33, 29–32.
- IGLESIAS, H.; CHIRIFE, J. **Prediction of the effect of temperature on water sorption isotherms of food material**. *Journal of Food Technology*, Oxford, v. 11, p. 109-116, 1976.
- JENSEN, S. **Modelagem e investigação experimental dos processos de secagem e extração de ervamate (*Ilex paraguariensis*)**. Curitiba – PR: PPGTA - UFPR, 2011. 117 p. Tese (Doutorado).
- KELVIN & LANGMUIR, I. **The adsorption of gases in a plane surfaces of glass, mica and platinum**. *In: J. Am. Chem. Soc.*, [s.n.], v. 46, p. 1361-1403, 1918.
- LEWIS, W. K. **The rate of drying of solids materials**. *In: Symposium on Drying*. The Journal of IeE.Ch. v. 13, v. 5, p. 427-432. 1921.
- LINHARES, T. **História econômica do mate**. Rio de Janeiro: José Olympio, 1969. 522 p. (Coleção documentos brasileiro).
- LUIKOV, A. V. **Heat and mass transfer in capillary-porous bodies**. [s.l.]. Pergamon Press, 523 p., 1966.

- LUYBEN, K.; OLIEMAN, J. J.; BRUIN, S. **Concentration dependent diffusion coefficients derived from experimental drying curves.** *In: INTERNATIONAL DRYING SYMPOSIUM, 2, 1980, Montreal. Proceedings, NEW YORK: Hemisphere Publishing Corporation, 1980 v. 2, p. 233- 243.*
- KRISCHER, O. **Der Wärme- und Stoffaustausch im Trocknungsgut.** Berlin: Verein deutscher Ingenieure, 1942. 22 p.
- MACCARI JUNIOR, A. **Análise do pré-processamento da erva-mate para chimarrão.** Campinas – SP: Engenharia Agrícola - FEAGRI - UNICAMP, 2005. 199 p. Tese (Doutorado).
- MACCABE, W. L.; SMITH, J. C. **Unit operations of chemical engineering.** Singapore: McGraw-Hill, Inc., 1976
- MACEDO, R. M. P. R. **Aplicação de metodologia de planejamento de experimentos para formulação de massas cerâmicas para telhas.** Natal – RN: Ciência e Engenharia de Materiais - UFRN, 2007. 103 p. Tese (Doutorado).
- MANCINI, M. C. **Transferência de massa em secadores de grãos.** Rio de Janeiro – RJ: PEQ/COPPE/UFRJ, 1996. 142 p. Tese (Doutorado).
- MARCINKOWSKI, E. A. **Estudo da cinética de secagem, curvas de sorção e predição de propriedades termodinâmicas da proteína texturizada de soja.** Porto Alegre - RS: Depto. Engenharia Química, UFRGS, 2006. 127 p. Dissertação (Mestrado).
- MAROULIS, Z. B.; TSAMI, E.; MARINOS-KOURIS, D.; SARAVACOS, G. D. **Application of the GAB model of the moisture sorption isotherms for dried fruits.** *Journal of Food Science.* [s.n.], v. 7, n. 1, p. 63-78. 1988.

- MAZZA, G.; LEMAUGUER, M. **Dehydration of onion: some theoretical and practical considerations.** *Journal of food technology*, v. 15, n. 2, p. 181-194, 1980.
- MAZUCHOWSKI, J. Z. **Controle de qualidade da erva-mate com vistas à certificação.** In: CONGRESSO SUL-AMERICANO DA ERVA-MATE, n. 33, Curitiba. *Anais*. Curitiba: Embrapa, 1997. p. 99-119.
- MAZUCHOWSKI, J. Z. **Influência de níveis de sombreamento e de nitrogênio na produção de massa foliar da erva-mate *Ilex paraguariensis* St. Hil.** Curitiba - PR: Departamento de Solos e Engenharia Agrícola - UFPR, 2004. 94 p. Dissertação (Mestrado).
- MOTTA LIMA, O. C. **Estudo sobre a secagem de folhas de celulose.** Rio de Janeiro – RJ: PEQ/COPPE-UFRJ, 1999, p. 176. Tese (Doutorado).
- MUJUMDAR, A. S., 1987, **Handbook of industrial drying.** New York, Marcel Dekker, Inc., cap. 1,2 e 3, p. 1-129.
- MULET, A.; GARCIA-REVERTER, J.; SANJUÁN, R.; BON, J. **Sorption isosteric heat determination by thermal analysis and sorption isotherms.** *Journal of Food Science*, v. 64, n. 1, p. 64-68, 1999.
- NICOLIN D. J., MARCONDES B. L., ANDRADE C. M. G., JORGE L. M. M. **Comparação de modelos fenomenológicos para a hidratação de grãos de soja.** In: VIII EPCC – Encontro Internacional de Produção Científica Cesumar, 2011, Maringá. **Anais.** Disponível em: [http://www.cesumar.br/prppge/pesquisa/epcc2011/anais/douglas\\_junior\\_nicolin.pdf](http://www.cesumar.br/prppge/pesquisa/epcc2011/anais/douglas_junior_nicolin.pdf). Acesso em: 12 Janeiro 2013.
- PARANÁ. Secretária de Estado da Agricultura e do Abastecimento - SEAB. **Erva-mate: prospecção tecnológica da cadeia produtiva.** Curitiba: SEAB, 2009. 125 p.

- PARK, K. J.; NOGUEIRA, R. I. **Modelos de ajuste de isothermas de sorção de alimentos.** *In: Engenharia Rural*, Piracicaba: ESALQ/USP, v. 3, n. 1, p. 81-86, 1992.
- PARK, K. J.; YADO, M. K. M.; BROD, F. P. R. **Estudo de secagem em pêra bartlett (*Pyrus sp.*) em fatias.** *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas, v. 21, p. 3, p. 288-292, set./dez. 2001.
- PELEG, M. **Assessment of a semi-empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms.** *In: J. Food Proc. Eng.*, Connecticut-USA, Food & Nutrition Press, Inc., v. 16, n. 1, p. 21-37, 1993.
- PENA, R. S.; RIBEIRO, C. C.; GRANDI, J. G. **Aplicação de modelos matemáticos bi- e tri-paramétricos na predição de isothermas de adsorção de umidade do guaraná (*paullinia cupana*) em pó.** *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas. v. 20, n 1, p. 08-11, 2000.
- PENTEADO, S. R. C.; IEDE, E. T.; LEITE, M. S. P. **Pragas da erva-mate: perspectivas de controle.** *In: CONGRESSO SUL-AMERICANO DA ERVA-MATE, 2.; REUNIÃO TÉCNICA DA ERVA-MATE, 3.*, 2000, Encantado,. *Anais*. Porto Alegre: Ed. UFRGS, 2000. p. 27-34.
- PERALTA, J. M.; SCHMALKO, M. E. **Modeling heat and mass transfer in the heat treatment step of yerba maté processing.** *In: Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 24, n.1, [s.p], 2007.
- PERRY, R. H. e CHILTON, C. H, **Manual de engenharia química.** Seções 12 e 20 , 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, BR, 1980.
- PRADO, M.M., 1999, **Secagem de Sementes de Papaya.** São Carlos – SP: PPGEQ/ UFSCAR, 106 p. Dissertação (Mestrado).

- ROSSI, J. S.; ROA, G. **Secagem e armazenamento de produtos agropecuários com uso de energia solar e ar natural**. São Paulo: Academia de Ciências do Estado de São Paulo, 1980. 296 p. n. 22.
- RUCKER, N. A., MACCARI JUNIOR, A., ROCHA JR, W. F. da. **Agronegócio da Erva-Mate no Estado do Paraná - Diagnóstico e Perspectivas para 2003**. Informe Técnico da Secretária da Agricultura do Paraná. Disponível em: <http://www.agricultura.pr.gov.br/arquivos/File/deral/ervamate.pdf>. Acesso em: 12 jan. 2013.
- SANTIN, A. P. **Estudo da secagem e da inativação de leveduras *saccharomyces cerevisiae***. Florianópolis – SC: Depto. Engenharia Química, UFSC, 1996. 135 p. Dissertação (Mestrado).
- SARAVACOS, G. D. **Mass transfer properties of foods**. In: Rao, M. A., Rizvi, S. S. H. *Engineering properties of foods*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1986, p. 89-132.
- SCHMALKO, M. E.; PERALTA, J. M.; ALZAMORA, S.M. **Modeling the Drying of a Deep Bed of *Ilex paraguariensis* in an Industrial Belt Conveyor Dryer**. In: *Drying Technology*, v. 25, [s.n.], 1967-1975, 2007.
- SCHUCHMANN, H.; ROY, I.; PELEG, M. **Empirical Models for Moisture Sorption Isotherms at Very High Water Activities**. *Journal of Food Science*, v. 55. n. 3, p. 759–762, 1990.
- SCHULTZ, E. L. **Influência das condições de secagem sobre o encolhimento e propriedades de transporte em fatias de maçã**. Florianópolis – SC: Depto. Engenharia Química, UFSC, 1999. 113 p. Dissertação (Mestrado).
- SEAB PARANÁ. **Erva-Mate**. Curitiba, 2012. 6 p.

- SILVA, V. M. **Estudo da secagem em leito fixo e de jorro do resíduo industrial do processamento de suco de frutas cítricas.** Campinas - SP: Depto. Engenharia de Alimentos, UNICAMP, 2007. 128 p. Dissertação (Mestrado).
- SMITH, P. G. **Introduction to Food Process Engineering.** New York: Kluwer Academic, 2003.
- SHERWOOD, T. K. **The drying of solids – III: mechanism of the drying of pulp and paper,** *Ind. Eng. Chem.*, v. 22, n. 2, p. 132-136, 1929.
- SILVA, J. S.; BERBERT, P. A.; AFONSO, A. D. L.; RUFATO, S. **Qualidade dos grãos.** *In: Secagem e armazenagem de produtos agrícolas.* Viçosa MG: Aprenda Fácil. 2000. 1 CD-ROM.
- STRUMILLO, C.; KUDRA, T. **Drying: principles, applications and design.** New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1986.
- TOBINAGA, S.; PINTO, L. A. A. **Secagem de materiais fibrosos: músculos de peixes.** *Tópicos Especiais em Secagem*, v. 1, ed. J. T. Freire e D. J. M. Sartori, São Carlos – SP, UFSCar, 1993.
- TOUPIN, C. J.; Le MAUGER, M.; MCGREGOR, J. R. **The evaluation of BET constants from sorption isotherms data.** *In: Lebensm.-Wiss. u.- Technol.* [s.n.], v. 16, n. 3, p. 153-156, 1983.
- VAN DER BERG, C. **Description of water activity of foods for engineering purposes by means of the GAB model of sorption.** *In: Engineering and Food.* London: B. M. McKenna Elsevier Applied Science, v. 1, p.311-321, 1984.
- WANG, N.; BRENNAN, J. G. **Moisture sorption isotherm characteristics of potatoes at four temperatures.** *In: Journal of Food Engineering*, [s.n.], v. 14, p. 269-287, 1991.

- WASZCZYNSKYJ, N. *et al.* **Análise Sensorial de Chimarrão pelo Método de Estimativa de Magnitude.** *In:* CONGRESSO SUL-AMERICANO DE ERVA-MATE, 2., REUNIÃO TÉCNICA DA ERVA-MATE, 3., 2000. Encantado. *Anais...* Porto Alegre: UFRGS, 2000. p. 169-170.
- WHITAKER, S. **Heat and mass transfer in porous media.** *In:* Mujumdar, A. *Advances in drying.* Washington: Hemisphere Publishing Corporation. 1980. v. 1, p. 23-61.
- WHITAKER, S. **Toward a diffusion theory of drying.** *I .e E. Ch. Fundamentals.* v. 16, n. 4, p. 408-414, 1977,
- WOLF, W.; SPIESS, W. E. L.; JUNG, G. **The water-vapour sorption isotherms of microcrystalline cellulose (MCC) and of purified potato starch.** Results of a collaborative study. *Journal of Food Engineering*, v. 3, p. 51-73, 1984.