



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E
TERRITÓRIO (ILATIT)**

ENGENHARIA QUÍMICA

**OBTENÇÃO DE MOSTO DE CEVADA:
EXTRAÇÃO EM LEITO FIXO E DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO**

GUSTAVO ALEJANDRO DUARTE HASPER

Foz do Iguaçu
2019

**OBTENÇÃO DE MOSTO DE CEVADA:
EXTRAÇÃO EM LEITO FIXO E DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO**

GUSTAVO ALEJANDRO DUARTE HASPER

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo da Silva Arrieche
Coorientador: Prof^ª. Dr^ª. Marlei Roling Scariot

GUSTAVO ALEJANDRO DUARTE HASPER

**OBTENÇÃO DE MOSTO DE CEVADA:
EXTRAÇÃO EM LEITO FIXO E DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Leonardo da Silva Arrieche
UNILA

Prof^a. Dr^a. Marlei Roling Scariot
UNILA

Prof^a. Dr^a. Katya Regina de Freitas
UNILA

Foz do Iguaçu, _____ de _____ de _____.

TERMO DE SUBMISSÃO DE TRABALHOS ACADÊMICOS

Nome completo do autor(a): _____

Curso: _____

Tipo de Documento	
(.....) graduação	(.....) artigo
(.....) especialização	(.....) trabalho de conclusão de curso
(.....) mestrado	(.....) monografia
(.....) doutorado	(.....) dissertação
	(.....) tese
	(.....) CD/DVD – obras audiovisuais
	(.....) _____

Título do trabalho acadêmico: _____

Nome do orientador(a): _____

Data da Defesa: ____ / ____ / ____

Licença não-exclusiva de Distribuição

O referido autor(a):

a) Declara que o documento entregue é seu trabalho original, e que o detém o direito de conceder os direitos contidos nesta licença. Declara também que a entrega do documento não infringe, tanto quanto lhe é possível saber, os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade.

b) Se o documento entregue contém material do qual não detém os direitos de autor, declara que obteve autorização do detentor dos direitos de autor para conceder à UNILA – Universidade Federal da Integração Latino-Americana os direitos requeridos por esta licença, e que esse material cujos direitos são de terceiros está claramente identificado e reconhecido no texto ou conteúdo do documento entregue.

Se o documento entregue é baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não a Universidade Federal da Integração Latino-Americana, declara que cumpriu quaisquer obrigações exigidas pelo respectivo contrato ou acordo.

Na qualidade de titular dos direitos do conteúdo supracitado, o autor autoriza a Biblioteca Latino-Americana – BIUNILA a disponibilizar a obra, gratuitamente e de acordo com a licença pública *Creative Commons* **Licença 3.0 Unported**.

Foz do Iguaçu, ____ de _____ de _____.

Assinatura do Responsável

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, por todo o apoio, incentivo, paciência e carinho sem limites, demonstrados ao longo de toda minha graduação, e que foram essenciais para a conclusão desta etapa da vida.

A minha irmã, pela sua importante presença e por toda e quaisquer mensagens de incentivo e apoio.

Ao professor orientador, pela confiança posta a mim na elaboração deste trabalho, pela amizade, e pela paciência e paixão na transmissão de conhecimentos e experiências.

A minha companheira e amiga, pelo carinho, amor, paciência e incentivo, amparando nos momentos de dificuldades e compartilhando momentos de felicidade.

A todos os meus colegas de Engenharia Química, por todas as trocas de experiências, conhecimentos, companheirismo e risadas.

Aos demais professores do curso de Engenharia Química, indispensáveis para minha formação técnica e humana.

À Universidade Federal da Integração Latino-Americana, o corpo docente, técnicos administrativos e de laboratórios, e aos demais terceirizados pela competência e cortesia, possibilitando a conclusão desta etapa.

HASPER, Gustavo Alejandro Duarte. **OBTENÇÃO DE MOSTO DE CEVADA: EXTRAÇÃO EM LEITO FIXO E DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO**. 2019. 81 páginas. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, 2019.

RESUMO

A produção artesanal de cerveja tem ampla afinidade com as atribuições do engenheiro químico, sendo apto a desenvolver e otimizar rotas químicas para a obtenção dos vários tipos da bebida, além de dimensionar os diversos processos unitários presentes na produção de cerveja. Nesse sentido, este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de um modelo matemático e a análise experimental do processo de extração contínua, em leito fixo, de sólidos solúveis do malte de cevada. Além disso, foi realizado o estudo do equilíbrio sólido-líquido e a construção de diagramas de equilíbrio. Para a primeira etapa, isto é, o estudo do equilíbrio sólido-líquido, foram obtidos dados experimentais do sistema água + sólidos solúveis + sólidos insolúveis de malte de cevada, empregando três níveis de temperatura (60 °C, 65 °C e 70 °C) e três níveis de razão sólido/solvente (0,15; 0,20 e 0,25). O procedimento de extração foi conduzido por um tempo de 5400 s (tempo médio de mosturação), utilizando uma fina camada de malte. A fração mássica de soluto no equilíbrio na fase líquida foi determinada ajustando-se os parâmetros de um modelo cinético empírico de primeira ordem aos dados experimentais. A fração mássica de soluto no equilíbrio na fase sólida foi calculada a partir de um balanço de massa para os sólidos solúveis do malte, se baseando na quantidade de soluto e de inerte inicialmente presentes no sólido. A massa de solvente retida no sólido por massa de inerte foi determinada experimentalmente por filtração seguida de secagem em estufa a 105 °C por 24 h, resultando em um valor constante aproximadamente de 1,39. Os diagramas construídos a partir dos dados obtidos demonstram a influência da temperatura e da razão sólido/solvente nas frações mássicas de equilíbrio e, além disso, revelam a diferença da distribuição de sólidos solúveis entre as fases sólida e líquida. Para a segunda etapa, o procedimento de extração em leito fixo foi conduzido com equipamento em escala experimental, empregando dois níveis de temperatura (60 °C e 70 °C) e dois níveis de razão sólido/solvente (0,15 e 0,25), por um tempo de 5400 s. O modelo matemático foi desenvolvido baseado na hipótese de que as paredes celulares da matriz vegetal estão totalmente quebradas e, portanto, toda a fração solúvel do malte está complementa livre. O conjunto de equações diferenciais parciais obtido foi transformado em um conjunto de equações diferenciais ordinárias, aplicando o método de discretização por diferenças finitas na dimensão axial do leito, e resolvido numericamente por meio do software Scilab[®]. O modelo desenvolvido apresentou bom ajuste aos dados experimentais, principalmente para aqueles obtidos com razão sólido/solvente igual a 0,15. Além disso, foi possível observar o perfil de fração mássica de soluto na fase líquida em função da altura do leito, parametrizado no tempo, e o perfil de fração mássica de soluto na fase líquida em função do tempo, parametrizado na posição. Apesar das curvas de extração simuladas pelo modelo matemático se ajustarem aos dados obtidos experimentalmente, sugere-se o estudo de outras variáveis na influência do processo, como pH e granulometria, a fim de se obter resultados mais gerais e que levam em consideração variáveis importantes do processo.

Palavras-chave: Malte. Extração sólido-líquido. Modelagem matemática. Sólidos solúveis. Cerveja.

HASPER, Gustavo Alejandro Duarte. **OBTAINING BARLEY WORT: FIXED-BED EXTRACTION AND EQUILIBRIUM DIAGRAMS**. 2019. 81 páginas. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, 2019.

ABSTRACT

Artisanal beer production has a broad affinity with the duties of the chemical engineer, being able to develop and optimize chemical routes to obtain the various types of beverage, in addition to dimensioning the various unit processes present in beer production. In this sense, the objective of this work was the development of a mathematical model and the experimental analysis of the continuous bed extraction process of soluble solids from barley malt. Furthermore, the study of solid-liquid equilibrium and the construction of equilibrium diagrams were performed. For the first step, that is, the study of solid-liquid equilibrium, experimental data were obtained from the water + soluble solids + insoluble barley malt solids system, using three temperature levels (60 °C, 65 °C and 70 °C) and three levels of solid/solvent ratio (0.15; 0.20 and 0.25). The extraction procedure was conducted for a time of 5400 s (average mashing time) using a thin malt layer. The solute mass fraction at equilibrium in the liquid phase was determined by fitting the parameters of a first order empirical kinetic model to the experimental data. The solute mass fraction at equilibrium in the solid phase was calculated from a mass balance for soluble malt solids based on the amount of solute and inert initially present in the solid. The mass of solvent retained in the solid by inert mass was experimentally determined by filtration followed by oven drying at 105 °C for 24 h, resulting in a constant value of approximately 1.39. The diagrams constructed from the data obtained demonstrate the influence of temperature and solid/solvent ratio on the equilibrium mass fractions and, furthermore, reveal the difference in the distribution of soluble solids between the solid and liquid phases. For the second step, the fixed bed extraction procedure was conducted with experimental scale equipment, employing two temperature levels (60 °C and 70 °C) and two solid/solvent ratio levels (0.15 and 0.25), for a time of 5400 s. The mathematical model was developed based on the hypothesis that the cell walls of the plant matrix are completely broken and, therefore, all soluble malt fraction is completely free. The set of partial differential equations obtained was transformed into a set of ordinary differential equations, applying the finite difference discretization method in the axial dimension of the bed, and numerically solved using the Scilab® software. The developed model presented good fit to the experimental data, especially for those obtained with solid/solvent ratio equal to 0.15. In addition, it was possible to observe the solute mass fraction profile in the liquid phase as a function of bed height, parameterized in time, and the solute mass fraction profile in the liquid phase as a function of time, parameterized in position. Although the extraction curves simulated by the mathematical model fit the data obtained experimentally, it is suggested to study other variables in the influence of the process, such as pH and particle size, in order to obtain more general results that take into account important variables of the process.

Key words: Malt. Solid-liquid extraction. Mathematical modeling. Soluble solids. Beer.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Leito de partículas e um detalhe em evidência.....	16
Figura 2 –	Fluxograma simplificado do processo de obtenção da cerveja.....	18
Figura 3 –	Dimensões características de uma partícula.....	23
Figura 4 –	Esquema do processo de difusão molecular.....	29
Figura 5 –	Desenho esquemático do processo de extração sólido-líquido.....	31
Figura 6 –	Dados de equilíbrio sólido-líquido plotados em um diagrama triangular.....	36
Figura 7 –	Dados de equilíbrio sólido-líquido plotados em um diagrama de Ponchon-Savarit.....	37
Figura 8 –	Esquema representando o sistema físico.....	38
Figura 9 –	Aparato experimental da extração em camada fina.....	43
Figura 10 –	Aparato experimental da extração em leito fixo.....	44
Figura 11 –	Distribuição cumulativa dos grãos de malte moído.....	56
Figura 12 –	Regressão não linear da distribuição granulométrica.....	57
Figura 13 –	Cinética de extração de sólidos solúveis de malte de cevada a 60 °C....	61
Figura 14 –	Cinética de extração de sólidos solúveis de malte de cevada a 65 °C....	62
Figura 15 –	Cinética de extração de sólidos solúveis de malte de cevada a 70 °C....	62
Figura 16 –	Diagramas de equilíbrio de Ponchon-Savarit (a) e McCabe-Thiele (b) para a extração de sólidos solúveis totais de malte de cevada (T = 60 °C e R = 0,15–0,25).....	65
Figura 17 –	Diagramas de equilíbrio de Ponchon-Savarit (a) e McCabe-Thiele (b) para a extração de sólidos solúveis totais de malte de cevada (T = 65 °C e R = 0,15–0,25).....	65
Figura 18 –	Diagramas de equilíbrio de Ponchon-Savarit (a) e McCabe-Thiele (b) para a extração de sólidos solúveis totais de malte de cevada (T = 70 °C e R = 0,15–0,25).....	66
Figura 19 –	Perfis de fração mássica de soluto na fase líquida, em função da altura, parametrizados no tempo para T = 60 °C e R = 0,15.....	68
Figura 20 –	Perfis de fração mássica de soluto na fase líquida, em função da altura, parametrizados no tempo para T = 60 °C e R = 0,25.....	69
Figura 21 –	Perfis de fração mássica de soluto na fase líquida, em função da altura, parametrizados no tempo para T = 70 °C e R = 0,15.....	69
Figura 22 –	Perfis de fração mássica de soluto na fase líquida, em função da altura, parametrizados no tempo para T = 70 °C e R = 0,25.....	70
Figura 23 –	Perfis de fração mássica de soluto na fase líquida, em função do tempo, parametrizados na posição para T = 60 °C e R = 0,15.....	71
Figura 24 –	Perfis de fração mássica de soluto na fase líquida, em função do tempo, parametrizados na posição para T = 60 °C e R = 0,25.....	71
Figura 25 –	Perfis de fração mássica de soluto na fase líquida, em função do tempo, parametrizados na posição para T = 70 °C e R = 0,15.....	72
Figura 26 –	Perfis de fração mássica de soluto na fase líquida, em função do tempo, parametrizados na posição para T = 70 °C e R = 0,25.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	–	Valores dos coeficientes da equação (29), massa molar da água e faixa de temperatura admissível.....	45
Tabela 2	–	Aberturas das malhas da análise granulométrica.....	47
Tabela 3	–	Valores dos parâmetros de interesse e seus respectivos níveis.....	50
Tabela 4	–	Prováveis erros das medidas.....	53
Tabela 5	–	Dados granulométricos obtidos experimentalmente.....	55
Tabela 6	–	Análise granulométrica do malte.....	56
Tabela 7	–	Parâmetros da regressão, seus respectivos erros padrões e teste t.....	57
Tabela 8	–	Massas específicas obtidas experimentalmente.....	58
Tabela 9	–	Dados experimentais de umidade inicial.....	59
Tabela 10	–	Dados experimentais de fração mássica inicial de soluto.....	60
Tabela 11	–	Propriedades do solvente calculadas.....	60
Tabela 12	–	Fração mássica de soluto na fase líquida no equilíbrio e seus erros, para as condições operacionais executadas.....	61
Tabela 13	–	Valores de retenção de solvente pelo sólido inerte, para as diferentes condições experimentais.....	63
Tabela 14	–	Valores calculados dos parâmetros de equilíbrio sólido-líquido.....	64
Tabela 15	–	Parâmetros de transporte e transferência de massa.....	68

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

UNILA	Universidade Federal da Integração Latino-Americana
PTI	Parque Tecnológico Itaipu
EBC	European Brewery Convention
ASBC	American Society of Brewing Chemists
GGs	Gates, Gaudin e Schumann
RBB	Rosin, Rammler e Bennet
IAL	Instituto Adolfo Lutz

LISTA DE SÍMBOLOS

D_{eq}	Diâmetro equivalente ao formato esférico	[L]
Φ	Esfericidade	[-]
D_{esf}	Diâmetro da esfera de mesmo volume da partícula	[L]
d_{pS}	Diâmetro médio de Sauter	[L]
x_i	Fração mássica retida na malha da peneira i	[-]
D_i	Média entre a abertura de duas peneiras	[L]
$A_{S,esf}$	Área superficial da esfera de mesmo volume da partícula	[L ²]
A_{SP}	Área superficial da partícula	[L ²]
ρ_s	Massa específica real da partícula	[ML ⁻³]
m_p	Massa da partícula	[M]
V_s	Volume da partícula descontando o volume dos poros	[L ³]
ρ_p	Massa específica aparente da partícula	[ML ⁻³]
V_p	Volume da partícula incluindo o volume dos poros	[L ³]
ρ_b	Massa específica global (bulk) do leito	[ML ⁻³]
m_{fluido}	Massa do fluido que escoar através das partículas	[M]
V_L	Volume do leito	[L ³]
V_V	Volume de vazios	[L ³]
ϵ	Porosidade	[-]
ϵ_{ap}	Porosidade aparente da partícula	[-]
ϵ_b	Porosidade “bulk”	[-]
ϵ_t	Porosidade total	[-]
j_A	Fluxo de massa	[ML ⁻² T ⁻¹]
ρ_{AB}	Massa específica da mistura binária	[ML ⁻³]
D_{AB}	Difusividade mássica	[L ² T ⁻¹]
∇w_A	Gradiente da fração mássica	[-]
j_A^*	Fluxo molar	[ML ⁻² T ⁻¹]
C	Concentração da mistura binária	[ML ⁻³]
∇x_A	Gradiente da fração molar	[-]
\dot{m}_{conv}	Taxa de transferência de massa por convecção	[MT ⁻¹]
h_{massa}	Coefficiente médio de transferência de massa	[LT ⁻¹]
A_s	Área da superfície	[L ²]

$\rho_{A,s}$	Massa específica do fluido na superfície	[ML ⁻³]
$\rho_{A,\infty}$	Massa específica do fluido na camada limite	[ML ⁻³]
$\bar{\rho}$	Massa específica média do fluido na camada limite	[ML ⁻³]
$w_{A,s}$	Fração mássica do fluido na superfície	[-]
$w_{A,\infty}$	Fração mássica do fluido na camada limite	[-]
X_C	Fração mássica de soluto em base livre de inerte na fase sólida	[-]
x_C	Fração mássica de soluto na fase sólida	[-]
x_B	Fração mássica de solvente na fase sólida	[-]
Z	Inverso da retenção de solução por inerte	[-]
x_A	Fração mássica de inerte na fase sólida	[-]
Y_C	Fração mássica de soluto em base livre de inerte na fase líquida	[-]
y_C	Fração mássica de soluto na fase líquida	[-]
y_B	Fração mássica de solvente na fase líquida	[-]
y_A	Fração mássica de inerte na fase líquida	[-]
ρ_s	Massa específica do sólido	[ML ⁻³]
x	Fração mássica de sólidos solúveis no sólido	[-]
t	Tempo	[T]
k_l	Coefficiente de transferência de massa na fase líquida	[LT ⁻¹]
ρ_l	Massa específica do fluido	[ML ⁻³]
a_v	Área de transferência por unidade de volume do leito	[L ⁻¹]
y_{eq}	Fração mássica de soluto na fase líquida no equilíbrio	[-]
y	Fração mássica de soluto na fase líquida	[-]
v_l	Velocidade intersticial do solvente	[LT ⁻¹]
z	Altura do leito fixo	[L]
Sh	Número de Sherwood	[-]
Re	Número de Reynolds	[-]
Sc	Número de Schmidt	[-]
μ_B	Viscosidade do solvente	[ML ⁻¹ T ⁻¹]
Φ_B	Fator de associação do solvente	[-]
M_B	Massa molar do solvente	[-]
T	Temperatura	[θ]
V_A	Volume molar no ponto de ebulição normal	[L ³ M ⁻¹]

x_0	Fração mássica inicial de soluto na fase sólida	[-]
y_{res}	Fração mássica de soluto no reservatório	[-]
A	Área da seção transversal do leito	[L ²]
V_{res}	Volume de líquido acumulado no reservatório	[L ³]
$y_{z=H}$	Fração mássica de soluto na fase líquida na saída do leito	[-]
Q_l	Vazão volumétrica de solvente	[L ³ T ⁻¹]
k	Parâmetro cinético	[T ⁻¹]
m_C	Massa de soluto na fase sólida no equilíbrio	[M]
m_0	Massa de grãos de malte inicial	[M]
m_{B0}	Massa de solvente inicial	[M]
M	Massa de solvente retida na fase sólida por massa de inerte	[-]
m_A	Massa de inerte na fase sólida	[M]
m_B	Massa de solvente retida na fase sólida	[M]
x_{Ceq}	Fração mássica de soluto na fase sólida no equilíbrio	[-]

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
1.1	JUSTIFICATIVA.....	15
1.2	PROBLEMA A SER ABORDADO.....	16
1.3	OBJETIVOS.....	17
1.4	ETAPAS.....	17
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	18
2.1	DESCRIÇÃO DO PROCESSO PRODUTIVO DA CERVEJA.....	18
2.1.1	Obtenção do malte.....	19
2.1.2	Preparo do mosto.....	19
2.1.3	Fermentação.....	20
2.1.4	Processamento final.....	21
2.2	CARACTERIZAÇÃO DE PARTÍCULAS E DO MEIO PARTICULADO....	22
2.2.1	Dimensões características.....	22
2.2.2	Esfericidade.....	24
2.2.3	Massa específica.....	25
2.2.4	Porosidade.....	26
2.3	TRANSFERÊNCIA DE MASSA E EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO.....	27
2.3.1	Descrição do fenômeno de transferência de massa.....	27
2.3.2	Mecanismos de transferência de massa.....	28
2.3.2.1	<i>Transporte por difusão.....</i>	<i>28</i>
2.3.2.2	<i>Transporte por convecção.....</i>	<i>30</i>
2.3.3	Descrição do processo de extração sólido-líquido.....	31
2.3.4	Aplicações da extração sólido-líquido.....	32
2.4	EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO.....	34
2.4.1	Diagramas de equilíbrio.....	35
3	METODOLOGIA.....	38
3.1	MODELAGEM MATEMÁTICA.....	38
3.1.1	Equacionamento do leito fixo.....	39
3.2	MATERIAIS.....	42
3.3	ESQUEMATIZAÇÃO DA UNIDADE EXPERIMENTAL.....	42
3.3.1	Extração em camada fina.....	43
3.3.2	Extração em leito fixo.....	44

3.4	DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES DO SOLVENTE.....	45
3.5	CARACTERIZAÇÃO DA MATRIZ VEGETAL E DO LEITO POROSO.....	46
3.5.1	Distribuição granulométrica e diâmetro da partícula.....	46
3.5.2	Massa específica e porosidade.....	47
3.5.3	Umidade.....	48
3.5.4	Área superficial específica.....	48
3.5.5	Concentração inicial de extrato.....	48
3.6	DETERMINAÇÃO E CONSTRUÇÃO DOS DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO.....	49
3.6.1	Experimentos de extração em camada fina.....	49
3.6.2	Ensaio de retenção de solvente na fase sólida.....	50
3.6.3	Determinação da fração mássica de soluto no equilíbrio na fase líquida.....	50
3.6.4	Determinação da fração mássica de soluto no equilíbrio na fase sólida e cálculo da retenção de solução por inerte.....	50
3.7	ENSAIOS DE EXTRAÇÃO EM LEITO FIXO.....	51
3.7.1	Procedimento experimental.....	52
3.7.2	Determinação das variáveis do processo.....	52
3.7.3	Prováveis erros das medidas.....	53
3.8	METODOLOGIA DE RESOLUÇÃO E ANÁLISE.....	53
3.8.1	Discretização.....	53
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
4.1	PROPRIEDADES DAS PARTÍCULAS E DO LEITO POROSO.....	55
4.1.1	Análise granulométrica e diâmetro médio de Sauter.....	55
4.1.2	Massa específica real, aparente e do leito e porosidades.....	58
4.1.3	Umidade inicial.....	59
4.1.4	Fração mássica inicial de sólidos solúveis.....	59
4.2	PROPRIEDADES DO SOLVENTE.....	60
4.3	RESULTADOS DA CINÉTICA DE EXTRAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DO EQUILÍBRIO.....	60
4.4	RESULTADOS DOS ENSAIOS DE RETENÇÃO NA FASE SÓLIDA.....	63
4.5	DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO PARA EXTRAÇÃO DE SÓLIDOS SOLÚVEIS DO MALTE DE CEVADA.....	64
4.6	RESULTADOS DOS ENSAIOS EXPERIMENTAIS DE EXTRAÇÃO EM	

	LEITO FIXO E COMPARAÇÃO COM OS SIMULADOS.....	67
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	74
	REFERÊNCIAS.....	75
	APÊNDICE A – DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO.....	78
	APÊNDICE B – DADOS EXPERIMENTAIS DE EXTRAÇÃO EM	
	LEITO FIXO.....	79
	APÊNDICE C – ALGORITMO DE RESOLUÇÃO DO MODELO NO	
	SCILAB®.....	80

1 INTRODUÇÃO

Neste tópico são apresentadas as justificativas para a realização do estudo, o problema científico abordado, os objetivos e as etapas realizadas.

1.1 JUSTIFICATIVA

Diversos produtos procedentes da indústria química e de alimentos são obtidos a partir da operação unitária de transferência de massa denominada extração sólido-líquido ou lixiviação. Esse processo é baseado na extração de um ou mais constituintes solúveis, presente em uma matriz sólida inerte, pela passagem de um solvente adequado, formando uma solução rica no constituinte, denominada de extrato, e de uma matriz sólida empobrecida.

Essa operação unitária é empregada em diversas áreas industriais, possuindo uma grande faixa de aplicação como, por exemplo, a obtenção de óleos vegetais, café solúvel, cafeína, açúcar, essências, compostos nutracêuticos e funcionais. Além disso, a extração sólido-líquido pode ser utilizada em processos de limpeza e remoção de compostos indesejáveis, como toxinas e outros contaminantes presentes em alimentos (TADINI *et al.*, 2016).

O processo de extração sólido-líquido também está presente na indústria cervejeira. A etapa em que ela ocorre é denominada pelos mestres cervejeiros pelo termo mosturação. Aqui ocorre a extração dos carboidratos, gelatinização e solubilização do amido e, por fim, a reação de hidrólise enzimática. O método convencional de extração apresenta algumas desvantagens, sendo algumas delas: perdas de tempo para o carregamento e descarregamento do equipamento, pouca flexibilidade de volume de produção e riscos de perda da batelada por falhas em recursos energéticos e utilidades. Além disso, esse processo exige maior esforço para a padronização da qualidade sensorial.

Nesse sentido, esse trabalho visa o desenvolvimento do processo unitário de extração sólido-líquido presente na indústria cervejeira utilizando um leito fixo filtrante, bem como a elaboração de um modelo matemático capaz de representar os fenômenos envolvidos no processo e sua validação a partir de dados obtidos experimentalmente. Sob o ponto de vista técnico-científico, esse trabalho pretende contribuir para o desenvolvimento das operações unitárias presentes em micro cervejarias, por meio dos princípios fundamentais das ciências da engenharia química e de alimentos.

1.2 PROBLEMA A SER ABORDADO

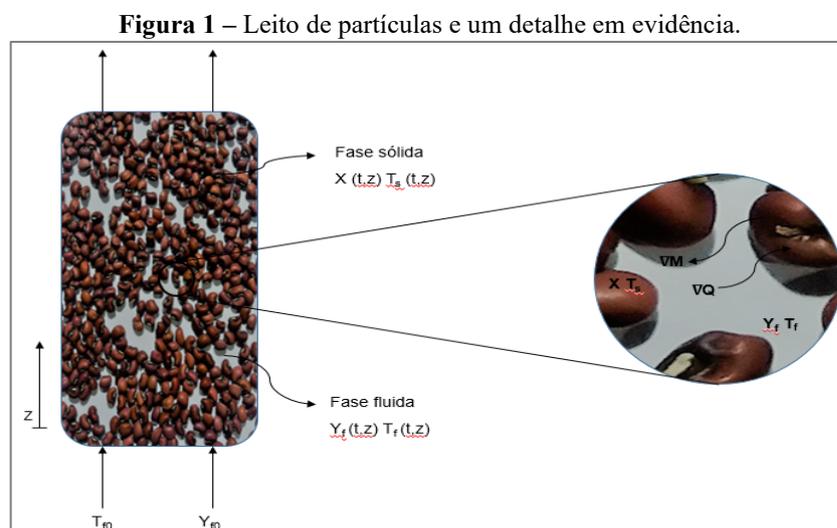
A operação unitária de extração sólido-líquido é, sob o ponto de vista fenomenológico, um processo de transferência de massa de um soluto sólido solúvel, presente em uma matriz sólida inerte, para um solvente líquido, por meio do contato íntimo entre o sólido e o solvente.

Com relação ao fenômeno de transporte de massa, percebe-se que o processo ocorre de acordo com as seguintes etapas: inicialmente, o solvente se transfere do seio da fase líquida para a superfície da partícula, umedecendo-a, em seguida, o solvente se difunde na matriz sólida por difusão molecular, fazendo com que o soluto se dissolva. Então, a solução contendo o soluto retorna a superfície do sólido por difusão molecular, a solução é então transferida da superfície do sólido para o seio da fase líquida por convecção natural ou forçada (GEANKOPLIS, 2014).

Em geral, a velocidade com que o solvente se transfere para a superfície da partícula é rápida, e a velocidade para o interior da partícula pode ser rápida ou lenta. Os diversos fenômenos que ocorrem nesse processo tornam complexa a aplicação de uma teoria bem definida acerca da transferência de massa na extração sólido-líquido (GEANKOPLIS, 2014).

Na aplicação dessa operação unitária alguns fatores devem ser levados em consideração, pois influenciam na taxa de extração. Segundo Coulson *et al.* (2007, p.503) existem quatro fatores importantes a serem considerados: o tamanho da partícula, o solvente escolhido, a temperatura, e a agitação do solvente.

Na Figura 1, mostra-se um esquema do problema de estudo do ponto de vista dos fenômenos de transporte de massa e energia, no leito de partículas e um detalhe em evidência. No detalhe, observa-se o gradiente de transferência de massa e de calor entre a superfície das partículas e o fluido de processo.



Fonte: Adaptado de CALÇADA, 1994.

1.3 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho de conclusão de curso é efetuar a modelagem matemática e a análise experimental do processo de extração contínua dos sólidos solúveis do malte de cevada. Além disso, propõe-se um estudo do equilíbrio sólido-líquido e a construção dos diagramas de equilíbrio. Posto isto, o intuito é aperfeiçoar e inovar o arranjo do processamento convencional, por meio de um leito fixo filtrante de partículas de malte de cevada, com granulometria inicial padronizada. Pretende-se, com essa técnica de extração, desenvolver um modelo contemplando os balanços materiais capaz de prever a eficácia da produção do mosto, em termos de concentração final de sólidos solúveis e tempo de operação, bem como a influência dos parâmetros operacionais no processo.

1.4 ETAPAS

Este trabalho de conclusão de curso foi efetuado em três grandes etapas, sendo-as:

- a) esquematização do problema e modelagem matemática do processo de extração sólido-líquido:
 - revisão bibliográfica;
 - escolha do modelo e aparato experimental para o processo de extração;
 - obtenção de equações de equilíbrio e correlações de modelos da literatura;
 - escolha dos métodos de resolução do modelo;
- b) esquematização do aparato e montagem experimental:
 - caracterizações físicas e químicas do malte comercial;
 - moagem e padronização granulométrica;
 - montagem do leito fixo com recirculação do mosto;
 - escolha dos métodos de medição;
 - condução dos experimentos;
- c) análise dos resultados:
 - resolução do modelo e verificação perante os resultados experimentais;
 - análise da eficiência da produção e da influência dos parâmetros operacionais.

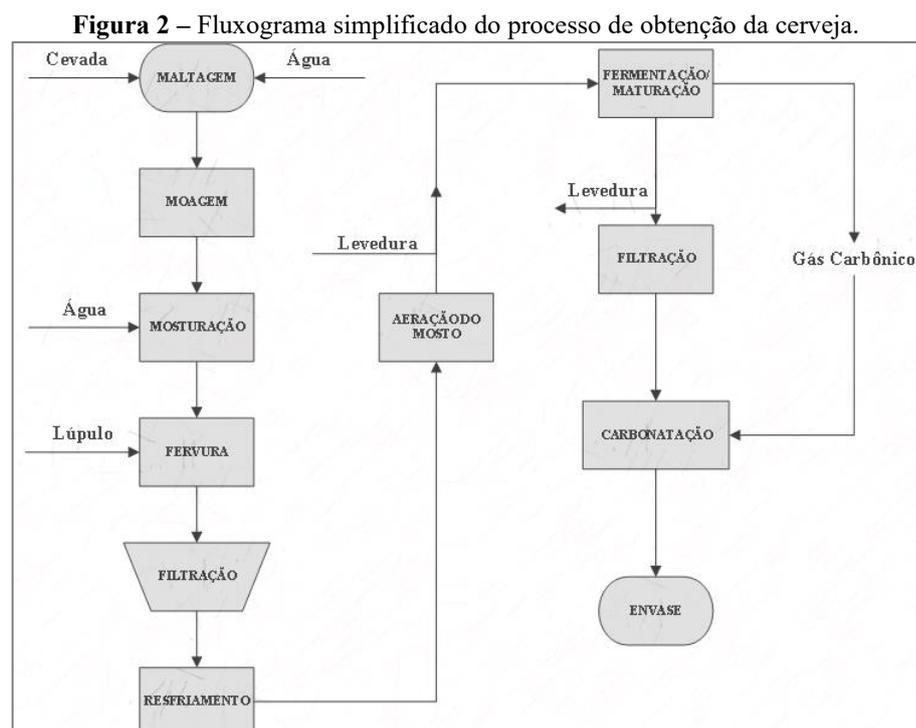
2 REFERENCIAL TEÓRICO

Neste tópico são apresentadas as etapas do processo de produção da cerveja, a caracterização física dos grãos de malte de cevada e do leito particulado, os conceitos gerais do fenômeno de transferência de massa e da operação unitária de extração sólido-líquido, os princípios envolvidos no equilíbrio sólido-líquido e na construção dos diagramas de equilíbrio e, por fim, os modelos matemáticos utilizados nesse processo.

2.1 DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DA CERVEJA

A obtenção da cerveja se obtém via um processo complexo, apresentando várias etapas, que podem ser diferentes dependendo do objetivo da indústria. No entanto, algumas matérias-primas são indispensáveis a fabricação de qualquer cerveja, são elas: malte, levedura, lúpulo e água.

No que diz respeito a levedura, existe uma divergência entre alguns autores referente a sua classificação como matéria prima. Por exemplo, Oeterrer e Alcarde (2006, p.59) inclui a levedura na lista de matérias primas, porém, Venturini Filho e Cereda (2014, p.97) afirmam que a levedura não deve ser considerada uma matéria prima, porque sua utilização se diz respeito somente a transformação bioquímica dos outros ingredientes citados, através da fermentação alcoólica.



Fonte: Adaptado de TADINI *et al.*, 2015.

A seguir é feita uma descrição resumida das várias etapas presentes em um típico processamento industrial de cerveja.

2.1.1 Obtenção do malte

A obtenção do malte é geralmente feita em maltarias, que são estabelecimentos construídos exclusivamente para esta finalidade. O cereal mais utilizado para a fabricação da cerveja é a cevada, porém, frequentemente utiliza-se outros cereais complementares, maltados ou não. Como exemplos destes pode-se mencionar o trigo, o centeio e o milho.

Na maltagem ocorre a transformação da cevada em malte, decorrente da maceração, germinação e posterior secagem dos grãos. Inicialmente, a cevada recebida é analisada para verificar se está de acordo com os parâmetros de qualidade. A análise é, em um primeiro momento, feita visualmente por um técnico adequado e, posteriormente, submetida a testes laboratoriais (BRIGGS *et al.*, 2004).

Estando de acordo com os parâmetros de qualidade, prossegue-se para a etapa de maceração. A cevada é, juntamente com água, inserida em tanques apropriados, tendo como objetivo umidificar os grãos até que se atinja um nível de umidade adequado para a etapa de germinação.

A germinação inicia-se assim que os grãos atingem cerca de 45% de umidade. Nesta etapa diversas enzimas presentes nos grãos são ativadas e começam a se desenvolver, provocando a modificação do amido. A germinação é interrompida quando as radículas dos grãos alcançam cerca de 2/3 a 3/4 do seu comprimento total (OETTERER; ALCARDE, 2006).

Por fim, é realizada a secagem dos grãos. O objetivo é interromper a atividade enzimática e diminuir o grau de umidade para cerca de 2 a 5% (VENTURINI FILHO; CEREDA, 2014). Concluída esta etapa, o malte está pronto para ser submetido ao processo de preparo do mosto.

2.1.2 Preparo do mosto

O preparo do mosto contempla os processos de moagem do malte, mosturação, fervura e filtração do mosto. A moagem é realizada com moinhos de rolos ou de martelo e tem como objetivo expor o conteúdo presente no interior do grão, aumentando a sua área de contato com as enzimas produzidas na maltagem.

Na etapa de mosturação ocorre a extração dos carboidratos, a gelatinização e

solubilização do amido e, por fim, a reação de hidrólise enzimática. Normalmente, a mosturação é realizada em tinas de cocção, operadas em batelada, com agitação mecânica por cerca de duas horas. A conversão do amido em açúcares totais é verificada periodicamente por meio do teste de iodo.

A mistura de malte e água tem sua temperatura aumentada gradativamente, pois as diversas enzimas do malte entram em atividade nas suas respectivas temperaturas ótimas de ativação. As faixas de temperatura ótima são de 40 a 50°C para as glucanas, 45 a 55°C para as proteases, 60 a 65°C para a β -amilase e 70 a 75°C para a α -amilase (OETTERER; ALCARDE, 2006).

Após ocorrer o máximo de conversão química na mosturação, o líquido é filtrado e cozido. Durante o cozimento ocorre a pasteurização do mosto, a inativação completa das suas enzimas, a eliminação de compostos voláteis indesejáveis, a precipitação de proteínas, resinas e taninos, o ajuste da concentração de açúcares e a adição do lúpulo (OETTERER; ALCARDE, 2006).

As operações de mosturação e cozimento são denominadas pelo termo brassagem. Logo após a brassagem, o mosto é centrifugado em tanque Whirpool, resfriado a temperatura de fermentação, e posteriormente as leveduras cervejeiras são inoculadas.

2.1.3 Fermentação

A fermentação é a etapa onde ocorre a degradação dos carboidratos presentes no mosto. Esta pode seguir dois caminhos metabólicos distintos, dependendo das condições no interior do fermentador. Na presença de oxigênio, os produtos formados são gás carbônico e água. Porém, quando as condições são de anaerobiose, os produtos formados são álcool etílico e gás carbônico. Além disso, ocorre a produção de energia, independente do caminho metabólico da levedura (VENTURINI FILHO; CEREDA, 2014).

No início do processo é utilizada a fermentação via respiratória, por ser energeticamente mais eficiente e, conseqüentemente, promove o crescimento e o revigoramento do fermento (VENTURINI FILHO; CEREDA, 2014). Assim que todo o oxigênio dissolvido existente no tanque de fermentação tiver sido consumido, as leveduras mudam seu metabolismo para o anaeróbio, e a partir desse instante ocorre a transformação dos açúcares em etanol e gás carbônico (LEHNINGER, 2014).

Os substratos fermentáveis, utilizados pelas leveduras, são os açúcares redutores presentes no mosto, por esse motivo a etapa precedente, de obtenção do mosto, deve ser

realizada de maneira eficiente. As leveduras necessitam desses açúcares simples para obter a energia que possibilita o seu crescimento. O subproduto da conversão do açúcar em energia é o álcool etílico, uma toxina liberada pela levedura, quando os níveis de oxigênio no meio de cultura diminuem. O álcool etílico é o produto reduzido da fermentação alcoólica, formado a partir do acetaldeído, que por sua vez é formado da descarboxilação do piruvato. Este último composto é o produto final da via glicolítica (LEHNINGER, 2014).

O processo de fermentação é controlado em parte pela concentração de etanol formado, pelo pH e pela quantidade remanescente de açúcar (LEHNINGER, 2014). No final da fermentação, a temperatura é reduzida para aproximadamente 2°C, ocasionando floculação e consequente decantação das leveduras (OETTERER; ALCARDE, 2006). As leveduras são então removidas e a cerveja “crua”, também denominada cerveja “verde”, está pronta para o processamento final (LEHNINGER, 2014).

2.1.4 Processamento final

O processo de acabamento da cerveja inclui as etapas de maturação, clarificação, carbonatação, envase e pasteurização. Após a fermentação, a cerveja “verde” ainda apresenta grande quantidade de material fermentescível e leveduras em suspensão, por esse motivo efetua-se uma fermentação secundária, denominada como maturação (OETTERER; ALCARDE, 2006).

A maturação permite a continuação da atividade biológica a uma taxa reduzida, limitada pela baixa temperatura, de 0 a 3°C, e pela baixa quantidade de levedura. Nesse processo ocorre a remoção de compostos aromatizantes indesejáveis e a conversão de muitos compostos de sabor indesejados em produtos sem sabor (O'ROURKE, 2000, apud BRIGGS *et al.*, 2004). Além de estabelecer o sabor, é na maturação que se inicia a clarificação da cerveja, pela precipitação das leveduras e, conseqüentemente, diminuição de sua turbidez (OETTERER; ALCARDE, 2006).

Oetterer e Alcarde (2006, p.81) afirmam que mesmo após a maturação, a cerveja ainda se apresenta com certa turvação devido à presença de material sólido, sobretudo células de levedura e o complexo coloidal proteína-tanino. Por isso efetua-se a última operação de filtração, na qual se utiliza tipos variados de filtros.

Por fim é feita a carbonatação, o envase e a pasteurização. O envase é geralmente em garrafas de vidro, latas de alumínio ou barris de madeira ou inox. A carbonatação é realizada com gás carbônico recuperado da etapa de fermentação. O gás carbônico é injetado na bebida

após passar pelas etapas de lavagem, compressão, secagem, desodorização, liquefação e vaporização (OETTERER; ALCARDE, 2006).

A pasteurização é um tratamento térmico que visa a destruição de microrganismos patogênicos e/ou deteriorantes, conferindo estabilidade biológica e aumentando a vida de prateleira do produto. Na indústria cervejeira utiliza-se dois métodos de pasteurização, por trocadores de calor a placas ou em túnel. O primeiro é realizado antes do acondicionamento da bebida, enquanto que o segundo é realizado depois do acondicionamento da bebida (OETTERER; ALCARDE, 2006). A figura 2 apresenta um fluxograma contemplando as etapas do processamento da cerveja.

2.2 CARACTERIZAÇÃO DE PARTÍCULAS E DO MEIO PARTICULADO

A necessidade de conhecer as características de um sistema poroso está presente em vários campos da engenharia, como na área de alimentos, química, civil, de materiais e de minas. Na engenharia de alimentos, informações a respeito de um sistema de partículas são fundamentais para o projeto de equipamentos e simulação de processos de diversas operações unitárias: como operações de transporte, desidratação, filtração, centrifugação, fluidização, extração sólido-líquido, entre outras (TADINI *et al.*, 2015).

Segundo Pinto (2012, p.16) os materiais sólidos em “Engenharia Química” podem ser agrupados em duas categorias: os que dependem somente da natureza da partícula isolada e os que necessitam avaliar todo o conjunto ou sistema, isto é, as partículas sólidas e os vazios entre elas. De acordo com o exposto por Coulson *et al.* na seção 1.2, o tamanho das partículas sólidas tem grande influência no processo de extração sólido-líquido e, portanto, se faz necessário o estudo da granulometria e da forma das partículas.

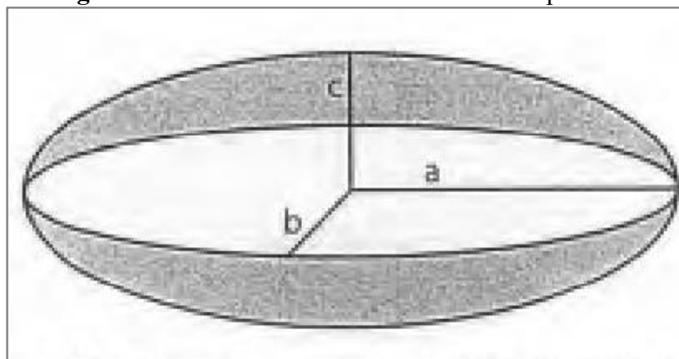
As partículas individuais e o meio particulado podem ser caracterizados por propriedades física como dimensões, forma, massa específica, porosidade e área específica superficial.

2.2.1 Dimensões características

As dimensões características dependem da geometria da partícula. Para partículas esféricas, por exemplo, é natural caracteriza-la medindo seu diâmetro. Porém, para partículas que não apresentam geometria definida, sua caracterização torna-se mais difícil. A caracterização mais comum é baseada nas dimensões características de uma partícula (a, b, c),

conforme exposto na Figura 3 (CREMASCO, 2012).

Figura 3 – Dimensões características de uma partícula.



Fonte: CREMASCO, 2012.

Nota: a, b, c = dimensão maior, menor e intermediária da partícula.

Dentre os métodos utilizados, encontra-se aquele em que se utiliza paquímetros ou outros instrumentos graduados. Considerado antigo e pouco robusto, a medida das três dimensões características é feita diretamente. Existem outras maneiras de representar o tamanho de partículas, podendo ser expresso em função da massa, volume ou número de partículas, dependendo da técnica utilizada.

Uma dessas técnicas é a picnometria, onde é possível determinar o volume do material, por deslocamento de um fluido, quando um número conhecido de partículas é imerso neste. Com o volume calcula-se o diâmetro da esfera de mesmo volume, se a esfericidade for conhecida é possível calcular o diâmetro equivalente, utilizando a equação (1):

$$D_{eq} = \Phi D_{esf} \quad (1)$$

onde D_{eq} é o diâmetro equivalente ao formato esférico, Φ a esfericidade e D_{esf} o diâmetro da esfera de mesmo volume da partícula.

Outra técnica é a análise de imagens, que vem ganhando cada vez mais espaço com o rápido crescimento tecnológico e a alta aquisição de computadores com armazenamento de imagens digitais (ARAÚJO *et al.*, 2003). Com esta técnica é possível determinar dimensões como o comprimento e a largura, bem como, o diâmetro médio de Feret e o raio médio de Martin.

Quando o sistema envolve contato sólido-fluido, o diâmetro médio de Sauter (d_{ps}) é a medida mais utilizada. Ele representa o tamanho e relaciona o diâmetro da partícula cuja relação volume/superfície é a mesma para todas as partículas presentes em uma certa amostra (CREMASCO, 2012).

Existem diferentes formas de determinar o diâmetro médio de Sauter. Uma das mais utilizadas é pelo método de peneiramento. Com este método, o diâmetro médio de Sauter pode ser determinado pela equação (2):

$$d_{ps} = \frac{1}{\sum x_i / D_i} \quad (2)$$

onde x_i é a fração mássica retida na malha da peneira i e D_i a média entre a abertura de duas peneiras.

O diâmetro médio de Sauter ainda ser calculado pela técnica de análise de imagens, ao analisar computacionalmente imagens digitalizadas (ARAÚJO *et al.*, 2003). Ao utilizar essa técnica, pode-se apresentar as informações da análise granulométrica de duas formas: histogramas ou por análise cumulativa. A análise cumulativa é considerada mais precisa, por considerar as variações de tamanho nas partículas da amostra (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 2005).

É possível relacionar por meio de gráficos a fração cumulativa (X_i) e o diâmetro equivalente (D_i). Os modelos mais utilizados para o ajuste da curva de distribuição granulométrica são: o de Gates, Gaudin e Schumann (GGS), o de Rosin, Rammler e Bennet (RRB), e o modelo log-normal (CREMASCO, 2012). A partir desses modelos e de seus parâmetros é possível estabelecer equações para calcular o diâmetro médio de Sauter.

2.2.2 Esfericidade

A esfericidade é útil para caracterizar a forma de partículas irregulares e não esféricas. É um parâmetro que leva em conta a extensão do desvio de uma partícula real do formato esférico ou grau de esfericidade (TADINI *et al.*, 2015). A sua definição teórica é representada pela razão entre a área superficial de uma esfera que apresenta o mesmo volume que a partícula e a área superficial da partícula (PINTO, 2012). Sendo assim, a esfericidade pode ser determinada pela equação (3):

$$\Phi = \frac{A_{S,esf}}{A_{SP}} \quad (3)$$

onde ϕ é a esfericidade, $A_{S,esf}$ a área superficial da esfera de mesmo volume da partícula e A_{SP} a área superficial da partícula. Na determinação da esfericidade também são empregadas as técnicas de picnometria e análise de imagens.

2.2.3 Massa específica

Em sistemas particulados o emprego isolado do termo massa específica não tem sentido, pois esta depende da relação massa-volume que estamos considerando. Nesse sentido, em sistemas particulados, três definições de massa específica são determinadas: a massa específica real, a massa específica aparente ou da partícula e a massa específica do leito ou densidade de empacotamento.

A massa específica real é a razão entre a massa da partícula e seu volume, após a exclusão de seus poros abertos e fechados. Pode ser calculada conforme a equação (4):

$$\rho_s = \frac{m_p}{V_s} \quad (4)$$

em que ρ_s é a massa específica real da partícula, m_p a massa da partícula e V_s o volume descontado do volume dos poros.

A massa específica aparente ou da partícula é a razão entre a massa da partícula e seu volume total, que é a soma dos volumes ocupado pelo sólido e do volume de seus poros (TADINI *et al.*, 2016). Pode ser calculada conforme a equação (5):

$$\rho_p = \frac{m_p}{V_p} \quad (5)$$

em que ρ_p é a massa específica aparente ou da partícula, m_p a massa da partícula e V_p o volume da partícula, incluindo o volume dos poros.

A massa específica global (bulk) do leito é a razão entre a massa do material e o volume total ocupado por ele. A massa específica global depende do formato, do tamanho e das propriedades superficiais das partículas individuais (TADINI *et al.*, 2015). Pode ser calculada conforme a equação (6):

$$\rho_b = \frac{m_p + m_{fluido}}{V_L} = \frac{m_p + m_{fluido}}{V_s + V_v} \quad (6)$$

em que ρ_b é a massa específica global (bulk) do leito, m_p a massa da partículas, m_{fluido} a massa do fluido que escoar através das partículas, V_L o volume do leito, V_s o volume ocupado pelos sólidos e V_v o volume de vazios.

Para determinação da massa específica real é possível utilizar os métodos de picnometria líquida ou gasosa, porosimetria de mercúrio a alta pressão e o método de adsorção de gás (TADINI *et al.*, 2016). Os métodos de picnometria líquida envolvem a imersão de uma certa quantidade de amostra em um líquido, geralmente água, hexeno ou tolueno, e determinam a quantidade de líquido deslocado. É importante escolher um fluido que penetre em todos os poros da amostra.

Para determinação da massa específica aparente é possível utilizar métodos de deslocamento de fluido, utilizando fluidos com alta tensão superficial para que não seja possível penetrar nos poros das partículas. Além disso, é possível recobrir a amostra com um fino recobrimento impermeável.

2.2.4 Porosidade

De maneira geral, a porosidade é definida como sendo a porcentagem de vazios ou fração de vazios. Sua importância em engenharia química é devido ao escoamento de fluidos ocorrer onde existem estes interstícios (vazios), favorecendo o contato entre as fases sólido-fluido (PINTO, 2012). A porosidade pode ser expressa pela equação (7):

$$\epsilon = \frac{\text{volume de vazios}}{\text{volume total}} = \frac{\text{volume de fluido}}{\text{volume total}} \quad (7)$$

A porosidade pode, assim como a massa específica, apresentar diferentes definições, de acordo com o volume utilizado na sua determinação. Algumas delas são: a porosidade da partícula, a porosidade “bulk” e a porosidade total.

A porosidade da partícula é a razão entre o volume de espaços vazios e o volume total das partículas. Pode ser calculada pela equação (8):

$$\epsilon_{ap} = 1 - \frac{\rho_p}{\rho_s} \quad (8)$$

em que ϵ_{ap} é a porosidade aparente da partícula.

A porosidade bulk é dada pela relação entre o volume dos espaços vazios, no interior do material e não conectados com o exterior e o volume total do leito. Pode ser calculada pela equação (9):

$$\epsilon_b = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_p} \quad (9)$$

em que ϵ_b é a porosidade bulk.

A porosidade total é dada pela relação entre o volume dos espaços vazios existentes na partícula e entre as partículas do leito e o volume total do leito. Pode ser calculado pela equação (10):

$$\epsilon_t = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_s} \quad (10)$$

em que ϵ_t é a porosidade total.

2.3 TRANSFERÊNCIA DE MASSA E EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO

Este tópico enfoca-se na revisão bibliográfica do fenômeno de transporte de transferência de massa e da operação unitária de remoção de um constituinte de um sólido pela ação de um solvente, denominada extração sólido-líquido.

2.3.1 Descrição do fenômeno de transferência de massa

Em um dado sistema, quando existe um desequilíbrio de uma determinada espécie química, a natureza tende a distribuí-la até que o equilíbrio seja estabelecido. Essa tendência é muitas vezes referida como força motriz, que é o mecanismo subjacente a muitos fenômenos de transporte que ocorrem na natureza (ÇENGEL; GHAJAR, 2012).

De acordo com Bergman *et al.* (2014, p.596) “Transferência de massa é massa em trânsito como resultado de uma diferença entre concentrações de uma espécie em uma mistura”. Sendo assim, pode-se dizer que do mesmo modo que um gradiente de temperatura é a força motriz para a transferência de calor, um gradiente de concentração de uma espécie em uma mistura fornece a força motriz para o transporte desta espécie (BERGMAN *et al.*, 2014).

De maneira geral, em sistemas que possuem duas ou mais espécies químicas, cujas concentrações variam de ponto a ponto, ocorrem fluxos de massas que tendem a uniformizar os campos de concentrações desses componentes (LIVI, 2013). Para explicitar melhor essa questão, Bird; Stewart e Lightfoot (2013, p.489) propôs o seguinte exemplo:

O movimento de uma espécie química de uma região de alta concentração para uma região de baixa concentração pode ser observado lançando-se um pequeno cristal de permanganato de potássio (KMnO_4) em um béquer com água. O KMnO_4 começa a se dissolver na água e na região em torno do cristal aparece uma coloração púrpura escura, indicativa de uma solução concentrada de KMnO_4 . Devido ao gradiente de concentração que se estabelece, o KMnO_4 se difunde para fora da região, podendo-se acompanhar o progresso da difusão pelo crescimento da região de coloração púrpura.

Por fim, vale ressaltar que a transferência de massa é importante em muitas áreas da ciência e da engenharia. Em processos de fermentação, os nutrientes e oxigênio dissolvidos na solução se difundem até os microrganismos. Em reações catalíticas, os reagentes se difundem do meio circundante até a superfície catalítica, onde a reação ocorre (GEANKOPLIS, 2011). Além disso, muitas operações unitárias envolvem o processo de transferência de massa, como absorção gasosa, destilação e extração sólido-líquido.

2.3.2 Mecanismos de transferência de massa

Neste subtópico são apresentados os dois mecanismos de transporte de massa, suas definições, particularidades e respectivas equações.

2.3.2.1 Transporte por difusão

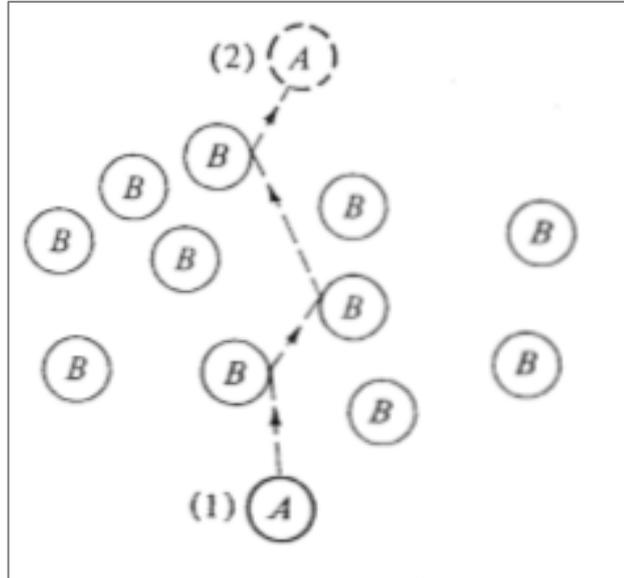
Difusão molecular ou transporte molecular pode ser definido como a transferência ou movimento de moléculas individuais através de um fluido ou sólido, em razão do movimento aleatório individual de cada molécula. Nesse sentido, uma vez que as moléculas se movimentam em caminhos aleatórios, a difusão molecular é também chamada de “random-walk process” (“processo de deslocamento aleatório”, em tradução livre) (GEANKOPLIS, 2011).

Considerando como sistema uma mistura gasosa qualquer contendo duas ou mais espécies moleculares, onde as concentrações relativas de cada espécie variam de ponto a ponto, um processo aparentemente natural ocorrerá, esse processo tende a diminuir qualquer desequilíbrio existente na composição do sistema. Esse transporte de massa microscópico, independentemente de qualquer convecção dentro do sistema, é definido como difusão molecular (WELTY *et al.*, 2008).

Na figura 4 é exposto um esquema do processo de difusão molecular. Um caminho aleatório que a molécula A pode tomar na difusão através das moléculas de B é do ponto (1) ao ponto (2). Se houver um número maior de moléculas de A próximas ao ponto (1) do que ao (2), mais moléculas de A se difundiram de (1) a (2) do que de (2) a (1), já que as moléculas se

difundem aleatoriamente em ambas as direções. Portanto, a difusividade líquida de A é da região de alta concentração para a região de baixa concentração (GEANKOPLIS, 2011).

Figura 4 – Esquema do processo de difusão molecular.



Fonte: GEANKOPLIS, 2011.

A equação do fluxo para a difusão mássica é conhecida como lei de Fick e para a transferência da espécie A em uma mistura binária de A e B, ela pode ser escrita na forma vetorial como exposto nas equações (11) e (12) (BERGMAN *et al.*, 2014):

$$j_A = -\rho_{AB} D_{AB} \nabla w_A \quad (11)$$

$$j_A^* = -C D_{AB} \nabla x_A \quad (12)$$

onde j_A é o fluxo de massa, j_A^* o fluxo molar, ρ_{AB} a massa específica da mistura binária, C a concentração da mistura binária, D_{AB} a difusividade mássica, w_A a fração mássica e x_A a fração molar, o subscrito A representa a espécie química A.

Nota-se a semelhança entre a lei de Fick e a Lei de Fourier da condução de calor, na realidade os mecanismos de transferência de calor e massa são análogos, sendo possível traçar paralelos entre os dois fenômenos. Além disso, da mesma forma que a lei de Fourier define uma importante propriedade de transporte, a condutividade térmica, a lei de Fick define outra importante propriedade de transporte chamada coeficiente de difusão binária ou difusividade de massa (ÇENGEL; GHAJAR, 2012).

2.3.2.2 Transporte por convecção

Em muitos casos práticos a taxa de transferência de massa por difusão não é suficiente e uma transferência mais rápida é desejável. Com a finalidade de aumentar a taxa de transferência, aumenta-se a velocidade do fluido até que a transferência de massa passe a ser turbulenta (GEANKOPLIS, 2011).

Nesse sentido, a transferência de massa entre um fluido em movimento e uma superfície ou entre fluidos imiscíveis em movimento separados por uma interface móvel (como em equipamentos que promovem contato entre fases do tipo gás/líquido ou líquido/líquido) é frequentemente auxiliada pelas características dinâmicas do fluido em movimento. Este modo de transferência é chamado de transferência de massa convectiva, com a transferência da espécie sempre sendo de uma região de alta concentração para uma região de baixa concentração. A transferência convectiva depende tanto das propriedades de transporte quanto das características dinâmicas do fluido de fluxo (WELTY *et al.*, 2008).

Da mesma maneira que ocorre na transferência de calor, o movimento do fluido aumenta consideravelmente a transferência de massa por convecção, removendo o fluido com alta concentração da superfície e substituindo-o pelo fluido mais afastado e com menor concentração. Sendo assim, a transferência de massa por convecção é dificultada pelas complicações associadas ao escoamento do fluido, como a geometria da superfície, o regime e a velocidade do escoamento e a variação das propriedades e da composição do fluido (ÇENGEL; GHAJAR, 2012).

A taxa de convecção de massa para escoamento externo é análoga a lei de Newton de Resfriamento e pode ser expressa como mostrado nas equações (13) e (14):

$$\dot{m}_{conv} = h_{massa} A_s (\rho_{A,s} - \rho_{A,\infty}) \quad (13)$$

$$\dot{m}_{conv} = h_{massa} A_s \bar{\rho} (w_{A,s} - w_{A,\infty}) \quad (14)$$

onde \dot{m}_{conv} é a taxa de transferência de massa por convecção, h_{massa} o coeficiente médio de transferência de massa, A_s a área da superfície, $(\rho_{A,s} - \rho_{A,\infty})$ a diferença de densidade da espécie A através da camada limite de concentração, $(w_{A,s} - w_{A,\infty})$ a diferença de concentração da espécie A através da camada limite de concentração e $\bar{\rho}$ a densidade média do fluido na camada limite.

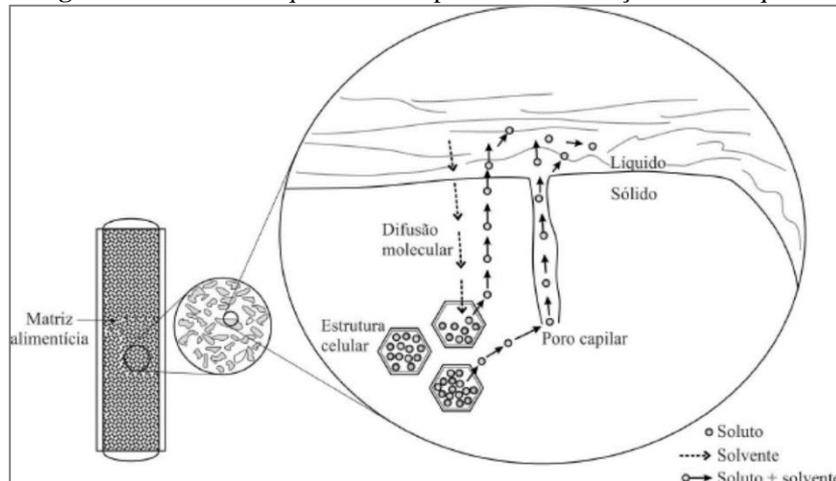
2.3.3 Descrição do processo de extração sólido-líquido

De maneira geral, a extração sólido-líquido é entendida como o processo de extrair um soluto solúvel de interesse, presente em uma matriz sólida inerte, com a passagem de um solvente apropriado. Esta operação unitária pode ser utilizada tanto para obter um produto de interesse comercial, quanto para remover um composto indesejável.

Na Figura 5 está representado um desenho esquemático do mecanismo de extração. De acordo com Tadini *et al.* (2016, p.168) o mecanismo segue as seguintes etapas:

- inicialmente, o solvente é transferido da fase líquida até a superfície do sólido e o umedece;
- em seguida, o solvente penetra na matriz sólida por difusão molecular;
- o material solúvel é então solubilizado;
- a solução contendo o soluto retorna à superfície do sólido por difusão molecular;
- a solução é então transferida da superfície do sólido para o seio do líquido por convecção natural ou forçada.

Figura 5 – Desenho esquemático do processo de extração sólido-líquido.



Fonte: TADINI *et al.*, 2016.

Segundo Coulson *et al.* (2007), qualquer uma dessas etapas pode ser responsável pela limitação da taxa de extração global. No entanto, os processos descritos pelas etapas a, b e c geralmente ocorrem tão rapidamente que sua influência na taxa de extração global pode ser considerada nula.

A seleção de um equipamento para o processo de extração é influenciada por fatores que são responsáveis por limitar a taxa de extração. Por exemplo, se a difusão do soluto através da estrutura porosa da matriz é o fator limitante, o material deve ser de tamanho pequeno, de modo

que a distância que o soluto deve percorrer é pequena. Por outro lado, se a difusão do soluto da superfície das partículas para o volume da solução é o fator limitante, uma vazão alta de solvente é necessária (COULSON *et al.*, 2007).

De acordo com Tadini *et al.* (2016, p.169), os fatores mais importantes são:

- a) tamanho da partícula: a taxa de transferência de massa da superfície do sólido é diretamente proporcional à área superficial desse sólido;
- b) taxa de difusão: em materiais biológicos, em razão da complexidade da estrutura celular, existência de poros e diferentes compartimentos na célula, a difusividade é dita efetiva;
- c) umidade do material: água presente no material sólido pode competir com o solvente na dissolução do soluto, afetando a eficiência do processo. No entanto, em alguns casos a umidade é necessária para permitir o transporte do soluto durante a extração;
- d) temperatura do processo: o aumento da temperatura em geral aumenta a taxa de extração por causa do aumento da solubilidade do soluto no solvente. Entretanto, em se tratando de alimentos, existe um fator importante que está intimamente relacionado com a qualidade do produto final, que são as mudanças físico-químicas indesejáveis causadas pela elevação da temperatura, como degradação térmica, ação enzimática e alterações sensoriais;
- e) vazão do solvente: em geral, o aumento de velocidade e turbulência causa aumento na taxa de extração. No entanto, excessiva agitação pode causar indesejável desintegração das partículas sólidas.

De acordo com o exposto por Tadini *et al.* (2016), nota-se a complexidade da escolha dos fatores frente a suas interferências no processo. Nesse sentido, é muito importante possuir um completo conhecimento do sistema em estudo para que, dessa forma, seja feita as escolhas corretas dos parâmetros.

2.3.4 Aplicações da extração sólido-líquido

Como citado anteriormente, a extração sólido-líquido é utilizada em diversos processos industriais, desde a indústria química até a mineração. Com relação a indústria de alimentos, Tadini *et al.* (2016) cita três processos amplamente utilizados, na qual a extração sólido-líquido

é a principal operação unitária envolvida. Estes são a produção de café solúvel, a obtenção da cafeína a partir do café e a extração de açúcar a partir da cana-de-açúcar ou da beterraba açucareira.

Uma das aplicações pioneiras da extração sólido-líquido foi desenvolvido por MAJUMDAR; SAMANTA; SENGUPTA, (1995), na qual foi desenvolvido um modelo unidimensional para a extração de óleo vegetal em leito fixo. Uma relação de equilíbrio entre o óleo residual na fase sólida e a concentração de óleo na fase líquida foi encontrada através de experimentos utilizando farelo de arroz com matriz sólida e hexano como solvente. Além disso, foram avaliados os efeitos do número de Reynolds, do número de Schmidt, da porosidade do leito, da porosidade da partícula, da razão entre o diâmetro do leito e o diâmetro da partícula, entre outros, no tempo de extração requerido.

Outro exemplo é o estudo da extração de cafeína de sementes de guaraná com cloreto de metileno (HULBERT *et al.*, 1998). Neste trabalho foram realizados experimentos com três razões sólido/solvente [1:4, 1:6, 1:8 (p/p)] e duas temperaturas (25 e 30°C). Foi avaliado os parâmetros responsáveis pela extração ótima, em termos de rendimento, e a variação da difusividade com os parâmetros.

CACACE; MAZZA (2003) avaliou a extração de compostos fenólicos de frutos silvestres utilizando etanol e água sulfurada concentrada, mensurando a difusividade efetiva e o coeficiente de transferência de massa durante a extração sólido-líquido em vaso agitado. Realizou-se a otimização do processo por uma metodologia de superfície de respostas usando concentração do solvente, temperatura e razão solvente/sólido como variáveis independentes.

Por fim, PINELO; SINEIRO; NÚÑEZ (2006) estudou as condições que maximizam a produção de fenol e a capacidade antioxidante de extratos a partir da extração contínua de derivados da uva utilizando etanol como solvente. A otimização foi realizada por uma metodologia de superfície de respostas usando vazão de alimentação, quantidade de amostra e tamanho de partícula como variáveis independentes.

Além de estudos experimentais, na literatura existem diversos modelos matemáticos que descrevem o processo de extração sólido-líquido, para os mais variados objetivos. Além dos trabalhos descritos acima, podemos citar a extração de proteínas a partir de sementes de tomate utilizando água deionizada a 25°C (SEIKOVA; SIMEONOV; IVANOVA, 2004), extração de cafeína a partir de grãos de café utilizando água a 90°C como solvente e extração de baunilha a partir de favas de baunilha utilizando como solvente uma mistura de água e etanol (60% p/p) a 30, 40 e 50°C (CASTILLO-SANTOS *et al.*, 2017). No quadro 1 são descritos alguns desses modelos.

Quadro 1 – Exemplos de modelos utilizados na extração sólido-líquido.

AUTOR(ES)	OBJETIVO	MODELO	RESULTADO
MAJUNDAR <i>et al.</i> , (1995)	Desenvolver um modelo que descreva a extração sólido-líquido em leito fixo	Transiente unidimensional [$x = f(z,t)$]	Determinou os parâmetros adimensionais que descrevem o processo (R_c, S_c, ϵ_b , etc)
HULBERT <i>et al.</i> , (1998)	Determinar as condições ótimas para extração de cafeína em sementes de guaraná	2° Lei de Fick para partículas esféricas	Estabeleceu o efeito da temperatura e da vazão de solvente na porcentagem de extração
SIMEONOV <i>et al.</i> , (1999)	Desenvolver um modelo matemático de extração com difusividade efetiva e porosidade variáveis	Modelo básico de difusão com inclusão de difusividade efetiva e porosidade variáveis	Encontrou-se os valores do coeficiente de difusividade efetiva

Fonte: MAJUMDAR *et al.*, 1995; HULBERT *et al.*, 1998; SIMEONOV *et al.*, 1999.

2.4 EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO

Os diversos processos de separação presentes na indústria química, onde duas fases estão em contato, ocorre a transferência de compostos químicos de uma fase para a outra até que a composição de cada fase se mantenha constante. Quando esse estado é atingido, diz-se que as fases estão em equilíbrio químico.

No caso da extração sólido-líquido o equilíbrio ocorre após as fases líquida e sólida permanecerem em contato por tempo suficiente e, dependendo da condição de solubilidade do soluto, este pode ser definido de duas maneiras. Quando a razão solvente/sólido de um processo é alta o suficiente para permitir que a concentração de saturação não seja atingida no final do processo, o equilíbrio se refere ao estado onde as concentrações do soluto nas fases líquida e sólida são iguais. Nesse sentido, a solução aderida a fase sólida resultante terá a mesma concentração de soluto que a fase líquida resultante. No caso de o solvente não ser suficiente para dissolver todo o soluto, o equilíbrio se refere ao estado em que não há mais alteração na concentração de soluto em qualquer uma das fases, por um tempo de contato prolongado (FAGGION, 2016).

Nos casos práticos nem sempre é possível alcançar o equilíbrio verdadeiro (ideal), pois fatores como estrutura do material, interações sólido-soluto-matriz e localização do soluto na

matriz sólida atuam diretamente no processo de extração, fazendo com o que o tempo necessário para se atingir esse estado seja muito grande. Nesses casos, o que se considera é o chamado equilíbrio prático (real), sendo que este é obtido de forma empírica (TADINI *et al.*, 2016). Nesse sentido, é possível definir uma eficiência de extração que representa o quanto o equilíbrio real se afasta do ideal, sendo que o equilíbrio ideal é considerado 100% eficiente.

Os dados de equilíbrio sólido-líquido são representados em termos de concentração do soluto na fase líquida (extrato) e a fração de líquido na fase sólida (torta) e sua concentração. Esses dados podem ser obtidos por experimentos simples de laboratório, onde uma quantidade de sólido é misturada com diferentes quantidades de solvente e mantidas em contato por determinado tempo. Em seguida, a torta é separada da mistura por filtração ou sedimentação. As concentrações de soluto no extrato e na torta são então determinadas (DUTTA, 2009). A seguir é feita uma breve descrição de alguns tipos de diagramas utilizados para representar o equilíbrio graficamente.

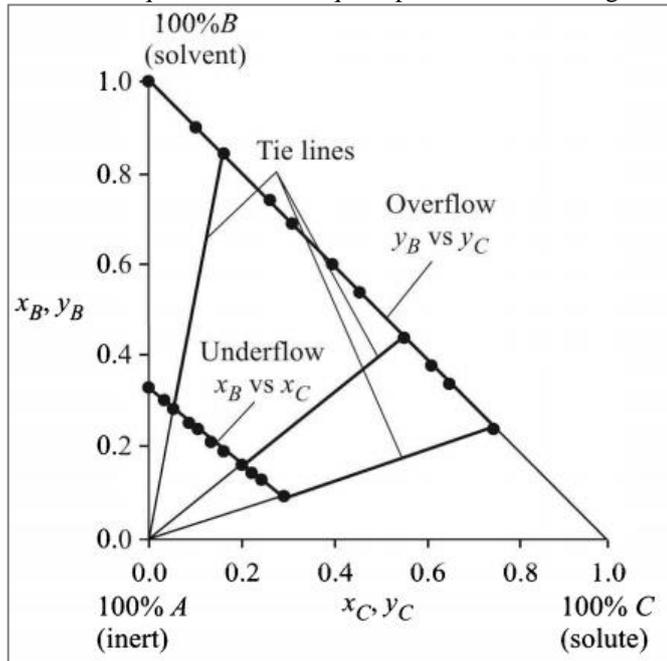
2.4.1 Diagramas de equilíbrio

A representação gráfica dos dados de equilíbrio pode ser feita utilizando diferentes tipos de diagramas. Um diagrama bem comum, também utilizado para representar dados de equilíbrio líquido-líquido, é o triângulo retângulo. Um exemplo deste tipo de diagrama pode ser visto na Figura 6.

Neste diagrama os três versos do triângulo retângulo representam os componentes puros, sendo o sólido inerte (A), o solvente (B) e o soluto (C). A fração mássica de um componente no extrato é denotado por y e na torta por x . As frações mássicas do soluto nas fases correspondentes (x_C e y_C) são plotadas contra as frações mássicas do solvente (x_B e y_B) (DUTTA, 2009).

Os dados de y_C versus y_B representa a fase líquida (overflow), enquanto os dados de x_C versus y_B representa a fase sólida (underflow). Como a fase líquida (overflow) é considerada livre de sólidos inertes, todos os dados de concentração para essa fase são marcados sobre a hipotenusa, onde $A = 0$. As linhas que conectam os pontos correspondentes das curvas de overflow e underflow são chamadas de linhas de amarração (“tie lines”). Essas linhas passam através da origem. A concentração de equilíbrio nas duas fases está localizada nas extremidades de uma linha de amarração (DUTTA, 2009).

Figura 6 – Dados de equilíbrio sólido-líquido plotados em um diagrama triangular.



Fonte: DUTTA, 2009.

Além do triângulo retângulo existem outros tipos de diagramas para representar os dados de equilíbrio. Entre eles se destacam os diagramas de coordenadas retangulares de Ponchon-Savarit e McCabe-Thiele. No diagrama de Ponchon-Savarit, a razão mássica (Z) entre o inerte e a soma de solvente e soluto é plotada em função da fração mássica de soluto em base livre de inerte, em ambas as fases (X_C e Y_C). A razão mássica (Z) representa o inverso da retenção de solução por inerte. Um exemplo deste diagrama pode ser visto na Figura 7.

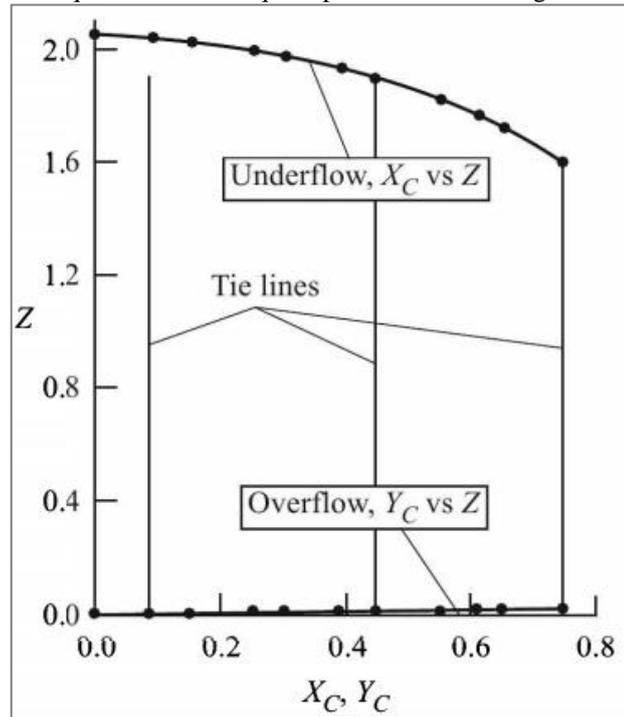
As razões mássicas do inverso da retenção e do soluto em base livre de inerte, nas fases underflow e overflow, são calculadas utilizando as equações (15) e (16):

$$\text{Underflow: } X_C = x_C / (x_B + x_C) ; Z = x_A / (x_B + x_C) \quad (15)$$

$$\text{Overflow: } Y_C = y_C / (y_B + y_C) ; Z = y_A / (y_B + y_C) \quad (16)$$

Neste caso, a menos que os inertes absorvam o soluto, as concentrações da solução no overflow e na solução retida no overflow (em base livre de inertes) provavelmente serão as mesmas, isto é, $X_C = Y_C$. Sendo assim, as linhas de amarração no plano X-Y-Z provavelmente serão linhas verticais, como pode ser visto na Figura 7.

Figura 7 – Dados de equilíbrio sólido-líquido plotados em um diagrama de Ponchon-Savarit.



Fonte: DUTTA, 2009.

Por fim, no diagrama de McCabe-Thiele, a fração mássica de solução na fase sólida é plotada em função da fração mássica de solução na fase líquida (FAGGION, 2016). Estes dois últimos diagramas foram os escolhidos para representar o equilíbrio neste trabalho.

3 METODOLOGIA

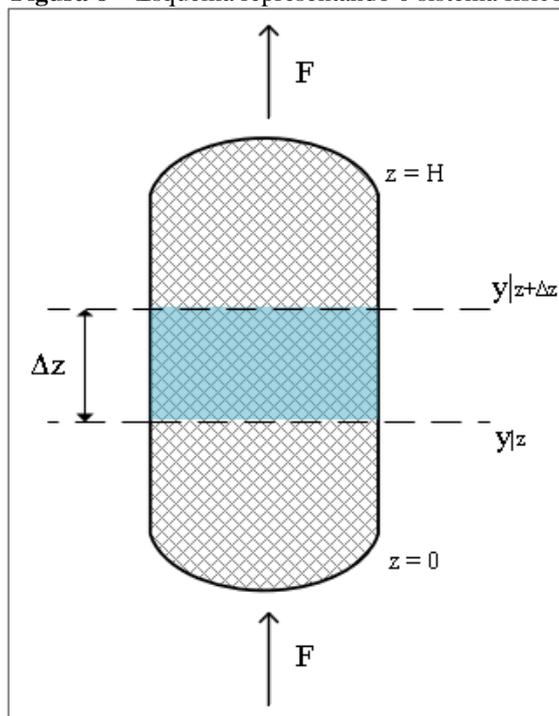
Neste t3pico s3o apresentados os materiais, a unidade experimental de extra33o s3lido-l3quido, o procedimento de arranjo do leito fixo, bem como, os m3todos para a determina33o das propriedades f3sicas e qu3micas do malte comercial, das vari3veis do processo, dos par3metros de transporte e condu33o dos experimentos. Al3m disso, estabelece-se o modelo matem3tico e os m3todos de resolu33o e an3lise dos resultados.

3.1 MODELAGEM MATEM3TICA

Os modelos matem3ticos utilizados na descri33o do processo de extra33o s3lido-l3quido podem ser do tipo emp3rico ou fenomenol3gico. Os do tipo emp3rico n3o utilizam fundamenta33o te3rica, baseando-se apenas no ajuste de dados experimentais. Os do tipo fenomenol3gico se baseiam nas leis fundamentais da f3sica e qu3mica, como as leis de conserva33o de massa, energia e quantidade de movimento, e os conceitos de equil3brio.

O modelo proposto tem como base os trabalhos apresentados por Rotta (2015) e Kupski (2015). O sistema f3sico representando o leito poroso e o elemento de volume na qual s3o realizados os balan3os pode ser visto na Figura 8.

Figura 8 – Esquema representando o sistema f3sico.



Fonte: Adaptado de KUPSKI, 2015.

O processo de extração consiste na percolação ascendente e recirculação constante de água ao longo da coluna preenchida com grãos de malte moído e tem como produto final a solução contendo água e sólidos solúveis, chamada de mosto. Os balanços materiais para as variações da massa de soluto na fase sólida e fluida são determinados para o elemento de volume $\Delta V = A \cdot \Delta z$, sendo que a área de seção transversal da coluna é constante.

De modo a simplificar e adaptar o modelo genérico às particularidades do processo, foram feitas as seguintes considerações e hipóteses:

- a) a temperatura é constante e uniforme ao longo de todo o leito poroso, ou seja, não há gradiente térmico;
- b) perdas de carga são desconsideradas, visto que a viscosidade e a vazão de solvente são relativamente baixas e a altura do leito empregada é pequena;
- c) a porosidade das partículas e do leito são constantes e uniformes, ou seja, o encolhimento do leito durante a extração é negligenciável;
- d) as massas específicas do solvente e das partículas são consideradas constantes;
- e) os diversos componentes do extrato (açúcares fermentescíveis e não fermentescíveis) são modelados como um único pseudocomponente (sólidos solúveis);
- f) o escoamento do solvente é unidirecional com distribuições uniformes de temperatura, velocidade e pressão;
- g) o leito é homogêneo em relação a distribuição das partículas e à distribuição inicial de soluto;
- h) considera-se que as paredes celulares da matriz vegetal estão totalmente quebradas e, portanto, o extrato do malte está completamente livre.

3.1.1 Equacionamento do leito fixo

A partir das considerações realizadas o comportamento da extração em leito fixo é descrito pelo sistema de equações diferenciais parciais dado pelas equações (17) e (18):

- Balanço de massa para a fase sólida:

$$\rho_s(1 - \epsilon_b) \frac{\partial x}{\partial t} = -k_l \rho_l a_v (y_{eq} - y) \quad (17)$$

- Balanço de massa para a fase fluida:

$$\rho_l \epsilon_b \frac{\partial y}{\partial t} + \rho_l \epsilon_b v_l \frac{\partial y}{\partial z} = k_l \rho_l a_v (y_{eq} - y) \quad (18)$$

em que ρ é a massa específica, ϵ_b a porosidade do leito (bulk), x a fração mássica de sólidos solúveis no sólido, t o tempo de extração, k_l o coeficiente de transferência de massa na fase líquida, a_v é a área específica do leito, y a fração mássica de sólidos solúveis no líquido, v_l a velocidade intersticial do solvente e z a coordenada espacial ao longo da altura do leito. Como subscritos, utilizam-se *eq* para equilíbrio, *l* para líquido e *s* para sólido.

O termo y_{eq} presente nas equações (17) e (18) refere-se à condição de equilíbrio da extração, isto é, a solubilidade dos sólidos solúveis na fase líquida. Esta é determinada a partir das curvas de extração (fração mássica de soluto na fase líquida vs. tempo de extração) para cada experimento, como será discutido adiante. Com relação ao coeficiente de transferência de massa na fase líquida, este é estimado utilizando a equação (19).

$$k_l = \frac{Sh \cdot D_{AB}}{d_{pS}} \quad (19)$$

onde d_{pS} é o diâmetro médio de Sauter determinado por análise granulométrica, D_{AB} é o coeficiente de difusão binária e Sh é o número de Sherwood, calculado mediante as equações (20) ou (21).

$$Sh = 2,4 \cdot Re^{0,34} \cdot Sc^{0,42} \quad \text{válido para } 0,08 < Re < 0,125 \quad (20)$$

$$Sh = 0,442 \cdot Re^{0,69} \cdot Sc^{0,42} \quad \text{válido para } 0,125 < Re < 5000 \quad (21)$$

O número de Reynolds (Re) e o número de Schmidt (Sc) são calculados com as equações (22) e (23).

$$Re = \frac{v_l \cdot d_{pS} \cdot \rho_l}{\mu_B} \quad (22)$$

$$Sc = \frac{\mu_B}{D_{AB} \cdot \rho_l} \quad (23)$$

Com relação ao coeficiente de difusão binária, este foi estimado utilizando a correlação

de Wilke-Chang, aplicável a soluções diluídas, dada pela equação (24) (TADINI *et al.*, 2016).

$$D_{AB} = \frac{7,4 \cdot 10^{-8} \cdot (\Phi_B \cdot M_B)^{1/2} T}{\mu_B \cdot V_A^{0,6}} \quad (24)$$

De acordo com Tadini *et al.* (p.27, 2016), o fator de associação do solvente Φ_B para água é igual a 2,26 e o volume molar no ponto de ebulição normal (V_A) para água é $18,9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Nessa correlação o coeficiente de difusão binária é calculado em $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, a massa molar do solvente (M_B) deve ser inserida em g mol^{-1} , a viscosidade do solvente em cP e a temperatura em K.

Dois variáveis de estado são previstas pelo modelo: fração mássica de sólidos solúveis no sólido (x) em função do tempo (t); e fração mássica de sólidos solúveis no líquido (y) em função do tempo (t) e da altura do leito (z). O modelo está sujeito as condições iniciais e de contorno dadas pelas equações (25), (26) e (27).

- Condições iniciais e de contorno:

$$\text{Para } t = 0 \text{ e } \forall z: \quad x(0, z) = x_0 \quad (25)$$

$$\text{Para } t = 0 \text{ e } \forall z: \quad y(0, z) = 0 \quad (26)$$

$$\text{Para } z = 0 \text{ e } t > 0: \quad y(t, 0) = y_{res}(t) \quad (27)$$

Considera-se que no tempo inicial ($t = 0$) a fração mássica de sólidos solúveis na fase sólida é homogênea e constante ao longo de todo o leito (equação 25) e a fração mássica de sólidos solúveis na fase líquida é nula (equação 26), isto é, o fluido entra puro. Além disso, como condição de contorno temos que a fração mássica de sólidos solúveis na fase líquida na entrada do leito é igual a fração mássica do soluto no reservatório de solvente (equação 27) para tempos maiores que zero. Posto isso, é incluída no modelo uma equação adicional relativa ao balanço de massa no reservatório de diluição (recirculação) do solvente, dada pela equação (28).

- Condição de contorno na entrada do leito (recirculação):

$$\frac{dy_{res}}{dt} = \frac{Av_l}{V_{res}} (y_{z=H} - y_{res}) \quad (28)$$

onde y_{res} é a fração mássica de sólidos solúveis no reservatório, A a área da seção transversal do leito, V_{res} o volume de líquido acumulado no reservatório em regime permanente e $y_{z=H}$ a fração mássica do soluto na saída do leito.

A fração mássica do soluto no reservatório $y_{res,inst}$ em um certo tempo t_{inst} somente poderá ser determinada ao se conhecer $y_{z=H}$, que é obtida pela solução da equação diferencial parcial estabelecida para o domínio do leito. A partir da condição inicial em $t = 0$; $y_{res,inst} = y(0, z) = 0$ é possível resolver o problema fazendo sucessivos incrementos de tempo (XAVIER, 2004).

3.2 MATERIAIS

O malte de cevada utilizado nos experimentos apresenta uma ampla variação de propriedades físicas e químicas, dependendo das condições de cultivo da cevada e dos parâmetros empregados na etapa de maltagem, como temperatura, umidade, aeração, tempo, entre outros.

Nesse sentido, para uniformizar a concentração dos componentes químicos e compreender satisfatoriamente a sua influência na obtenção do mosto, minimizando possíveis alterações nos resultados, foram adquiridos 3 sacos de 1,0 kg de malte pilsen via internet, na loja virtual Piquiri BrewShop, sendo do mesmo fornecedor (Cooperativa Agrária Agroindustrial) e lote.

Para garantir maior eficiência na condução dos experimentos, o malte foi previamente submetido a moagem, com intuito de romper a parede celular dos grãos e expor o seu conteúdo interno, o que facilita a penetração do solvente no meio por ação capilar. Para essa operação, foi utilizado moinho de disco (BOTINI).

A água potável, que foi utilizada como solvente, foi procedente do sistema de abastecimento do Laboratório de Engenharias da Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA), localizado no Parque Tecnológico Itaipu (PTI).

3.3 ESQUEMATIZAÇÃO DA UNIDADE EXPERIMENTAL

Os experimentos se dividem em extração em camada fina e extração em leito fixo, na qual diferem em seu objetivo. Os dois tipos de extração foram realizados de maneiras distintas e são descritas a seguir.

3.3.1 Extração em camada fina

Os experimentos de extração em camada fina, para determinação do equilíbrio, foram realizados utilizando um béquer de 250 mL, parcialmente imerso em banho maria, onde realizou-se o controle da temperatura. A unidade experimental consiste de um banho maria digital (LUCADEMA[®]), uma bomba peristáltica (MILAN[®], BP600/1), mangueiras de silicone, tubos de vidro, garras e pinças, como pode ser visto na Figura 9. O béquer foi preenchido com uma camada de malte com altura de 1,0 cm. A altura de 1,0 cm foi escolhida baseado no trabalho de PRADO (1999), na qual afirma que a camada fina pode ser representada por uma espessura de 0,01 m, ou seja, o menor elemento de volume representativo do leito.

Figura 9 – Aparato experimental da extração em camada fina.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Para firmar o material dentro do béquer e, dessa maneira, simular um elemento do leito fixo, fixou-se uma tela de aço inox no interior do béquer. Além disso, a tela contém um furo no centro, por onde conectou-se um tubo de vidro conectado a mangueira de silicone da bomba peristáltica. A água aquecida entra no sistema por esse tubo, localizado no fundo do béquer, resultando em um escoamento ascendente. A captação do mosto, após passar pela camada de malte, foi feita por outro tubo de vidro conectado a mangueira de silicone da bomba peristáltica. O tubo de captação localiza-se na altura atingida pelo mosto dentro do béquer. Por fim, o mosto coletado foi transportado de volta ao sistema, pela bomba peristáltica, isto é, realizou-se a recirculação do mosto.

3.3.2 Extração em leito fixo

Os experimentos de extração em leito fixo foram conduzidos em um leito fixo simulado, com recirculação de solvente, montado e instalado no Laboratório de Engenharias da UNILA. Para isso foram utilizados 3 Kitasatos de 250 mL dispostos verticalmente, de maneira que cada Kitasato representa um elemento do leito. O aparato experimental pode ser visto na Figura 10.

Figura 10 - Aparato experimental da extração em leito fixo.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

A configuração do sistema experimental é similar ao da extração em camada fina. Cada Kitasato foi preenchido com uma camada de malte e o material foi fixado utilizando telas de aço inox. Os Kitasatos foram tampados com rolhas perfuradas, por onde passa um tubo de vidro conectado a uma mangueira de silicone. O tubo de vidro localiza-se no fundo do Kitasato, resultando em um escoamento ascendente. A conexão entre os Kitasatos foi feita com mangueiras de silicone, que conectam a saída lateral de um com a entrada superior de outro. Diferentemente da extração em camada fina, na qual o controle da temperatura foi feito por banho maria, neste caso utilizou-se um agitador magnético com aquecimento, onde foi colocado um Kitasato de 2,0 L, usado como reservatório. Nesse sentido, a água escoada do reservatório aquecida e atravessa todo o sistema, passando pelos 3 Kitasatos de maneira ascendente.

3.4 DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES DO SOLVENTE

Para resolver o modelo matemático é necessário determinar algumas propriedades do solvente. As propriedades a serem determinadas são massa específica, viscosidade dinâmica, vazão volumétrica e velocidade intersticial.

A massa específica da água, considerada como substância pura para simplificação, pode ser determinada a partir de um polinômio de terceiro grau em função da temperatura. Esta relação foi obtida do livro Perry's Chemical Engineers Handbook (p. 2-94, 2018) e é dada pela equação (29).

$$\rho_f = C_1 + C_2 \cdot T + C_3 \cdot T^2 + C_4 \cdot T^3 \quad (29)$$

Esta equação pode ser utilizada para temperaturas na faixa de 273,16 a 353,15 K. Além disso, a massa específica resultante tem unidades de mol.dm⁻³, sendo necessário multiplicá-la pelo peso molar da água e converter dm³ para m³ ou cm³. Na Tabela 1 são expostos os coeficientes da equação (29), que são inerentes a água, bem como o peso molar da água e a faixa de temperatura admissível. A massa específica da água foi calculada para as temperaturas operacionais médias de 60, 65 e 70 °C, que estão dentro da faixa admissível (0 a 80°C).

Tabela 1 – Valores dos coeficientes da equação (29), massa molar da água e faixa de temperatura admissível.

PARÂMETRO	UNIDADE	VALOR
C ₁	[adim]	-13,851
C ₂	[adim]	0,64038
C ₃	[adim]	-0,0019124
C ₄	[adim]	1,8211·10 ⁻⁶
Mol. wt.	g.mol ⁻¹	18,015
T _{mín} – T _{máx}	K	273,16 – 353,15

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

A vazão volumétrica é definida como a razão entre variação do volume e a variação do tempo, dada pela equação (30).

$$Q_l = \frac{\Delta V}{\Delta t} = \frac{V_1 - V_0}{t_1 - t_0} \quad (30)$$

Sendo assim, a vazão volumétrica foi determinada por um experimento simples utilizando uma proveta de 200 mL e um cronômetro digital (AKSO, AK68). Para isto, conectou-se a bomba peristáltica a proveta, ajustou-se a vazão através do potenciômetro e foi dado partida. A proveta foi preenchida com água por um determinado período de tempo. Ao final do processo, realizou-se a aferição do volume na proveta e do tempo no cronômetro. Por fim, a vazão volumétrica foi calculada pela equação (30).

A velocidade intersticial representa a velocidade do solvente nos poros do leito. Esta é calculada pela equação (31).

$$v_l = \frac{Q_l}{A \cdot \varepsilon_b} \quad (31)$$

em que A é a área da seção transversal da entrada do solvente e ε_b é a porosidade bulk.

Por fim, a viscosidade dinâmica do solvente foi calculada através de tabelas para a região de água comprimida, disponibilizada por Spirax Sarco Limited (2019). A entrada é feita com valores de temperatura e pressão e, em seguida, a viscosidade dinâmica é calculada.

3.5 CARACTERIZAÇÃO DA MATRIZ VEGETAL E DO LEITO POROSO

As propriedades físicas do malte a serem determinadas são distribuição de tamanho e diâmetro da partícula, massa específica real e aparente, porosidade, umidade e concentração inicial de extrato. As propriedades do leito a serem determinadas são massa específica do leito, porosidade do leito e área superficial específica.

3.5.1 Distribuição granulométrica e diâmetro da partícula

Os grãos de malte moído foram caracterizados por meio de análise granulométrica por peneiramento. Foram utilizadas 6 peneiras Tyler e 1 panela acopladas ao agitador de peneiras (LUCADEMA[®]) e balança (Balmak[®], ELP-10). Realizou-se triplicata com 100 g de amostra e tempo de agitação de 10 minutos.

As peneiras foram escolhidas tomando como referência a distribuição dos grãos estabelecidos pela European Brewery Convention (EBC) e American Society of Brewing Chemists (ASBC) (MOURA, 2018). Escolheu-se as peneiras com abertura mais próxima ao das encontradas na literatura. As aberturas das peneiras dadas pela EBC e ASBC e as escolhidas estão expostas na Tabela 2 para comparação.

Segundo Cremasco (2012, p.151), existem três modelos clássicos de distribuição granulométrica, são eles: o de Gates, Gaudin e Schumann (GGS), o de Rosin, Rammler e Bennet (RRB), e o modelo que estabelece a função $X = X(D)$ no formato log-normal. A partir desses modelos e de seus parâmetros foi possível estabelecer equações para o cálculo do diâmetro médio de Sauter.

Foi feito o ajuste dos dados experimentais aos modelos pelo software Origin[®]8 e o diâmetro médio de Sauter foi calculado com base no modelo que obteve melhor ajuste aos dados.

Tabela 2 – Abertura das malhas da análise granulométrica.

Aberturas (mm)			Peneira (mesh)
EBC	ASBC	Utilizadas	
-	2,000	2,000	10
1,270	1,410	1,190	16
1,010	1,000	0,595	30
0,547	0,600	0,420	40
0,253	0,250	0,297	50
0,152	0,145	0,149	100

Fonte: Adaptado de MOURA, 2018.

3.5.2 Massa específica e porosidade

A massa específica aparente dos grãos de malte foi determinada por picnometria líquida utilizando água. Realizou-se triplicata utilizando picnômetro de 500 mL e quantidades diferentes de amostra (18,9 g; 25,1 g; 28,9 g).

A massa específica real dos grãos de malte foi determinada por teste de proveta utilizando lubrificante mineral SL/20W-50. Realizou-se triplicata utilizando proveta de 100 mL e quantidades diferentes de amostra (13,4 g; 10,2 g; 10,1 g).

A massa específica do leite foi determinada a partir da relação entre as medidas de massa e volume do leite. Para tal, uma proveta de 100 mL, previamente pesada, foi completamente preenchida com grãos de malte e pesada. A massa específica foi calculada pela razão entre o peso dos grãos e o volume da proveta. Com os valores de massa específica foram calculadas as porosidades do malte, bulk e total, utilizando as equações (8), (9) e (10), respectivamente.

3.5.3 Umidade

A umidade do malte foi determinada por meio de secagem direta em estufa de esterilização e secagem (LUCADEMA) a 105°C. Foi realizada triplicata com aproximadamente 10 g de grãos de malte. A amostra foi aquecida a 105°C por 3 horas, resfriada em dessecador até temperatura ambiente e pesada. O procedimento de aquecimento e resfriamento foi repetida até peso constante.

3.5.4 Área superficial específica

A área superficial específica do leito de partículas é a relação entre a área superficial das partículas em relação ao volume do leito. É através desta que ocorre o processo de transferência de massa entre as fases sólida e líquida. Para determiná-la foi utilizado a equação (32).

$$a_v = \frac{6 \cdot (1 - \varepsilon_b)}{d_{ps}} \quad (32)$$

3.5.5 Concentração inicial de extrato

A fração mássica inicial de compostos solúveis no malte foi determinada a partir da metodologia do professor Jamal Awadallak, docente do curso de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia na UFPR (RENDIMENTO... 2015).

O processo consiste em pesar a mesma massa de açúcar puro e de malte com moagem extremamente fina e, então, dissolver na mesma quantidade de água, que deve estar aquecida. É realizada a medição do Brix, em refratômetro de bancada (ABBE, Biobrix®), da solução com açúcar puro e da solução resultante da extração com moagem fina.

A extração com moagem fina foi realizada com 36,3 g de malte e 250 mL de água, sob constante agitação, com temperatura inicial de 45 °C e, após 30 minutos, com rampa de aproximadamente 1 °C por minuto, até a temperatura de 70 °C, conforme definido em Métodos Químicos e Físicos para análise de alimentos (p. 171-172, 1985) dado pelo Instituto Adolfo Lutz (IAL). Teoricamente, a moagem fina possibilita a extração dos compostos solúveis sem restrição nenhuma, isto é, a extração de todo o material solúvel.

A medida retirada da solução com açúcar puro é usada como referência, ou seja, simula o caso ideal em que todo o malte é açúcar. Utilizando as duas medidas de Brix e a massa de

açúcar puro é possível calcular a massa de compostos solúveis no malte de moagem fina.

3.6 DETERMINAÇÃO E CONSTRUÇÃO DOS DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO

Os dados de equilíbrio obtidos foram apresentados utilizando os diagramas retangulares de Ponchon-Savarit e McCabe-Thiele. Os procedimentos adotados para se determinar o equilíbrio e construir os diagramas de equilíbrio foram experimentos de extração em camada fina e ensaios de retenção de solvente no sólido.

Além disso, se fez necessário determinar a fração mássica de sólidos solúveis nas fases sólida e líquida em equilíbrio. As letras x e y foram utilizadas para representar as frações mássicas nas fases sólida e líquida, respectivamente, e os subscritos A, B e C para representar o inerte, solvente e soluto, respectivamente. Os procedimentos experimentais e cálculos são descritos a seguir.

3.6.1 Experimentos de extração em camada fina

Os experimentos para determinação do equilíbrio foram realizados utilizando o aparato experimental da extração em camada fina, ilustrado na Figura 9. Grãos de malte foram colocados em um béquer de 250 mL e fixados com tela de aço inox. Em seguida, água proveniente do sistema de abastecimento foi aquecida a temperatura desejada utilizando chapa aquecedora e posteriormente alimentada ao béquer. No mesmo instante, ligou-se a bomba peristáltica promovendo a circulação do solvente nos grãos de malte. A temperatura do sistema foi mantida aproximadamente constante mantendo o béquer parcialmente imerso em um banho maria digital. A temperatura foi monitorada utilizando um termômetro digital tipo espeto.

A determinação da fração mássica de soluto na fase líquida foi realizada a cada 600 s. Para isso foram coletadas amostras de 1 mL da fase líquida, resfriadas a temperatura ambiente e analisadas com relação ao Brix utilizando refratômetro de bancada. A escala Brix determina, em porcentagem, a quantidade de compostos solúveis presentes em 100 g de solução. Os experimentos de extração foram realizados durante 5400 s.

Os parâmetros considerados na determinação do equilíbrio foram a temperatura e a razão sólido/solvente. Foram avaliados 3 níveis de temperatura (60; 65 e 70 °C) e 3 níveis de razão sólido/solvente (0,15; 0,20 e 0,25). Os valores dos parâmetros, sendo (-1) para o nível baixo, (0) para o nível intermediário e (+1) para o nível alto, estão expostos na Tabela 3.

Tabela 3 – Valores dos parâmetros de interesse e seus respectivos níveis.

Parâmetro	Unidade	Símbolo	Níveis		
			-1	0	1
Temperatura	°C	T	60	65	70
Razão sólido/solvente	(g de malte) (g de água) ⁻¹	R	0,15	0,20	0,25

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

3.6.2 Ensaio de retenção de solvente na fase sólida

Após o final da extração duas correntes foram obtidas: uma solução contendo solvente e soluto e uma mistura contendo sólidos inertes e uma quantidade residual de solvente, que é considerada como retida nos sólidos. Essa quantidade, normalmente expressa em massa de solvente por massa de sólidos inertes, é chamada de retenção (FAGGION, 2016).

A fim de determinar a retenção, ao final de cada extração em camada a fina a torta resultante foi separada da solução por filtração e, em seguida, o filtrado foi secado em estufa a 105 °C por 24h. A massa de solvente retida foi calculada pela diferença entre os pesos obtidos antes e depois da secagem. As temperaturas e razões sólido/solvente analisadas foram as mesmas da etapa de extração em camada fina.

3.6.3 Determinação da fração mássica de soluto no equilíbrio na fase líquida

A fração mássica de soluto no equilíbrio na fase líquida foi determinada pela estimação do parâmetro y_{eq} da equação (33), na qual representa um modelo cinético de primeira ordem. O ajuste de y_{eq} e k foi feito simultaneamente por meio do software Origin[®]8, utilizando os dados experimentais da extração em camada fina.

$$y = y_{eq} \cdot [1 - \exp(-k \cdot t)] \quad (33)$$

3.6.4 Determinação da fração mássica de soluto no equilíbrio na fase sólida e cálculo da retenção de solução por inerte

Para determinar a fração mássica de soluto na fase sólida no equilíbrio (x_{eq}) e o inverso da retenção de solução por inerte (Z), foram calculados a massa de soluto, inerte e solvente remanescentes na fase sólida após extração até uma condição de equilíbrio, de acordo com

Faggion (2016). A determinação da massa de soluto na fase sólida foi realizada através de um balanço de massa para o soluto, dado pela equação (34), considerando o béquer como volume de controle. O primeiro termo do lado direito da igualdade representa a massa de soluto inicial no sólido seco, enquanto que o segundo é a massa de soluto extraída.

$$m_C = x_0 \cdot m_0 - [m_{B0} - M \cdot (1 - x_{C0}) \cdot m_0] [y_{Ceq}/1 - y_{Ceq}] \quad (34)$$

Na equação (30), m_C é a massa de soluto na fase sólida no equilíbrio, m_0 é a massa de grãos de malte inserida no béquer, m_{B0} é a massa de solvente inicial, M é a razão entre a massa de solvente retida na fase sólida por massa de inerte e x_0 é a fração mássica de soluto inicial determinada como descrito na seção 3.5.5.

A massa de inerte na fase sólida (m_A), constante durante a extração, e a massa de solvente retida no sólido (m_B) são estimadas pelas equações (35) e (36), respectivamente.

$$m_A = (1 - x_{C0}) \cdot m_0 \quad (35)$$

$$m_B = M \cdot m_A \quad (36)$$

Com os valores de m_A , m_B e m_C conhecidos, a fração mássica de soluto na fase sólida no equilíbrio em base livre de inerte e o inverso da razão entre a massa de solução retida e a massa de inerte podem ser estimadas pelas equações (37) e (38), respectivamente.

$$x_{Ceq} = \frac{m_C}{m_C + m_B} \quad (37)$$

$$Z = \frac{m_A}{m_C + m_B} \quad (38)$$

3.7 ENSAIOS DE EXTRAÇÃO EM LEITO FIXO

Uma vez executada a moagem do malte e a determinação das propriedades do sólido e do fluido prosseguiu-se com os ensaios de extração em leito fixo. A seguir são descritos o procedimento experimental e as condições operacionais, os métodos de determinação das variáveis do processo e os prováveis erros das medidas.

3.7.1 Procedimento experimental

Na condução dos experimentos de extração utilizando o aparato instrumental descrito na seção 3.3.2 foi necessário dispor os grãos de malte em monocamadas. Nesse sentido, as amostras de grãos de malte foram inseridas nos Kitasatos, previamente tarados, com auxílio de um funil. Para garantir a reprodutibilidade e a homogeneidade, a monocamada foi acomodada com batidas nas paredes dos Kitasatos até não ser observado variações na altura e está atingir o valor final. O peso dos grãos foi mensurado por balança de precisão (L1002i, BEL Engineering®). Feita a pesagem das amostras, as monocamadas foram fixadas utilizando tela de aço inox.

Os Kitasatos foram dispostos verticalmente um acima do outro, sendo acoplados a suportes universais por meio de garras. Além disso, o reservatório foi preenchido com água pura e aquecido previamente a temperatura desejada por meio de agitador magnético com aquecimento (DiagTech®). O reservatório permaneceu sob constante agitação para garantir a homogeneidade da concentração de sólidos solúveis. Em seguida, realizou-se a conexão entre os Kitasatos, o reservatório e a bomba peristáltica. Por fim, ligou-se a bomba peristáltica promovendo o escoamento de solvente por todo o sistema. O tempo de extração em leito fixo adotado foi de 5400 s, na qual a cada 600 s o processo é parado brevemente para determinação das variáveis do processo. Os experimentos foram realizados utilizando dois valores de temperatura (60 °C e 70 °C) e dois valores de razão sólido/solvente (0,15 e 0,25).

3.7.2 Determinação das variáveis do processo

As variáveis do processo mensuradas foram a fração mássica de sólidos solúveis na solução e a temperatura da solução. Considerou-se que as fases sólida e líquida estão em equilíbrio térmico, isto é, apresentam a mesma temperatura e, portanto, não ocorre transferência de calor.

Amostras de 1 mL de solução foram coletadas, a cada intervalo de 600 s, utilizando pipeta de Pasteur e resfriadas até a temperatura ambiente por banho de gelo. Em seguida, foi mensurada a fração mássica de sólidos solúveis utilizando refratômetro de bancada. A temperatura da solução foi mensurada utilizando termômetro digital tipo espeto (SPLIT300, ION).

3.7.3 Prováveis erros das medidas

Os erros prováveis nas determinações das variáveis de fração mássica de sólidos solúveis na solução e temperatura da solução estão relacionados a exatidão dos instrumentos utilizados. Na Tabela 4 estão expostos os valores de exatidão para cada medida.

Tabela 4 – Prováveis erros das medidas.

Medida	Unidade	Exatidão
Temperatura da solução	°C	±1,0
Fração mássica de sólidos solúveis na solução	% Brix (g soluto/100g solução)	±0,2

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

3.8 METODOLOGIA DE RESOLUÇÃO E ANÁLISE

Estabelecido o modelo matemático representativo do sistema em estudo e os métodos para determinação das condições operacionais, se faz necessário solucionar o sistema de equações diferenciais parciais do modelo, a fim de obter resultados simulados para verificação com os dados experimentais.

Das equações (18) e (19) os termos a serem resolvidos são a variação da fração de sólidos solúveis no sólido ao longo do tempo e a variação da fração de sólidos solúveis no solvente ao longo do comprimento do leito e ao longo do tempo. Para isso, a derivada parcial em relação ao espaço (dimensão axial do leito) foi discretizada pelo método das diferenças finitas de modo a originar um conjunto de equações diferenciais ordinárias no tempo que, por sua vez, foi resolvido numericamente por meio do software Scilab[®], utilizando a função ode.

3.8.1 Discretização

A dimensão axial do leito foi discretizada pelo método das diferenças finitas e escritas para cada ponto nodal, incluindo as condições de contorno. A aplicação do método foi feita diferentemente no início, ao longo e no final do leito poroso. Na entrada do leito poroso foi utilizada a condição de contorno dada pela equação (28), ao longo do leito foi utilizada a diferença central, dada pela equação (39), e no final do leito foi utilizada a diferença regressiva, dada pela equação (40).

$$\frac{dy}{dz} = \frac{y(N+1) - y(N-1)}{2 \cdot \Delta z} \quad (39)$$

$$\frac{dy}{dz} = \frac{y(N) - y(N-1)}{\Delta z} \quad (40)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 PROPRIEDADES DAS PARTÍCULAS E DO LEITO POROSO

As propriedades determinadas foram o diâmetro médio de Sauter através da análise granulométrica, as massas específicas real, aparente e do leito, as porosidades, a umidade e a fração mássica inicial de sólidos solúveis.

4.1.1 Análise granulométrica e diâmetro médio de Sauter

O ensaio de peneiramento foi realizado em triplicata e para ajustar os modelos de distribuição foi utilizado a média dos dados obtidos experimentalmente (Tabela 5). Na moagem utilizando moinho de disco nota-se uma predominância dos grãos de malte de maior tamanho, uma vez que 58,7 % da amostra de 100 g ficaram retidos na peneira de mesh 10. Por outro lado, as moagens estabelecidas pela EBC e ASBC, utilizando moinho de rolos, mostram que 35 % e 32 % do total são retidos, respectivamente, nas peneiras de mesh 30 e 18. Com isso, conclui-se que a distribuição granulométrica obtida difere das estipuladas pela EBC e ASBC devido ao tipo de moinho utilizado.

Tabela 5 – Dados granulométricos obtidos experimentalmente.

Peneira (mesh)	Abertura (mm)	Massa da peneira (g)	Massa da peneira com sólidos (g)	Massa de sólidos retida (g)
8	2,380	-	-	-
-8+10	2,000	402,0	460,7	58,7
-10+16	1,190	338,0	357,7	19,7
-16+30	0,595	314,0	331,0	17,0
-30+40	0,420	322,7	325,0	2,3
-40+50	0,297	307,0	308,3	1,3
-50+100	0,149	287,0	287,7	0,7
Panela	-	370,4	370,7	0,3

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Com os dados experimentais foi realizada a análise granulométrica, apresentada na Tabela 6. Foram calculadas a fração retida (x_i), a porcentagem retida, a porcentagem retida

acumulada, a fração passante (X_i), o diâmetro médio (D_i) e a razão entre a fração retida e o diâmetro médio (x_i/D_i). O diâmetro médio foi calculado como a média entre o diâmetro da peneira na qual as partículas passaram e o diâmetro da peneira na qual as partículas ficaram retidas.

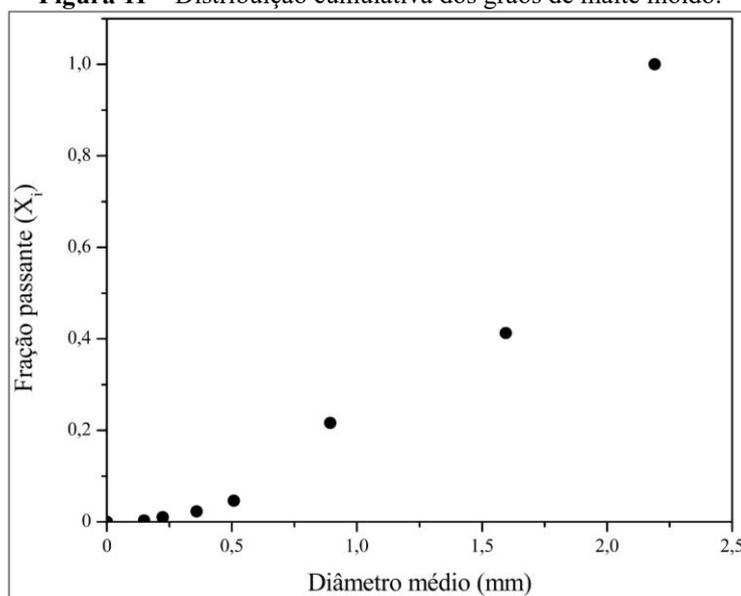
Tabela 6 – Análise granulométrica do malte.

Fração retida (x_i)	Porcentagem retida (%)	Porcentagem retida acumulada (%)	Fração passante (X_i)	Diâmetro médio (D_i) (mm)	x_i/D_i (mm^{-1})
0,000	0,0	0,0	1,000	2,190	0,000
0,587	58,7	58,7	0,413	1,595	0,368
0,197	19,7	78,4	0,216	0,893	0,221
0,170	17,0	95,4	0,046	0,507	0,335
0,023	2,3	97,7	0,023	0,359	0,064
0,013	1,3	99,0	0,010	0,223	0,058
0,007	0,7	99,7	0,003	0,149	0,047
0,003	0,3	100,0	0,000	0,000	-

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

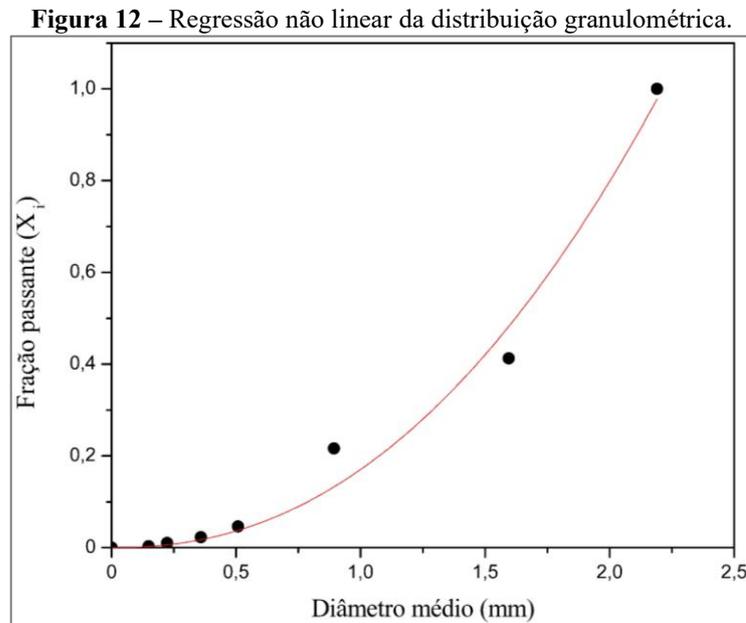
A distribuição de tamanho de partículas foi expressa pela relação entre a fração cumulativa de partículas passantes (X_i) e seu respectivo diâmetro médio (D_i). Este tipo de distribuição está ilustrado na Figura 11.

Figura 11 – Distribuição cumulativa dos grãos de malte moído.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Nota-se que existe uma relação não-linear crescente entre a fração passante e o diâmetro médio. Essa relação pode ser descrita por algum dos três modelos clássicos mencionados na seção 3.5.1. Realizando uma regressão não linear, o modelo que melhor se ajustou aos dados foi o GGS (Figura 12), resultando na equação (41).



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

$$X_i = \left(\frac{D_i}{2,21238} \right)^{2,22867} \quad (41)$$

Os valores numéricos da equação (41) são os parâmetros característicos k e m do modelo GGS e estão apresentados na Tabela 7, juntamente com seus respectivos erros padrões e teste t.

Tabela 7 – Parâmetros da regressão, seus respectivos erros padrões e teste t.

Parâmetros da regressão	Unidade	Valor	Erro padrão	Teste t
k	mm	2,21238	0,04652	47,55988
m	-	2,22867	0,24520	9,08932

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019. Nota: Ajuste com 0,95 de nível de confiança.

O coeficiente de determinação (R^2) obtido foi de 0,98304, indicando que apenas 1,696 % do diâmetro médio não pode ser explicado pela variabilidade da fração passante, demonstrando um bom ajuste aos dados. O teste t confirma esta afirmação, uma vez que o erro é pelo menos

47 vezes menor para o parâmetro k e 9 vezes menor para o parâmetro m.

Segundo Cremasco (p.152, 2012), para cada modelo de distribuição granulométrica existe uma equação relacionada para encontrar o diâmetro médio de Sauter. No caso, para o GGS, o diâmetro médio de Sauter foi obtido pela equação (42).

$$d_{ps} = k \left(\frac{m-1}{m} \right) \quad (42)$$

Assim sendo, o diâmetro médio dos grãos de malte encontrado foi de aproximadamente 1,219 mm. Além disso, o diâmetro médio de Sauter pode ser calculado de forma analítica, utilizando a equação (2), com os dados de x_i/D_i . O resultado obtido pela equação (2) foi de 0,915 mm, apresentando uma diferença de aproximadamente 3 décimos. O diâmetro médio utilizado foi o obtido pelo modelo, por apresentar maior rigor aos dados experimentais.

4.1.2 Massa específica real, aparente e do leito e porosidades

Os resultados de massa específica real e aparente do malte e massa específica do leito, obtidos em triplicata, estão apresentados na Tabela 8, bem como a média e o erro padrão dos ensaios.

Tabela 8 – Massas específicas obtidas experimentalmente.

Massa específica	Unidade	Ensaaios			Média
		n1	n2	n3	
Real	g.cm ⁻³	1,337	1,463	1,122	1,307±0,099
Aparente	g.cm ⁻³	1,184	1,178	1,135	1,165±0,015
Leito	g.cm ⁻³	0,544	0,502	0,514	0,520±0,012

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Valores próximos dos obtidos neste trabalho foram encontrados por Albini, Freire e Freire (2015), utilizando grãos de cevada com diferentes umidades. Valores entre 1,337 a 1,371 g/cm³ foram encontrados para a massa específica real, 1,220 a 1,261 g.cm⁻³ para a massa específica aparente e 0,701 a 0,750 g.cm⁻³ para a massa específica do leito. Comparando os valores apresentados, nota-se que a maior diferença está na massa específica do leito, possivelmente devido ao uso dos grãos de cevada inteiros, isto é, sem a realização do processo

de moagem. Carvalho et al. (2015) também encontrou valores semelhantes utilizando grãos de cevada com diferentes umidades, sendo entre 0,648 a 0,696 g.cm⁻³ para a massa específica do leito e entre 1,164 a 1,221 gcm⁻³ para a massa específica real.

Com os valores determinados e utilizando as equações (8), (9) e (10) os valores encontrados para porosidade do malte, porosidade bulk e porosidade total foram de 0,1086; 0,5536 e 0,6021, respectivamente. Com o valor do diâmetro médio de Sauter e da porosidade bulk foi calculado a área superficial específica do leito pela equação (32). O valor encontrado foi de aproximadamente 21,97 cm⁻¹.

4.1.3 Umidade inicial

O teor médio de umidade inicial dos grãos de malte obtido foi de 9,6323 % com um erro padrão de ±0,0579 %. Os dados experimentais e os valores de umidade encontrados estão expostos na Tabela 9, bem como a média geral e seu valor de erro padrão.

Tabela 9 – Dados experimentais de umidade inicial.

Parâmetro	Ensaio			Média
	n1	n2	n3	
Peso inicial (g)	9,8836	9,7432	9,8436	-
Peso final (g)	8,9280	8,7972	8,9066	-
Umidade (g)	0,9556	0,9460	0,9370	-
Umidade (%)	9,6685	9,7093	9,5189	9,6323±0,0579

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

De acordo com dados do fabricante, o malte tipo Pilsen deve possuir um valor máximo de umidade de 4,8 %. Essa diferença pode ter sido ocasionada pelas condições de armazenamento empregadas, que não seguiram totalmente as recomendadas.

4.1.4 Fração mássica inicial de sólidos solúveis

Empregando a metodologia descrita na seção 3.5.5, a fração mássica inicial de soluto no malte obtida foi de 0,8267, ou seja, teoricamente 82,67 % de todo o conteúdo dos grãos de malte podem ser extraídos e solubilizados. Os dados obtidos experimentalmente estão expostos na Tabela 10.

Tabela 10 – Dados experimentais de fração mássica inicial de soluto.

	Peso (g)	Brix (%)	Massa de soluto no malte (g)	Porcentagem de soluto no malte (%)
Açúcar puro*	32,8	11,75	32,80	100
Moagem fina	36,3	10,75	30,01	82,67
Moagem grossa	36,3	9,75	27,22	74,98

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Nota: *açúcar foi usado como referência, simulando o caso ideal em que todo o malte é soluto.

O valor encontrado condiz com o disponibilizado pelo fabricante, na qual estipula um valor mínimo de 80,5 % para o extrato de moagem fina.

4.2 PROPRIEDADES DO SOLVENTE

As propriedades estimadas foram a massa específica como função da temperatura, a vazão volumétrica, a velocidade superficial e a velocidade intersticial. Os valores calculados das propriedades do solvente estão expostos na Tabela 11.

Tabela 11 – Propriedades do solvente calculadas.

Propriedade	Unidade	Temperatura (°C)		
		60	65	70
Massa específica	g.cm ⁻³	0,9879	0,9856	0,9831
Viscosidade dinâmica	cP	0,4664	0,4333	0,4039
Vazão volumétrica	cm ³ .s ⁻¹	2,9387	2,9456	2,9531
Velocidade superficial	cm.s ⁻¹	3,7417	3,7505	3,7600
Velocidade intersticial	cm.s ⁻¹	6,2144	6,2290	6,2448

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

4.3 RESULTADOS DA CINÉTICA DE EXTRAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DO EQUILÍBRIO

Os valores de fração mássica de soluto na fase líquida no equilíbrio, estimados a partir da equação (33), encontram-se apresentados na Tabela 12, com seus respectivos erros, para cada condição experimental executada.

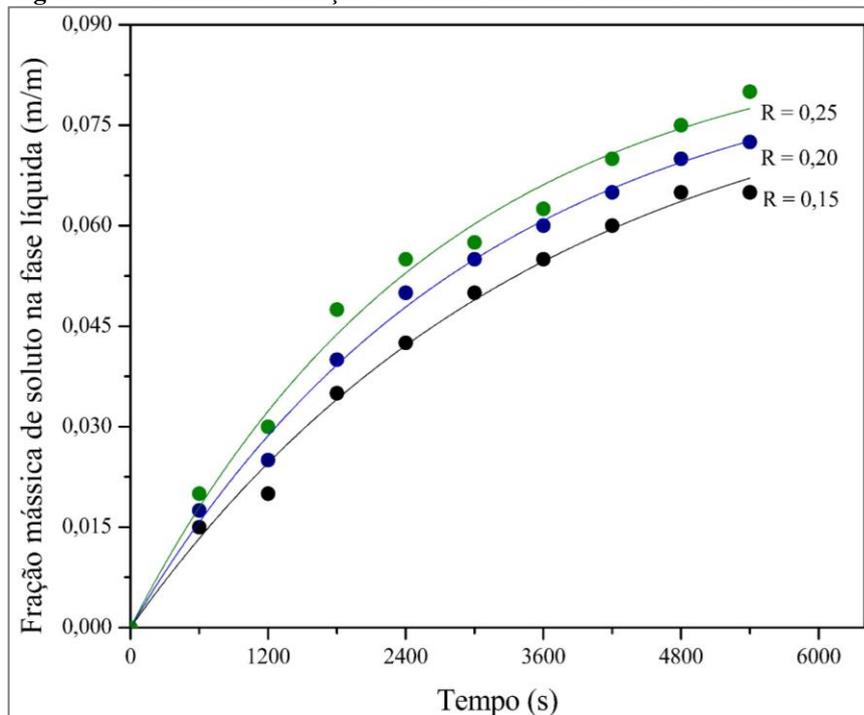
Tabela 12 – Fração mássica de soluto na fase líquida no equilíbrio e seus erros, para as condições operacionais executadas.

Ensaio	Temperatura (°C)	Razão sólido/solvente (R)	$y_{Ceq} \pm E_{y_{Ceq}}$
1	60	0,15	0,08610 \pm 0,00580
2	60	0,20	0,08718 \pm 0,00363
3	60	0,25	0,08934 \pm 0,00464
4	65	0,15	0,08769 \pm 0,00277
5	65	0,20	0,09054 \pm 0,00286
6	65	0,25	0,10539 \pm 0,00414
7	70	0,15	0,09403 \pm 0,00322
8	70	0,20	0,09790 \pm 0,00410
9	70	0,25	0,10791 \pm 0,00422

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

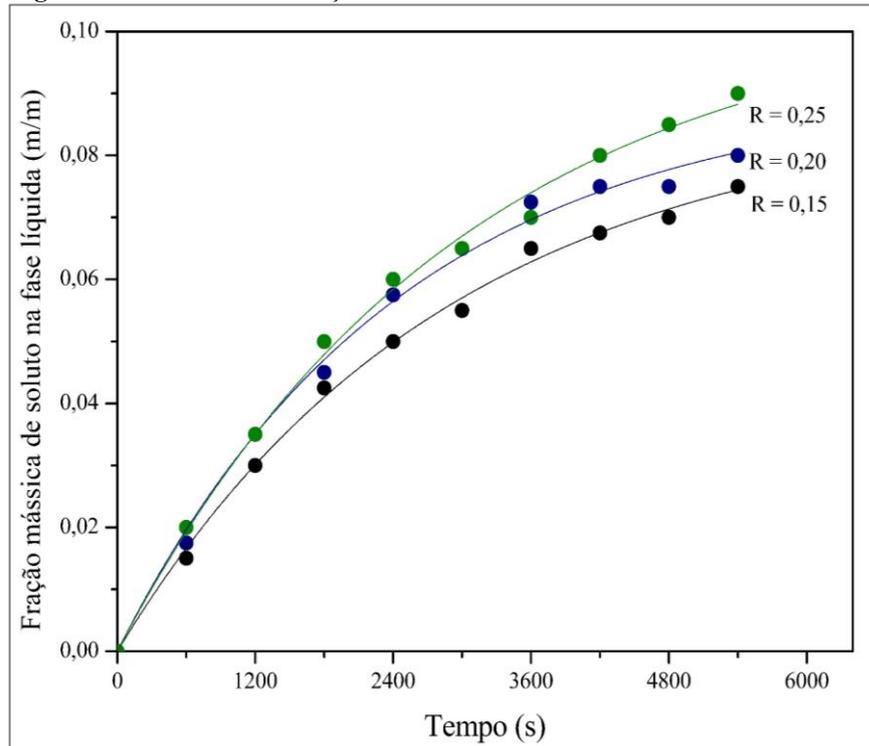
Além disso, as curvas cinéticas de fração mássica de soluto na fase líquida em função do tempo de extração, ajustadas aos dados experimentais (Apêndice A), para cada condição experimental, estão apresentadas nas Figuras 13, 14 e 15.

Figura 13 – Cinética de extração de sólidos solúveis de malte de cevada a 60 °C.



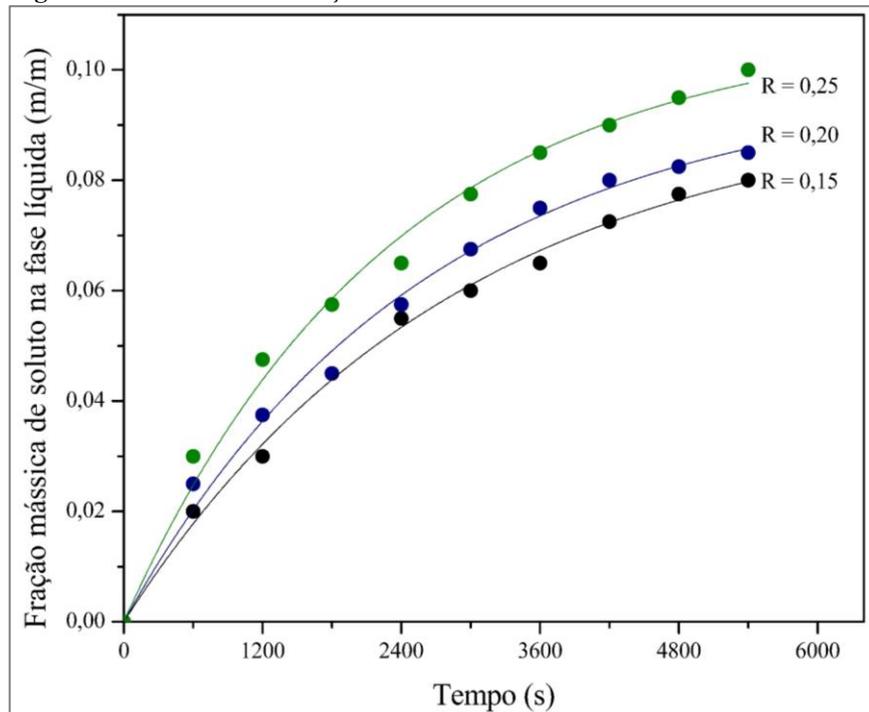
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura 14 – Cinética de extração de sólidos solúveis de malte de cevada a 65 °C.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura 15 – Cinética de extração de sólidos solúveis de malte de cevada a 70 °C.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Como pode ser observado nas figuras, o equilíbrio da extração não foi alcançado com o tempo adotado de 5400 s, ou seja, para se alcançar o equilíbrio, isto é, a máxima extração, deve-se empregar tempos maiores. Apesar disso, a cinética descrita pelo modelo de primeira ordem

ajustou-se aos dados experimentais de maneira satisfatória ($R^2 > 0,99$), sendo válido utilizar as frações mássicas de soluto no equilíbrio estimadas.

Com relação ao parâmetro de interesse razão sólido/solvente, pode-se observar, a partir das figuras apresentadas e da Tabela 12, o aumento da fração mássica de soluto no equilíbrio conforme a razão sólido/solvente é aumentada, isso ocorre pois, até certo ponto, quanto menor for a quantidade de solvente empregada, mais concentrada será a solução final. Nota-se também que em todos os experimentos em que somente R foi variado (ensaios 1-3, 4-6, 7-9) observa-se uma relação aproximadamente linear entre y_{Ceq} e R. De acordo com Faggion (p. 58, 2016), isto é um indicativo de que as frações mássicas de soluto no equilíbrio obtidas, nestes valores de R, ainda estão distantes da fração mássica de saturação.

Além disso, a partir da Tabela 12 e de forma menos evidente pelas figuras apresentadas, observa-se a influência da temperatura no processo, uma vez que para temperaturas diferentes, porém mantidas a mesma razão sólido/solvente, os valores de fração mássica de soluto no equilíbrio se diferem. Os maiores valores encontrados foram na temperatura de 70 °C, uma vez que nesta temperatura, tanto as enzimas α -amilases quanto as β -amilases atuam na conversão do amido em sólidos solúveis (açúcares fermentescíveis e não-fermentescíveis).

Com esses resultados, foram construídos três diagramas de equilíbrio distintos para as temperaturas de extração de 60 °C, 65 °C e 70 °C, os quais serão apresentados mais adiante.

4.4 RESULTADOS DOS ENSAIOS DE RETENÇÃO NA FASE SÓLIDA

Os resultados experimentais da capacidade de retenção de solvente pelo sólido inerte (M) para as diferentes condições experimentais estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Valores de retenção de solvente pelo sólido inerte, para as diferentes condições experimentais.

Razão sólido/solvente (R)	Retenção M (kg solvente/kg inerte)		
	60 °C	65 °C	70 °C
0,15	1,25	1,23	1,20
0,20	1,34	1,29	1,27
0,25	1,42	1,37	1,33

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Observando os valores dados na Tabela 13 conclui-se que a temperatura e a razão sólido/solvente exercem pouca influência na capacidade de retenção do malte, devido à

proximidade dos valores encontrados. Nesse sentido, para a construção dos diagramas de equilíbrio, o valor de M foi considerado constante e aproximadamente igual a 1,39, calculado a partir da média de todos os valores dados na Tabela 13.

4.5 DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO PARA EXTRAÇÃO DE SÓLIDOS SOLÚVEIS DO MALTE DE CEVADA

Nesta seção são apresentados os diagramas de equilíbrio de Ponchon-Savarit e de McCabe-Thiele, relativo ao sistema de sólidos solúveis de malte de cevada, sua fração inerte e água, para as temperaturas médias de 60, 65 e 70 °C (Figuras 16, 17 e 18, respectivamente).

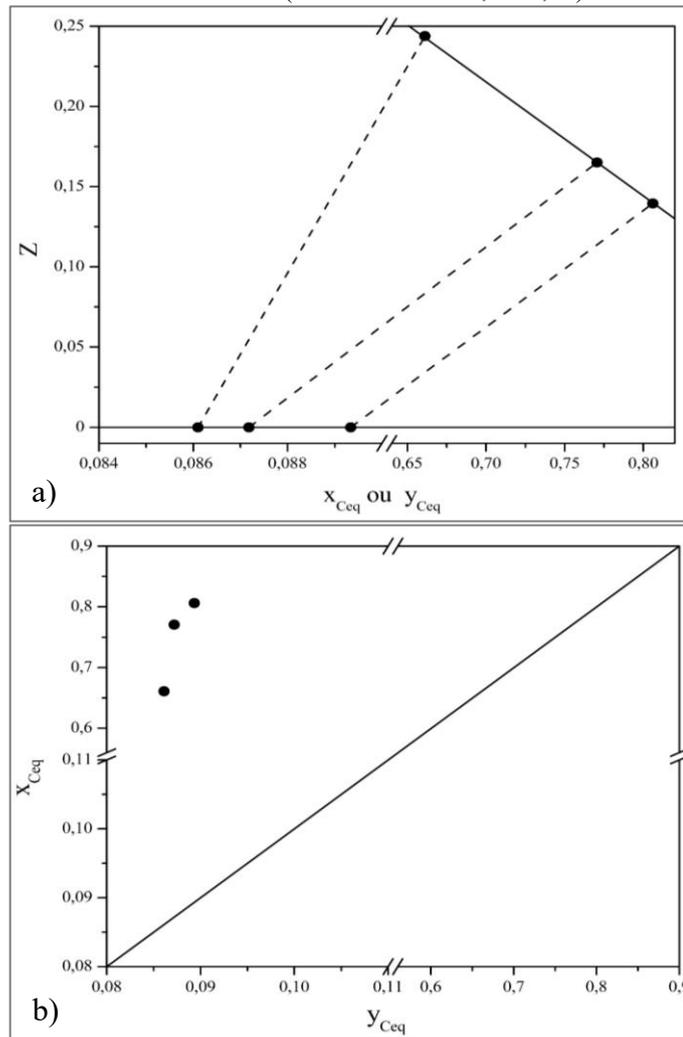
Na Tabela 14, estão os valores calculados de massa de soluto na fase sólida no equilíbrio (m_C), fração mássica de soluto no equilíbrio na fase sólida (x_{Ceq}) e o inverso da razão entre a massa de solução retida e massa de inerte (Z), para cada condição experimental. Os valores de massa de inerte na fase sólida (m_A) e massa de solvente retido no sólido (m_B) são constantes e aproximadamente iguais a 2,79 g e 3,88 g, respectivamente. Além disso, todos os ensaios foram realizados com a mesma massa de malte (36,3 g) e, portanto, variou-se a massa de solvente inicial (m_{B0}), de acordo com a razão sólido líquido (242,0 g para R = 0,15; 181,5 g para R = 0,20 e 145,2 g para R = 0,25).

Tabela 14 – Valores calculados dos parâmetros de equilíbrio sólido-líquido.

R	Temperatura (°C)	y_{Ceq}	m_C (g)	x_{Ceq}	Z
0,15	60	0,08610	7,58	0,66108	0,24383
0,20	60	0,08718	13,05	0,77058	0,16505
0,25	60	0,08934	16,15	0,80608	0,13951
0,15	65	0,08769	7,12	0,64709	0,25389
0,20	65	0,09054	12,33	0,76041	0,17237
0,25	65	0,10539	13,36	0,77478	0,16203
0,15	70	0,09403	5,30	0,57687	0,30441
0,20	70	0,09790	10,73	0,73429	0,19116
0,25	70	0,10791	12,92	0,76880	0,16633

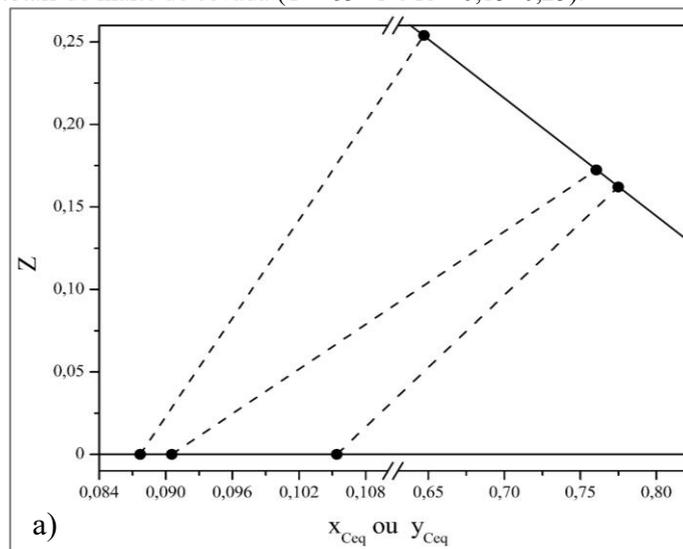
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

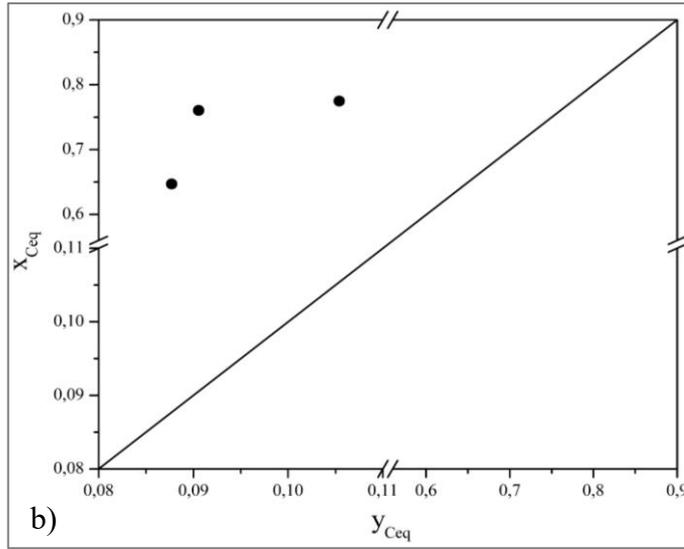
Figura 16 – Diagramas de equilíbrio de Ponchon-Savarit (a) e McCabe-Thiele (b) para a extração de sólidos solúveis totais de malte de cevada ($T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $R = 0,15-0,25$).



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

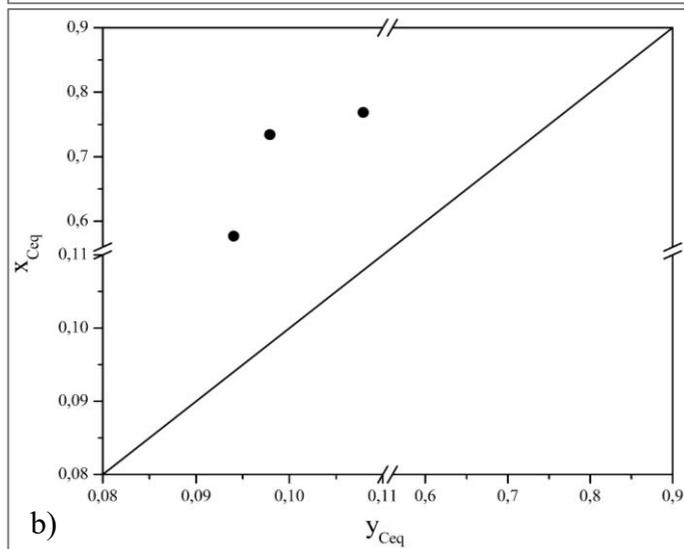
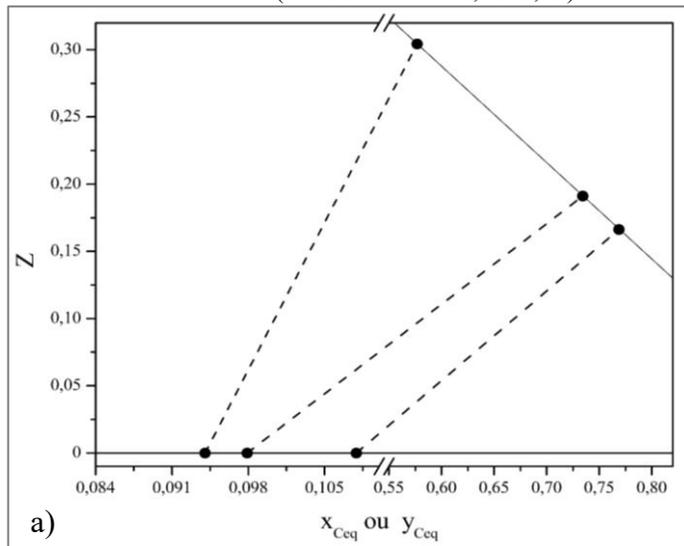
Figura 17 – Diagramas de equilíbrio de Ponchon-Savarit (a) e McCabe-Thiele (b) para a extração de sólidos solúveis totais de malte de cevada ($T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $R = 0,15-0,25$).





Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura 18 – Diagramas de equilíbrio de Ponchon-Savarit (a) e McCabe-Thiele (b) para a extração de sólidos solúveis totais de malte de cevada ($T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $R = 0,15-0,25$).



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Nota-se que em todos os diagramas de Ponchon-Savarit apresentados as linhas inferiores, que representam a fase líquida, são todas horizontais, isto é, os valores de Z para a fase líquida é constante e igual a zero, uma vez que a solução resultante está totalmente clarificada, pois não há presença de sólidos inertes. Por outro lado, as linhas superiores, que representam a fase sólida, não são horizontais e, portanto, os valores de Z para a fase sólida não são constantes. Sabendo que a massa de inerte e a massa de solvente retido são constantes, conclui-se que a massa de soluto na fase sólida no equilíbrio não é constante, o que pode ser observado na quarta coluna da Tabela 14.

Além disso, os mesmos diagramas mostram, através das linhas de amarração não verticais, que a fração mássica de soluto na fase sólida é maior que a fração na fase líquida, sendo necessário quebrar a escala do eixo X . Essa diferença também pode ser vista pelos diagramas de McCabe-Thiele, que apresentam x_{Ceq} em função de y_{Ceq} , e mais claramente pela Tabela 14. Nesse sentido, apesar de se atingir valores de concentração de soluto na fase líquida empregados na fabricação de cerveja, ao final do processo grande parte do soluto permanece retida na fração inerte do sólido. Por outro lado, existem outras variáveis que influenciam o processo, elevando a quantidade de soluto extraído, e que não foram analisadas neste trabalho. Como, por exemplo, o pH da solução e a granulometria do malte.

Observando as linhas de amarração dos diagramas de Ponchon-Savarit, conclui-se que a fração de soluto na fase sólida se aproxima da fração na fase líquida com o aumento da temperatura, uma vez que a escala do lado direito do eixo X diminui. Esse efeito também pode ser observado nos diagramas de McCabe-Thiele, onde os pontos de equilíbrio se aproximam da linha partindo da origem, que representa $x_{Ceq} = y_{Ceq}$.

De acordo com Faggion (p. 63, 2016) pode-se supor com esta observação que a fração inerte do sólido age como adsorvente, pois, uma vez que o fenômeno de adsorção tende ser mais brando a temperaturas mais elevadas, são esperados valores menores de x_{Ceq} a temperaturas maiores. Porém, no caso da mosturação existe um limite para isso, pois temperaturas maiores que 75 °C desativam as enzimas que atuam na conversão do amido e, portanto, quantidades menores de soluto serão extraídas.

4.6 RESULTADOS DOS ENSAIOS EXPERIMENTAIS DE EXTRAÇÃO EM LEITO FIXO E COMPARAÇÃO COM OS SIMULADOS

Os valores dos parâmetros de transporte e transferência de massa estimados pelas

equações (19) a (24) estão dispostos na Tabela 15 para cada temperatura empregada.

Tabela 15 – Parâmetros de transporte e transferência de massa.

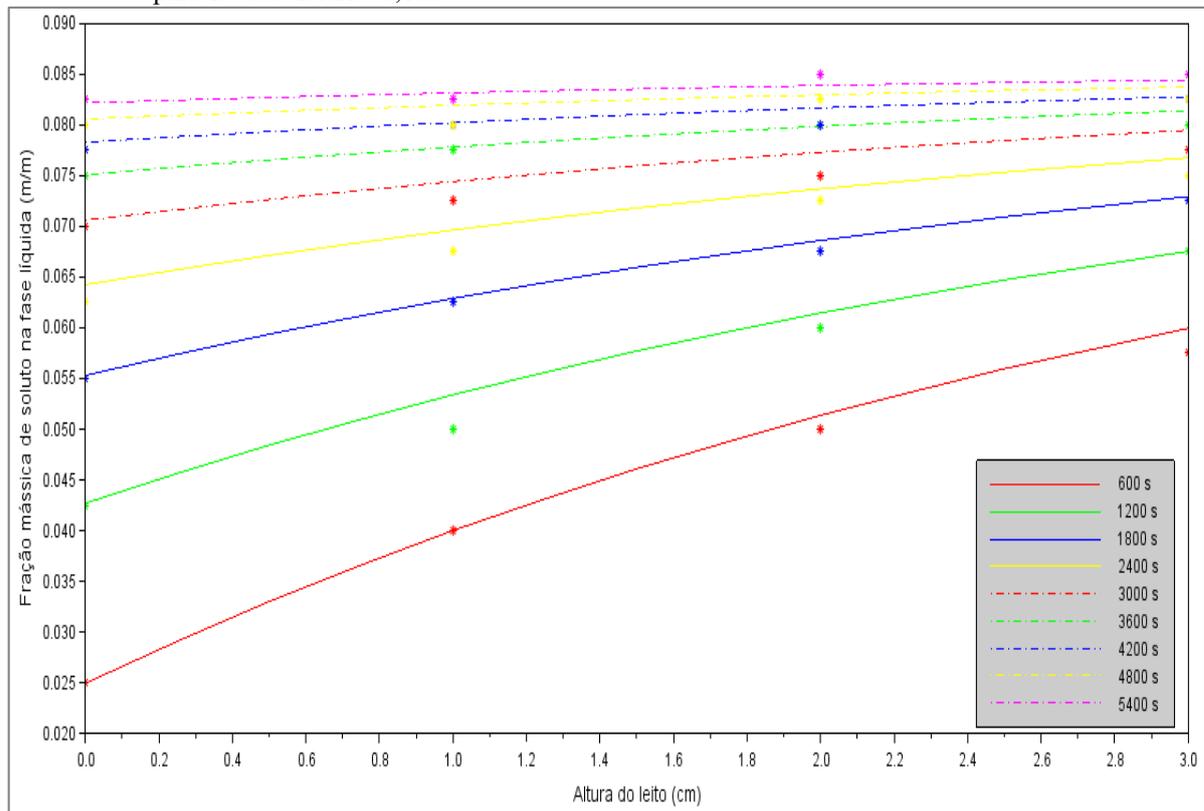
Temperatura (°C)	Reynolds (Re)	D_{AB} (10^{-5} cm ² /s)	Schmidt (Sc)	Sherwood (Sh)	k_l (10^{-2} cm/s)
60	160,5	5,78	81,68	93,39	4,43
70	185,3	6,87	59,80	90,46	5,10

Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Para facilitar a análise dos resultados, os dados obtidos experimentalmente (apêndice B) e as curvas simuladas pelo modelo foram plotados em conjunto, utilizando o software Scilab[®]. No Apêndice C encontra-se o algoritmo de resolução do modelo para o experimento em que $T = 60$ °C e $R = 0,15$. Para os demais casos basta modificar as especificações do processo e as frações mássicas de equilíbrio.

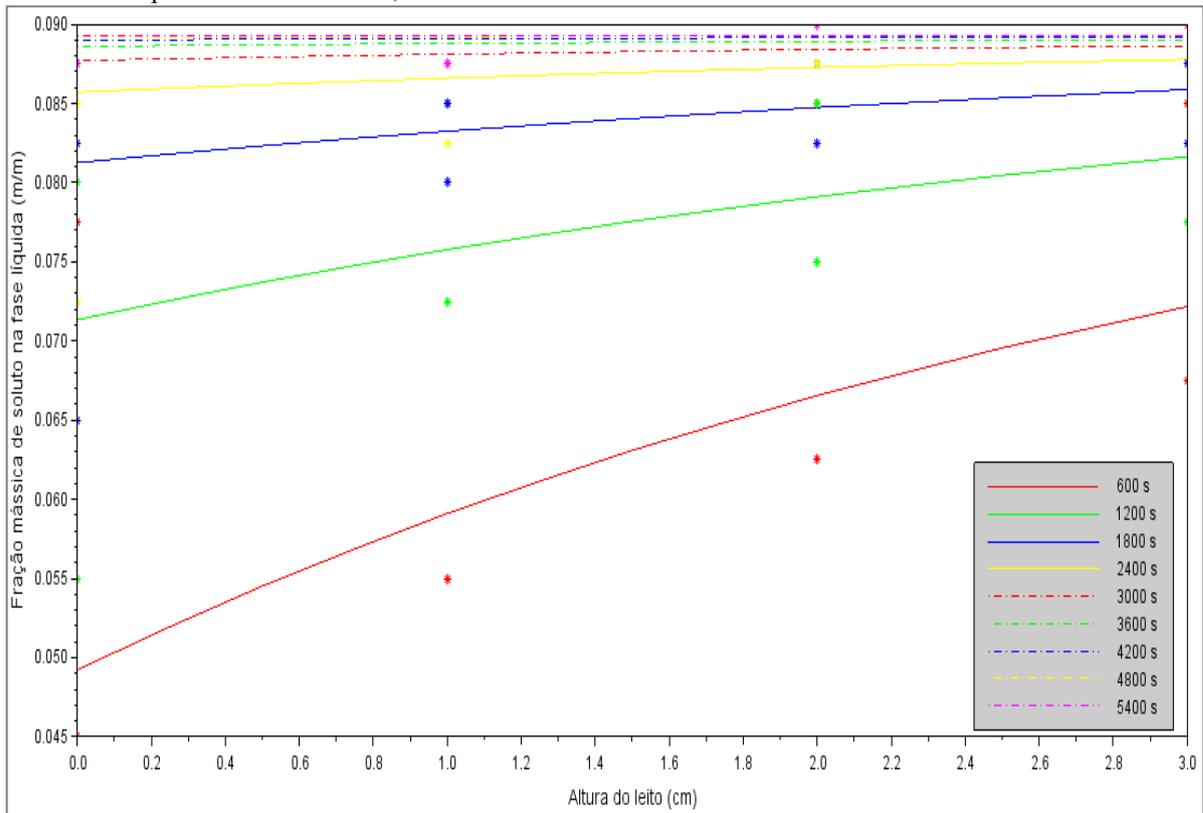
Nas Figuras 19 a 22 são mostrados os perfis de fração mássica de soluto na fase líquida, em função da altura do leito (0 cm; 1,0 cm; 2,0 cm; e 3,0 cm), parametrizados no tempo, com variação de 600 s. As curvas contínuas representam os resultados simulados pelo modelo, enquanto que os asteriscos representam os dados obtidos experimentalmente.

Figura 19 – Perfis de fração mássica de soluto na fase líquida, em função da altura, parametrizados no tempo, para $T = 60$ °C e $R = 0,15$.



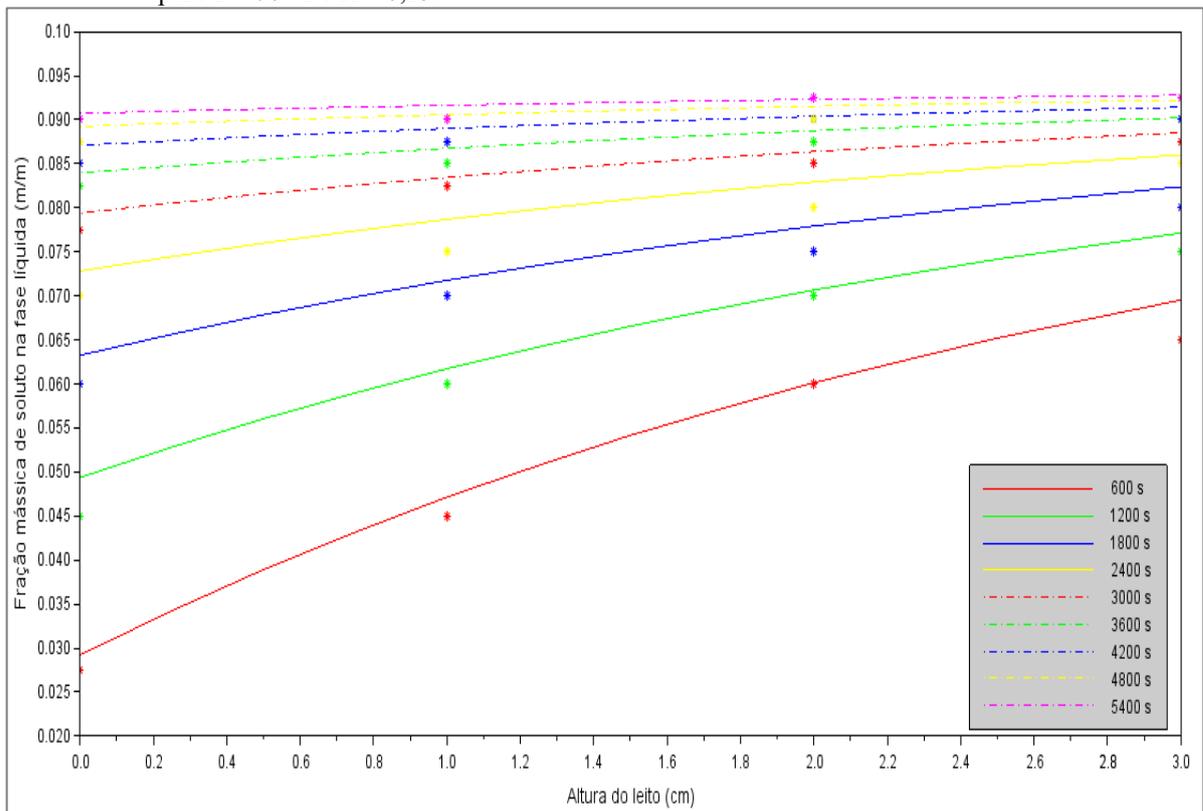
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura 20 – Perfis de fração mássica de soluto na fase líquida, em função da altura, parametrizados no tempo, para $T = 60\text{ °C}$ e $R = 0,25$.



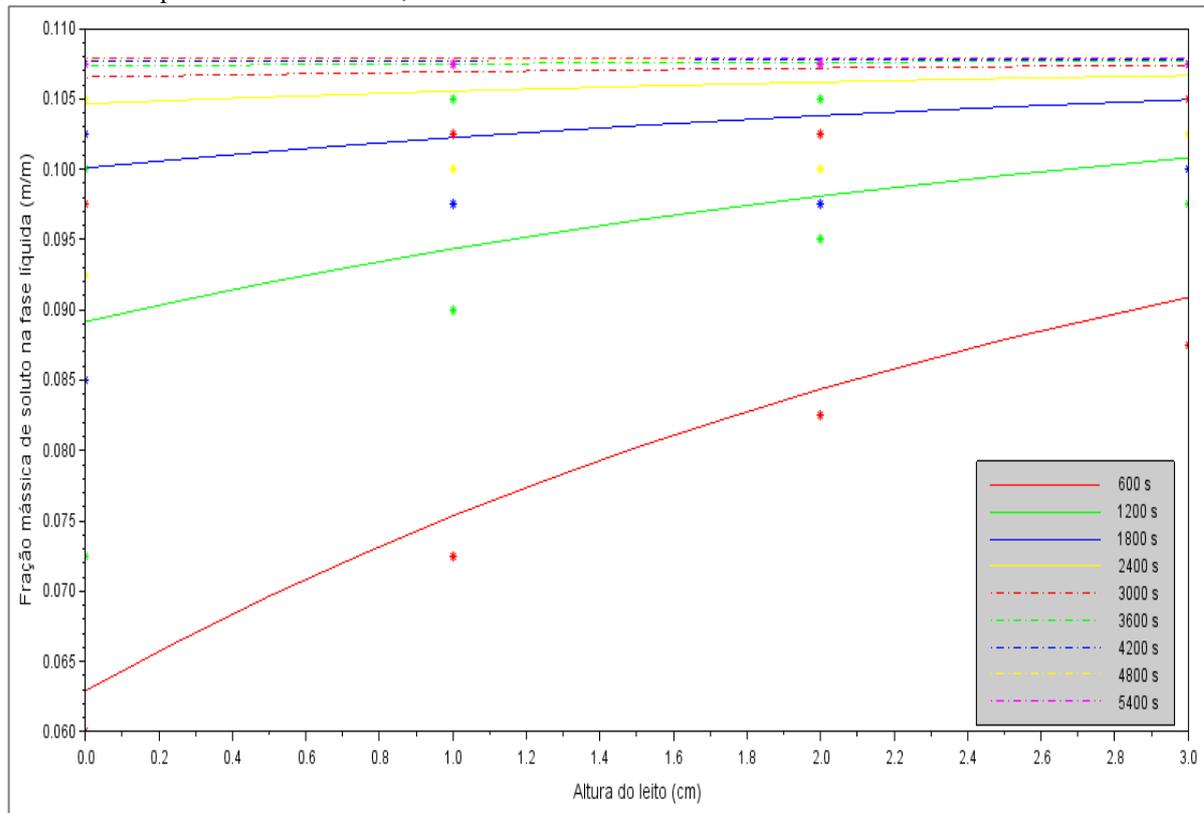
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura 21 – Perfis de fração mássica de soluto na fase líquida, em função da altura, parametrizados no tempo para $T = 70\text{ °C}$ e $R = 0,15$.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura 22 – Perfis de fração mássica de soluto na fase líquida, em função da altura, parametrizados no tempo para $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $R = 0,25$.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

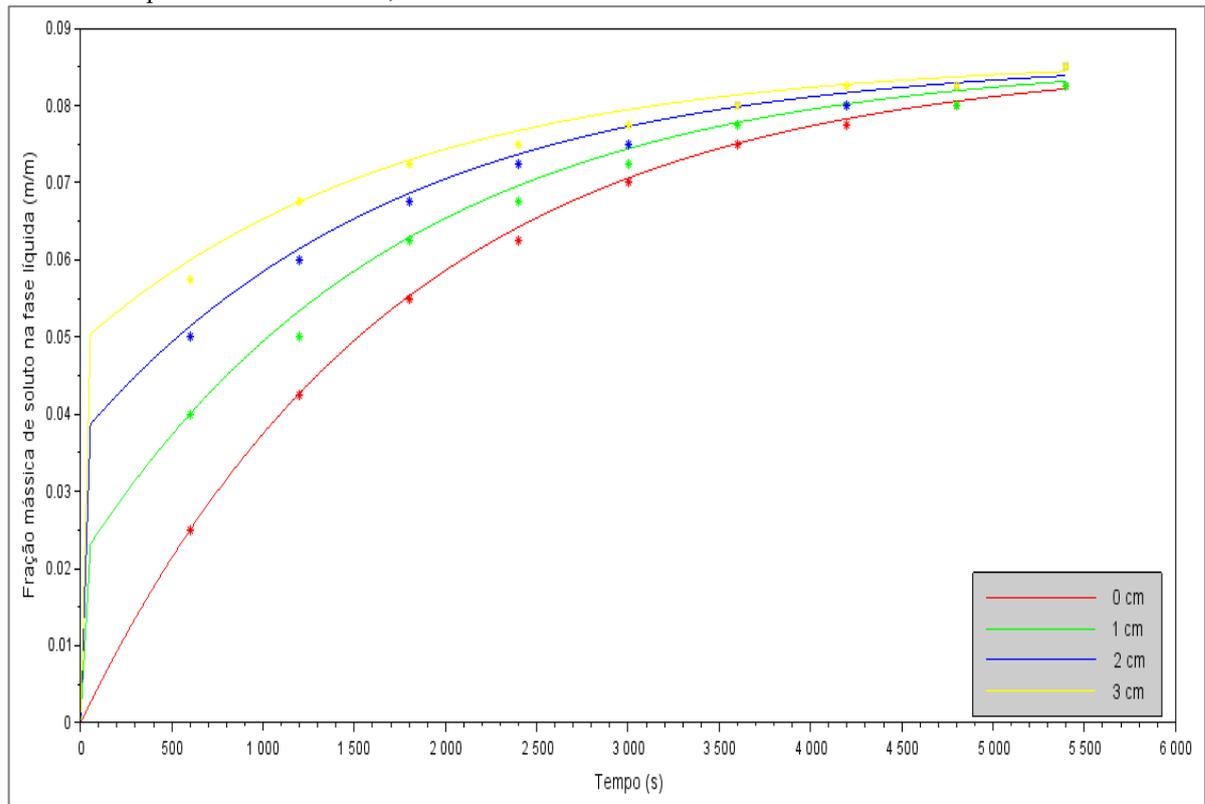
Pelas figuras apresentadas nota-se que, para um determinado tempo, a fração mássica de soluto aumenta com a altura do leito. Esse comportamento é mais acentuado para valores menores de tempo, uma vez que para tempos maiores a fase líquida encontra-se cada vez mais perto do equilíbrio em qualquer seção do leito.

Com relação aos dados obtidos experimentalmente, conclui-se que o modelo representou melhor o processo para valores para $R = 0,15$ e qualquer temperatura, como mostra as Figuras 19 e 21. Isto se deve ao fato de que para esse valor de R a fase líquida encontra-se mais diluída e, portanto, a fração mássica de soluto aumenta de maneira mais suave. Por outro lado, para valores de $R = 0,25$, a fração mássica de soluto na fase líquida aumenta rapidamente, atingindo o equilíbrio para valores de tempo pequenos.

Pode-se dizer também que a diferença entre os valores experimentais e as curvas simuladas deve-se a resolução do refratômetro utilizado na obtenção dos dados.

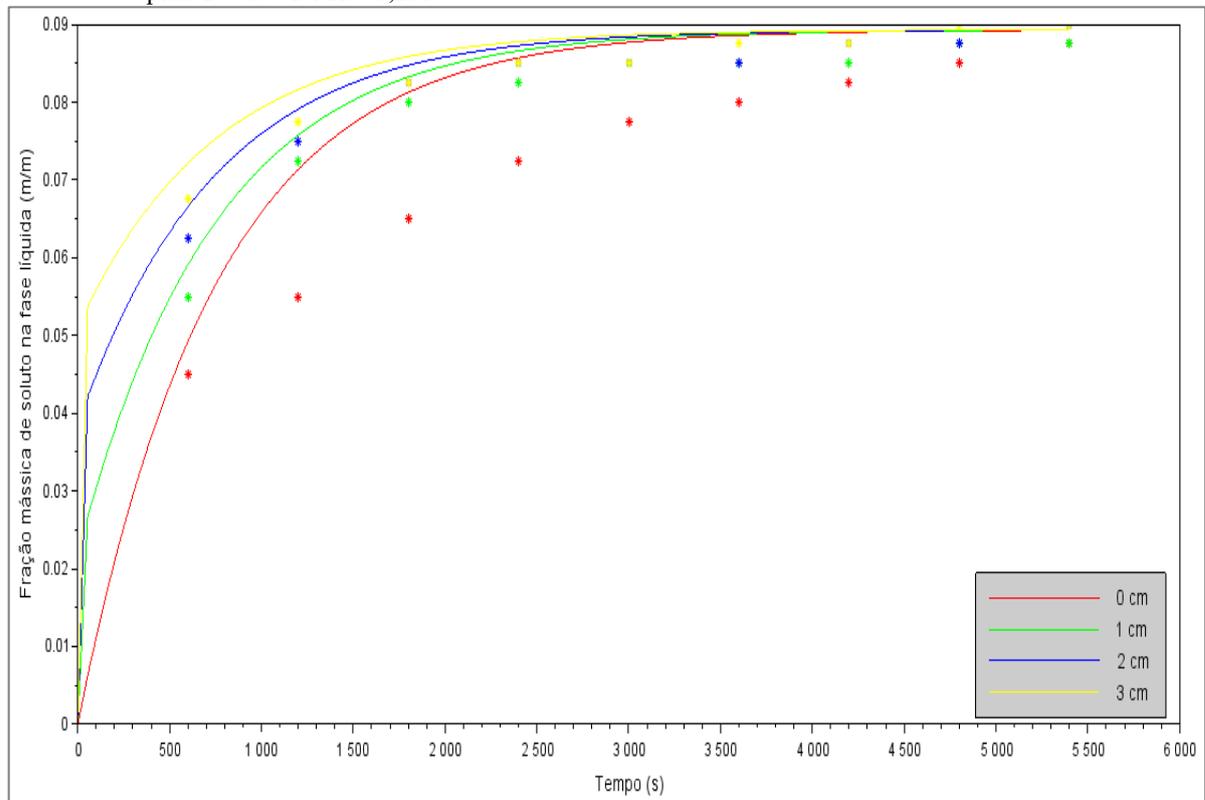
Nas Figuras 23 a 26 são mostrados os perfis de fração mássica de soluto na fase líquida, em função do tempo, parametrizados na posição. As curvas contínuas representam os resultados simulados pelo modelo, enquanto que os asteriscos representam os dados obtidos experimentalmente.

Figura 23 – Perfis de fração mássica de soluto na fase líquida, em função do tempo, parametrizados na posição para $T = 60\text{ °C}$ e $R = 0,15$.



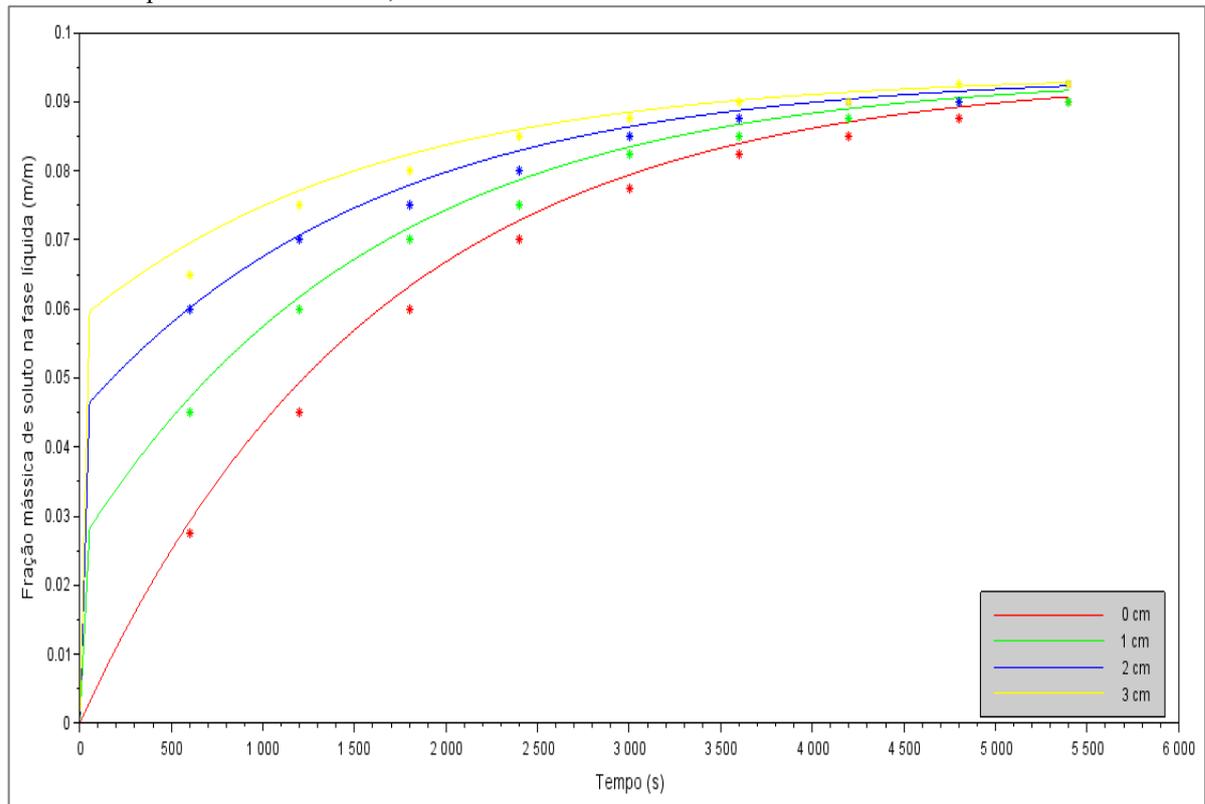
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura 24 – Perfis de fração mássica de soluto na fase líquida, em função do tempo, parametrizados na posição para $T = 60\text{ °C}$ e $R = 0,25$.



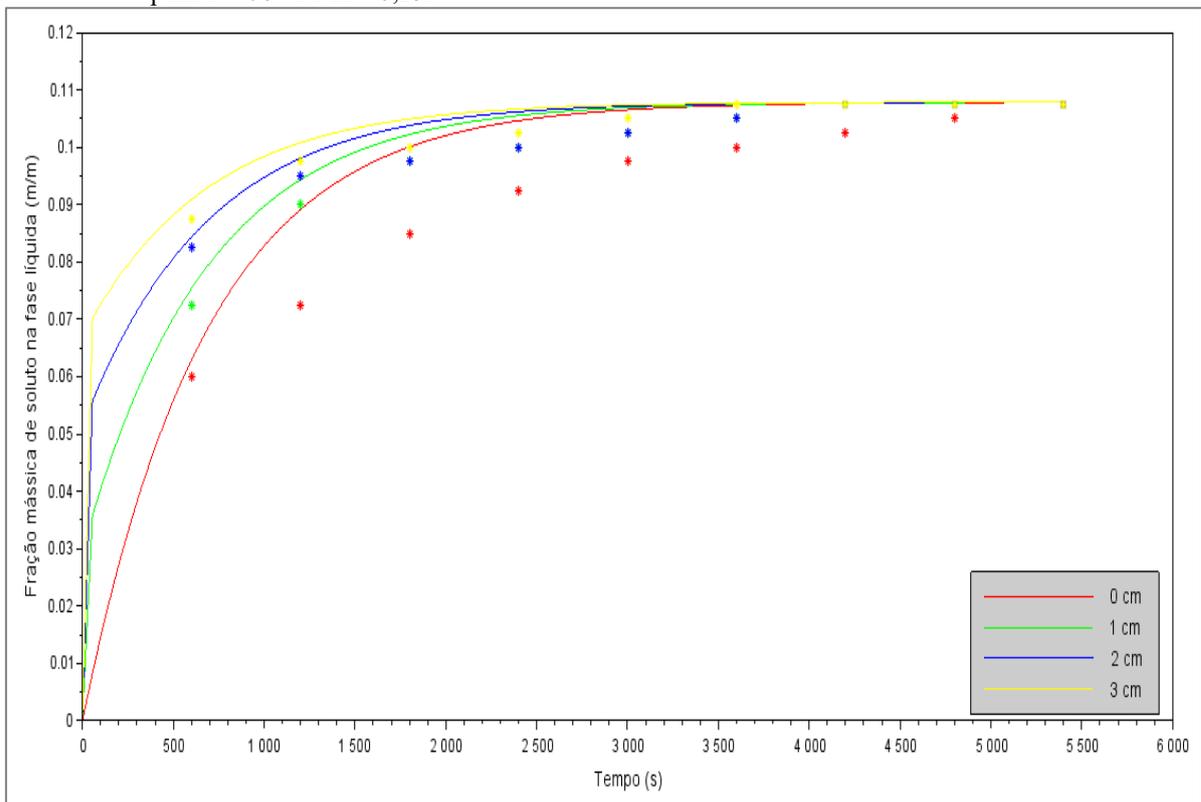
Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura 25 – Perfis de fração mássica de soluto na fase líquida, em função do tempo, parametrizados na posição para $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $R = 0,15$.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Figura 26 – Perfis de fração mássica de soluto na fase líquida, em função do tempo, parametrizados na posição para $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $R = 0,25$.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2019.

Pelas figuras apresentadas nota-se que, para uma determinada altura do leito, a fração mássica de soluto na fase líquida aumenta com o tempo de maneira aproximadamente exponencial, até atingir o equilíbrio. Esse comportamento condiz com o obtido experimentalmente, em que a taxa de extração é mais acentuada para valores menores de tempo.

Como evidenciado anteriormente, o modelo se ajustou melhor aos dados experimentais obtidos para valores de $R = 0,15$ e qualquer temperatura, como pode ser visto nas Figuras 23 e 25. Além disso, para todos os casos estudados os resultados simulados atingem o valor de equilíbrio especificado, diferenciando-se apenas na velocidade da taxa de extração.

Nesse sentido, é possível utilizar o modelo matemático desenvolvido para simular condições experimentais diferentes das utilizadas neste trabalho, a fim de encontrar valores que otimizam o processo, como altura do leito e frações mássicas de soluto na fase líquida finais.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A extração sólido-líquido é uma operação unitária muito utilizada nas indústrias química e farmacêuticas e, por isso, o estudo do seu equilíbrio e da taxa de extração são essências para se entender melhor os fenômenos ligados a transferência de massa.

Posto isto, este trabalho abordou, de maneira sequencial, o estudo do equilíbrio da extração de sólidos solúveis de malte de cevada, e o desenvolvimento de um modelo matemático adequado para explicar o processo, bem como a sua avaliação mediante os dados obtidos experimentalmente.

Inicialmente, foi realizado a caracterização da matriz sólida e do solvente empregados, malte de cevada e água, respectivamente, obtendo valores para as propriedades em conformidade com os obtidos pela bibliografia. Em seguida, foi realizado o estudo do equilíbrio para três valores de temperatura (60, 65 e 70 °C) e três valores de razão sólido/solvente (0,15; 0,20 e 0,25). A fração mássica de soluto na fase líquida no equilíbrio foi estimada utilizando uma equação cinética de primeira ordem, enquanto que a fração mássica de soluto na fase sólida no equilíbrio foi estimada por balanço de massa. Os dados experimentais obtiveram bom ajuste a equação cinética ($R^2 > 0,99$), sendo possível construir os diagramas de equilíbrio de Ponchon-Savarit e de McCabe-Thiele. Observou-se o aumento da fração mássica de soluto na fase líquida no equilíbrio com o aumento da temperatura e com o aumento da razão sólido/solvente.

Por fim, resolveu-se numericamente o modelo matemático desenvolvido, por meio do software Scilab[®], e os resultados simulados foram comparados com os obtidos experimentalmente. Através das curvas simuladas de perfis de fração mássica de soluto na fase líquida, pode-se notar dois fenômenos. Para um determinado tempo, a fração mássica de soluto na fase líquida aumenta com a altura do leito e para uma determinada altura, a fração mássica de soluto na fase líquida aumenta com o tempo até atingir o estado de equilíbrio. O modelo matemático apresentou melhor ajuste aos dados experimentais de extração em leito fixo obtidos para a razão sólido/solvente de 0,15 com temperaturas de 60 °C e 70°C.

Apesar das curvas de extração simuladas pelo modelo matemático se ajustarem aos dados obtidos experimentalmente, sugere-se o estudo de outras variáveis na influência do processo, como pH e granulometria, a fim de se obter resultados mais gerais e que levem em consideração variáveis importantes do processo, como pH e granulometria do malte.

REFERÊNCIAS

- ALBINI, Geisa; FREIRE, Fábio Bentes; FREIRE, José Teixeira. CARACTERIZAÇÃO DE GRÃOS DE CEVADA EM RELAÇÃO A UMIDADE INICIAL OBTIDA ATRAVÉS DO PROCESSO DE REUMIDIFICAÇÃO. **Anais do XXXVII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados**, [s.l.], v. 2, n. 1, p.1893-1902, out. 2015. Blucher Chemical Engineering Proceedings. Disponível em: <<http://pdf.blucher.com.br.s3-sa-east-1.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/enemp2015/SE-745.pdf>>. Acesso em: 02 nov. 2019
- ARAÚJO, Georgia Serafim; BICALHO, Kátia Vanessa; TRISTÃO, Fernando Avancini. Determinação da forma das areias através da análise de imagens. In: **SIMPÓSIO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA DAS ARGAMASSAS**, São Paulo: ANTAC, 2003. p. 121-130.
- BERGMAN, Theodore L. *et al.* **Fundamentos de transferência de calor e massa**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014. 672 p. ISBN: 9788521625049.
- BIRD, R. Byron; STEWART, Warren E. LIGHTFOOT, Edwin N. **Fenômenos de transporte**. 2. ed. rev. e atual. Rio de Janeiro: LTC, 2013. 838 p. ISBN: 9788521613930.
- BRIGGS, Dennis E. *et al.* **Brewing: Science and practice**. Boca Raton: CRC Press, 2004.
- CACACE, J. E.; MAZZA, G. Mass transfer process during extraction of phenolic compounds from milled berries. **Journal of Food Engineering**, [s.l.], v. 59, n. 4, p. 379–389, out. 2003.
- CALÇADA, Luís Américo. **Modelagem e simulação de secadores em leito fixo**. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia Química, PEQ/COPPE/UFRJ, RJ, 1994.
- CARVALHO, Gisandro Reis de *et al.* CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DO LEITO DE SEMENTES DE CEVADA BRASILEIRA EM FUNÇÃO DE SUA UMIDADE. **Anais do XXXVII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados**, [s.l.], v. 2, n. 1, p.121-127, out. 2015. Blucher Chemical Engineering Proceedings. Disponível em: <<http://pdf.blucher.com.br.s3-sa-east-1.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/enemp2015/CD-595.pdf>>. Acesso em: 01 nov. 2019.
- CASTILLO-SANTOS, K. *et al.* Analysis of mass transfer equations during solid-liquid extraction and its application for vanilla extraction kinetics modeling. **Journal of Food Engineering**, [s.l.], v. 192, p. 36–44, jan. 2017.
- ÇENGEL, Yunus A.; GHAJAR, Afshin J. **Transferência de calor e massa: Uma abordagem prática**. 4. ed. Porto Alegre: AMGH, 2012. 902 p. ISBN: 9788580551273.
- COULSON, John Metcalfe *et al.* **Chemical engineering – volume 2**. 5th ed. Oxford: Elsevier, 2007. v. 2. ISBN: 0750644451.
- CREMASCO, Marco Aurélio. **Operações unitárias em sistemas particulados e fluidomecânicos**. São Paulo: E. Blücher, 2012.

DUTTA, Binay Kanty. **PRINCIPLES OF MASS TRANSFER AND SEPARATION PROCESSES**. New Delhi: Phi Learning, 2009. ISBN: 9788120329904.

FAGGION, Heron. **EQUILÍBRIO E CINÉTICA EM PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE SOLÚVEIS DA ERVA-MATE POR COMPRESSÃO CÍCLICA**. 2016. 82 p. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

GEANKOPLIS, Christie John. **Transport processes and separation process principles includes unit operations**. 4th ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall PTR, 2011. 1026 p. ISBN: 013101367.

HULBERT, G. J. *et al.* Solid/liquid extraction of caffeine from guaraná with methylene chloride/Extracción solido-liquido de cafeína de guarana con cloruro de metileno. **Food Science and Technology International**, [s.l.], v. 4, n. 1, p. 53–58, fev. 1998.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. v 1: Métodos Químicos e Físicos para análise de alimentos. São Paulo: IMESP, 3. ed., 1985. p. 171-172.

KUPSKI, Sérgio Carlos. **MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA DE HUMULUS LUPULUS L. COM CO₂**. 2015. 110 p. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2015.

LEHNINGER, Albert Lester. **Princípios de bioquímica de Lehninger**. 6. ed. Porto Alegre: Artmed, 2014. 1298 p. ISBN: 978882710722.

LIVI, Celso Pohlmann. **Fundamentos de fenômenos de transporte: Um texto para cursos básicos**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013. 237 p. ISBN: 9788521620570.

MAJUNDAR, G.C.; SAMANTA, A. N.; SENGUPTA, S.P. Modeling solvent extraction of vegetable oil in a packed bed. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, [s.l.], v. 72, n. 9, p. 971-979, set. 1995.

MCCABE, Warren L.; SMITH, Julian C.; HARRIOTT, Peter. **Unit operations of chemical engineering**. 7th. ed. New York: McGraw-Hill, 2005. 1140 p. ISBN: 9780072848235.

MOURA, Bianca Flach de. **Análise da influência da distribuição granulométrica do malte na obtenção de extrato no mosto cervejeiro**. 2018. 36 p. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018. Disponível em: <<https://lume.ufrgs.br/handle/10183/174171>>. Acesso em: 20 jul. 2019.

OETTERER, Marília; ALCARDE, André Ricardo. Tecnologia da fabricação de cerveja. In: OETTERER, M.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B.; SPOTO, M. H. F. **Fundamentos de ciência e tecnologia de alimentos**. Barueri, SP: Manole, 2006. Cap. 2. p. 51-97.

GREEN, Don W.; SOUTHARD, Marylee Z. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**, 9th. ed., New York, McGraw-Hill Education, 2018. ISBN: 9780071834094.

PINELO, Manuel; SINEIRO, Jorge; NÚÑEZ, María José. Mass transfer during continuous solid–liquid extraction of antioxidants from grape byproducts. **Journal of Food Engineering**, [s.l], v. 77, n. 1, p. 57–63, nov. 2006.

PINTO, Cláudio Roberto Orofino. **Operações unitárias I**. 2012. Notas de Aula. Universidade Federal do Pará.

PRADO, Manoel Marcelo do. **SECAGEM DE SEMENTES DE MAMÃO PAPAYA**. 1999. 108 p. Dissertação (Mestrado), PPG-EQ/UFSCar, São Carlos – SP, 1999.

RENDIMENTO e potencial parte 1 e 2. Direção de Jamal Abd Awadallak. Toledo: Beer School, 2015. Son., color. Disponível em:
<<https://www.youtube.com/watch?v=1JiinCHgqus&t=294s>>. Acesso em: 20 out. 2019.

ROTTA, Eduardo Henrique. **EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA COM ETANOL: DADOS DE EQUILÍBRIO E DIMENSIONAMENTO DE UM MÓDULO EXPERIMENTAL PARA ESTUDO DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA DO SISTEMA**. 2015. 45 p. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Ambiental, Universidade Federal da Fronteira Sul, Cerro Largo - RS, 2015.

SEIKOVA, I.; SIMEONOV, E.; IVANOVA, E. Protein leaching from tomato seed— experimental kinetics and prediction of effective diffusivity. **Journal of Food Engineering**, [s.l], v. 61, n. 2, p. 165–171, fev. 2004.

SPIRAX SARCO LIMITED. **STEAM TABLES: Sub Saturated Water Region**. 2019. Disponível em: <<https://www.spiraxsarco.com/resources-and-design-tools/steam-tables/sub-saturated-water-region>>. Acesso em: 12 nov. 2019.

TADINI, Carmen Cecilia *et al.* **Operações unitárias na indústria de alimentos – volume 1**. Rio de Janeiro: LTC, 2015. 596 p. ISBN: 9788521624141.

TADINI, Carmen Cecilia *et al.* **Operações unitárias na indústria de alimentos – volume 2**. Rio de Janeiro: LTC, 2016. 512 p. ISBN: 9788521630326.

VENTURINI FILHO, Waldemar Gastoni; CEREDA, Marney Pascoli. Cerveja. In: AQUARONE, Eugênio *et al.* **Biotecnologia industrial: Biotecnologia na produção de alimentos**. São Paulo: Blücher, 2014. Cap. 4. p. 91-144.

WELTY, James R. *et al.* **Fundamentals of momentum, heat, and mass transfer**. 5th ed. Corvallis: John Wiley & Sons, Inc., 2008. ISBN: 9780470128688.

XAVIER, Marcelo Fonseca. **ESTUDO DA EXTRAÇÃO DE ANTOCIANINAS EM COLUNAS RECHEADAS**. 2004. 120 p. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

APÊNDICE A – DADOS EXPERIMENTAIS DO EQUILÍBRIO

T = 60 °C

Tempo (s)	Fração mássica de soluto na fase líquida		
	R = 0,15	R = 0,20	R = 0,25
600	0,0150	0,0175	0,0200
1200	0,0200	0,0250	0,0300
1800	0,0350	0,0400	0,0475
2400	0,0425	0,0500	0,0550
3000	0,0500	0,0550	0,0575
3600	0,0550	0,0600	0,0625
4200	0,0600	0,0650	0,0700
4800	0,0650	0,0700	0,0750
5400	0,0650	0,0725	0,0800

T = 65 °C

Tempo (s)	Fração mássica de soluto na fase líquida		
	R = 0,15	R = 0,20	R = 0,25
600	0,0150	0,0175	0,0200
1200	0,0300	0,0350	0,0350
1800	0,0425	0,0450	0,0500
2400	0,0500	0,0575	0,0600
3000	0,0550	0,0650	0,0650
3600	0,0650	0,0725	0,0700
4200	0,0675	0,0750	0,0800
4800	0,0700	0,0750	0,0850
5400	0,0750	0,0800	0,0900

T = 70 °C

Tempo (s)	Fração mássica de soluto na fase líquida		
	R = 0,15	R = 0,20	R = 0,25
600	0,0200	0,0250	0,0300
1200	0,0300	0,0375	0,0475
1800	0,0450	0,0450	0,0575
2400	0,0550	0,0575	0,0650
3000	0,0600	0,0675	0,0775
3600	0,0650	0,0750	0,0850
4200	0,0725	0,0800	0,0900
4800	0,0775	0,0825	0,0950
5400	0,0800	0,0850	0,1000

APÊNDICE B – DADOS EXPERIMENTAIS DE EXTRAÇÃO EM LEITO FIXO

T = 60 °C – R = 0,15

Tempo (s)	Porcentagem mássica na fase líquida (Brix)			
	Reservatório	Kitasato 1	Kitasato 2	Kitasato 3
600	2,50	4,00	5,00	5,75
1200	4,25	5,00	6,00	6,75
1800	5,50	6,25	6,75	7,25
2400	6,25	6,75	7,25	7,50
3000	7,00	7,25	7,50	7,75
3600	7,50	7,75	8,00	8,00
4200	7,75	8,00	8,00	8,25
4800	8,00	8,00	8,25	8,25
5400	8,25	8,25	8,50	8,50

T = 60 °C – R = 0,25

Tempo (s)	Porcentagem mássica na fase líquida (Brix)			
	Reservatório	Kitasato 1	Kitasato 2	Kitasato 3
600	4,50	5,50	6,25	6,75
1200	5,50	7,25	7,50	7,75
1800	6,50	8,00	8,25	8,25
2400	7,25	8,25	8,50	8,50
3000	7,75	8,50	8,50	8,50
3600	8,00	8,50	8,50	8,75
4200	8,25	8,50	8,75	8,75
4800	8,50	8,75	8,75	9,00
5400	8,75	8,75	9,00	9,00

T = 70 °C – R = 0,15

Tempo (s)	Porcentagem mássica na fase líquida (Brix)			
	Reservatório	Kitasato 1	Kitasato 2	Kitasato 3
600	2,75	4,50	6,00	6,50
1200	4,50	6,00	7,00	7,50
1800	6,00	7,00	7,50	8,00
2400	7,00	7,50	8,00	8,50
3000	7,75	8,25	8,50	8,75
3600	8,25	8,50	8,75	9,00
4200	8,50	8,75	9,00	9,00
4800	8,75	9,00	9,00	9,25
5400	9,00	9,00	9,25	9,25

T = 70 °C – R = 0,25

Tempo (s)	Porcentagem mássica na fase líquida (Brix)			
	Reservatório	Kitasato 1	Kitasato 2	Kitasato 3
600	6,00	7,25	8,25	8,75
1200	7,25	9,00	9,50	9,75
1800	8,50	9,75	9,75	10,00
2400	8,25	10,00	10,00	10,25
3000	9,75	10,25	10,25	10,50
3600	10,00	10,50	10,50	10,75
4200	10,25	10,75	10,75	10,75
4800	10,50	10,75	10,75	10,75
5400	10,75	10,75	10,75	10,75

APÊNCIDE C – ALGORITMO DE RESOLUÇÃO DO MODELO NO SCILAB®

```

//Transferência de massa transiente de sólidos solúveis no malte de cevada
//Simulação dinâmica: perfil de fração mássica
//Versão 08 (definitiva)

clear
clc
clearglobal
close

function dy = extl(t, y)
.....
global T_solucao vi_agua av kl ro_agua ro_malte eps_bulk Al Vres xeq yeq x0 y0 N deltaz z
.....
A = (kl*av)/(eps_bulk) //Constante
.....
B = (Al*vi_agua)/(Vres) //Constante

//Variação da fração mássica de soluto na fase líquida com o tempo
.....
dy(1) = B*(y(N)-y(1)) //Condição de contorno para z = 0 e t > 0
..... //Fração mássica de soluto na entrada do leito é igual a do reservatório

for i = 2:N-1
.....
dy(i) = (A*(yeq-y(i)) - (vi_agua*((y(i+1)-y(i-1))/(2*deltaz))) //Equação diferencial ordinária para N = 2 até N = 12
.....
end

dy(N) = (A*(yeq-y(i)) - (vi_agua*((y(N)-y(N-1))/deltaz)) //Equação diferencial para N = 13
.....
dy = dy'

endfunction

//Especificações do processo

global T_solucao vi_agua av kl ro_agua ro_malte eps_bulk Al Vres xeq yeq x0 y0 N deltaz z

T_solucao = -60 //Temperatura média da solução em °C
vi_agua = 6.2144 //Velocidade intersticial da água em cm/s
ro_agua = 0.9879 //Massa específica da água em g/cm³
ro_malte = 1.307 //Massa específica real do malte em g/cm³
kl = 0.0443 //Coeficiente de transferência de massa na fase líquida em cm/s
av = 21.97 //Área superficial específica do leito em 1/cm
eps_bulk = 0.5536 //Porosidade do leito
Al = 0.278 //Área da seção transversal do leito em cm²
Vres = 1730 //Volume acumulado de líquido no reservatório em cm³
.....
//Frações mássicas de equilíbrio

xeq = 0.66108 //Fração mássica de equilíbrio de soluto na fase sólida
yeq = 0.80608 //Fração mássica de equilíbrio de soluto na fase líquida
.....
//Condições iniciais

x0 = 82.67 //Condição inicial para t = 0 e ∀ z -- porcentagem mássica inicial de soluto na fase sólida
y0 = 0 //Condição inicial para t = 0 e ∀ z -- fração mássica inicial de soluto na fase líquida

//Parâmetros de integração
.....
//EDP --> EDO's
.....
N = 13 //Número de pontos nodais (discretização)
.....
deltaz = 3/(N-1) //Intervalo entre as coordenadas de altura do leito

```

```

---- disp(z)
----
---- tspan = linspace(0,5400) ---- // Intervalo de integração em segundos
----
---- disp(tspan)
----
---- y0_geral = y0*ones(1,N) ---- // Vetor de fração mássica inicial de soluto na fase líquida
----
---- y = ode(y0_geral, tspan(1), tspan, ext1) ---- // Soluciona as equações diferenciais ordinárias da função ext1
----
---- y = matrix(y,N,length(tspan)) ---- // Matriz com 13 linhas e 100 colunas
---- // Linha = coordenada de altura
---- // Coluna = tempo
---- disp(y)
----
---- y = y' ---- // Matriz transposta de y com 100 linhas e 13 colunas
---- // Linha = tempo
---- // Coluna = coordenada de altura
----
---- disp(y)

figure(1)
figure(1)
plot(z,y(12,:), 'r-', ...
----- z,y(23,:), 'g-', ...
----- z,y(34,:), 'b-', ...
----- z,y(45,:), 'y-', ...
----- z,y(56,:), 'r-', ...
----- z,y(67,:), 'g-', ...
----- z,y(78,:), 'b-', ...
----- z,y(89,:), 'y-', ...
----- z,y(100,:), 'm-', ...)

----- title ('Perfis de fração mássica de soluto na fase líquida em função da altura, parametrizados no tempo, com T = -60 °C e R = -0.15')
----- ylabel ('Fração mássica de soluto na fase líquida (m/m)')
----- xlabel ('Altura do leito (cm)')
----- legend ('600-s', '1200-s', '1800-s', '2400-s', '3000-s', '3600-s', ...
----- '4200-s', '4800-s', '5400-s', [4])
-----
// Gráfico dos perfis de fração mássica de soluto na fase líquida em função do tempo com R = 0.15 e T = -60 °C

figure(2)
figure(2)
plot(tspan',y(:,1), 'r-', ...
----- tspan',y(:,5), 'g-', ...
----- tspan',y(:,9), 'b-', ...
----- tspan',y(:,13), 'y-')

----- title ('Perfis de fração mássica de soluto na fase líquida em função do tempo, parametrizados na posição, com T = -60 °C e R = -0.15')
----- ylabel ('Fração mássica de soluto na fase líquida (m/m)')
----- xlabel ('Tempo (s)')
----- legend ('0-cm', '1-cm', '2-cm', '3-cm', [4])

```