

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO CALOR ESPECÍFICO DAS FOLHAS DE ERVA-MATE

G. JOHANN¹, K. A. SANTOS² e E. A. da SILVA²

¹ Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curso de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia

² Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Curso de Engenharia Química

E-mail para contato: grajohann@yahoo.com.br

RESUMO – No presente estudo foram obtidos dados experimentais empregando a técnica de calorimetria diferencial para determinação do calor específico de folhas de erva-mate. Na determinação do calor específico, os dados experimentais das curvas calorimétricas foram aplicados no método da amplitude. Por sua vez, esses valores foram comparados com os resultados obtidos quando empregada a técnica centesimal, baseada na composição das folhas de erva-mate. No método da amplitude foi utilizada como material de referência a safira sintética. Os valores calculados do calor específico para as folhas de erva-mate, no intervalo de temperatura entre 35 e 71 °C, resultaram entre 1863,83 e 1926 J/kg °C, quando calculados pela técnica centesimal, e entre 1138,06 e 1840 J/kg °C, quando determinados experimentalmente pela técnica de calorimetria diferencial. Em ambos os métodos empregados no presente estudo, o valor do calor específico aumentou com o acréscimo da temperatura, sendo similar àqueles encontrados na literatura para folhas de manjerição.

1. INTRODUÇÃO

A erva-mate, *Ilex paraguariensis*, é a matéria-prima de uma bebida conhecida como chimarrão ou mate, estimulante largamente consumido no Brasil e nos países do Cone Sul (Nietsche et al., 2000). Para o armazenamento das folhas trituradas, é necessária a etapa preliminar de secagem das mesmas. Nesse sentido, uma das propriedades térmicas mais importantes é o calor específico. Este, é definido como a quantidade de energia térmica que é absorvida ou perdida, por unidade de massa do produto, para se efetuar uma variação na temperatura, sem mudança de estado (Sing e Heldman, 1998).

Vários métodos têm sido utilizados para medir o calor específico (Rahman, 1995). Os métodos de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e técnicas de misturas são comumente utilizados. A técnica DSC mede a diferença de energia necessária à substância e a um material de referência, inerte de modo térmico, enquanto ambos são submetidos a uma variação controlada de temperatura (Poppe e Judd, 1977). Em geral, a precisão para medidas do calor específico em DSC, quando comparada a resultados bem estabelecidos obtidos por calorimetria adiabática, varia de 1 a 5%, dependendo do tipo de calorímetro, método experimental e da manipulação dos dados (Santos et al., 2006). Pode-se, ainda, calcular o calor específico a partir das propriedades dos componentes puros. Esta é a chamada técnica centesimal.



O objetivo deste trabalho foi determinar experimentalmente o calor específico das folhas de erva-mate, por meio de dados experimentais das curvas calorimétricas e aplicação do método da amplitude e comparar os resultados obtidos com equações preditivas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a determinação experimental do calor específico das folhas de erva-mate, inicialmente, foi obtida uma curva calorimétrica entre 30 e 160 °C, com a finalidade de identificar a faixa de estudo em que não existe alteração termodinâmica do material. Uma vez que, conforme Jayalakshmy e Philip (2010), é difícil medir as propriedades térmicas de materiais biológicos finos, como folhas de plantas, de modo que a determinação da condutividade térmica e calor específico envolve o aquecimento da amostra, o que conduz a alterações das propriedades e danos da amostra.

O calor específico das folhas de erva-mate foi determinado experimentalmente por meio da calorimetria diferencial de varredura e do método da amplitude, e também foi estimado a partir de correlações da literatura. Todos os cálculos e ajustes foram realizados com auxílio do *software* OriginPro 8.

2.1. Preparação da amostra

As folhas de erva-mate, cultivadas em pleno sol no município de Cascavel-PR, foram pesadas usando uma balança digital com precisão de 10^{-4} g. Após pesagem, as amostras foram secas em estufa de circulação forçada, a 60 °C por 24 horas. A umidade inicial das amostras foi calculada e, então, as folhas foram trituradas manualmente, resultando em tamanhos aleatórios; e mantidas em dessecador até o momento da análise no calorímetro.

2.2. Determinação do calor específico pela Técnica DSC

A determinação experimental do calor específico das folhas de erva-mate foi realizada por meio da técnica DSC, utilizando-se o um calorímetro diferencial de varredura da marca Shimadzu, modelo DSC-60. Nesta análise foi usado nitrogênio de alta pureza como gás de arraste. As cápsulas usadas foram de alumínio. A operação foi iniciada com a obtenção da linha base do equipamento, com ambos os cadinhos vazios, previamente pesados e colocados uma no suporte da amostra e a outra em um suporte de referência. O cadinho do suporte da amostra, posteriormente, foi utilizada tanto para a varredura da referência, como para a varredura da amostra de folhas de erva-mate. As massas dos cadinhos de alumínio utilizados foram de 0,01298 g para a referência e de 0,01299 g para o cadinho da amostra. A linha base é usada para compensar as diferenças de massas e perdas de calor da amostra estudada e da amostra padrão no calorímetro. É empregada também para determinar a contribuição do calor específico do tipo de material das cápsulas (Lee, 2001).

PROMOÇÃO

REALIZAÇÃO

ORGANIZAÇÃO



Em seguida, programou-se o sistema de aquecimento, operando de 25 a 30 °C sob uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, e período isotérmico por 5 min; e de 30 a 160 °C sob uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, e período isotérmico por 5 min. Todos os experimentos foram conduzidos em duplicata.

Para a obtenção da curva de referência, foi utilizado um cadinho vazio e um cadinho contendo safira sintética (Al_2O_3), com uma massa média de 0,0289 g. A massa média da amostra de erva-mate foi de 0,0287 g. A safira se constitui em um material quimicamente estável no ar com ponto de fusão ao redor de 2027 °C, possui alta pureza e elevado valor de calor específico. A obtenção da curva da amostra padrão foi obtida com um cadinho vazio e um cadinho com a amostra das folhas de erva-mate secas e trituradas. A curva da amostra das folhas de erva-mate foi obtida a partir da varredura da amostra, contida no cadinho no suporte da amostra em relação a cápsula do suporte de referência.

Para a obtenção dos valores de calor específico, na faixa de temperatura estudada, foi utilizado o método da amplitude, em que é empregada a Eq. (1), conforme O'Neill (1966):

$$cp_A = \frac{m_R}{m_A} \times \frac{A_A}{A_R} \times cp_R \quad (1)$$

Em que cp_A é o calor específico da amostra (J/kg °C), m_R é a massa da referência (kg), m_A é a massa da amostra (kg), A_A é a amplitude entre a curva da linha base e a curva da amostra (mW), A_R é a amplitude entre a curva da linha base e a curva da referência (mW), e cp_R é o calor específico da referência (J/kg °C).

O calor específico da safira sintética, em J/kg °C, foi calculado pela Eq. (2), proposta por Perry e Green (2007), válida para a faixa 0-1699,85 °C:

$$cp_R = 9,0683 \times 10^{-1} + 3,6831 \times 10^{-4} T_{ABS} - \frac{2,1451 \times 10^4}{T^2} \quad (2)$$

Em que T_{ABS} é a temperatura absoluta (K).

Todos os cálculos foram realizados para ambos os experimentos e o valor do calor específico foi tomado como sendo a média entre os valores dos experimentos.

2.3. Determinação teórica do calor específico pelo Método Centesimal

O calor específico das folhas de erva-mate foi calculado pelo método centesimal, com base nas propriedades de cada componente puro (carboidratos, fibras, lipídios, proteínas e cinzas), considerando as respectivas frações mássicas, conforme a Eq. (3), sendo que a contribuição individual de cada componente para a Eq. (3) é descrita pelas Eq. (4) a (8), propostas por Singh e Heldman (1998):

$$cp = \sum x_j \times cp_j \quad (3)$$

$$cp_P = 2,0082 + 1,2089 \times 10^{-3} T - 1,3129 \times 10^{-6} T^2 \quad (4)$$

$$cp_L = 1,9842 + 1,4733 \times 10^{-3}T - 4,8008 \times 10^{-6}T^2 \quad (5)$$

$$cp_C = 1,5488 + 1,9625 \times 10^{-3}T - 5,9399 \times 10^{-6}T^2 \quad (6)$$

$$cp_F = 1,8459 + 1,8306 \times 10^{-3}T - 4,6509 \times 10^{-6}T^2 \quad (7)$$

$$cp_{CZ} = 1,0926 + 1,8896 \times 10^{-3}T - 3,6817 \times 10^{-6}T^2 \quad (8)$$

Em que cp é o calor específico (J/kg °C), e x_j é a fração mássica de cada componente puro, cp_P é o calor específico do componente proteínas (J/kg °C), cp_L é o calor específico do componente lipídeos (J/kg °C), cp_C é o calor específico do componente carboidratos (J/kg °C), cp_F é o calor específico do componente fibras (J/kg °C), e cp_{CZ} é o calor específico do componente cinzas (J/kg °C).

A composição centesimal das folhas de erva-mate, foi obtida em Esmelindro *et al.* (2002).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O teor médio de umidade inicial das folhas de erva-mate utilizada nos ensaios para a determinação da capacidade calorífica foi de 1,044 em base seca (b.s.).

Nos ensaios de DSC, foi verificado que na faixa de 35 a 71 °C não houve variação das propriedades termodinâmicas das folhas de erva-mate. Alterações acima de 71 °C podem estar relacionadas ao fato de o processo de aquecimento da erva-mate levar à mudanças consideráveis em sua composição química, conforme observado pelos pesquisadores Bastos *et al.* (2006). A Figura 1 apresenta o comportamento obtido pelo DSC para ambos os experimentos realizados nas mesmas condições, anteriormente descritas, para a faixa de 35 a 71 °C.

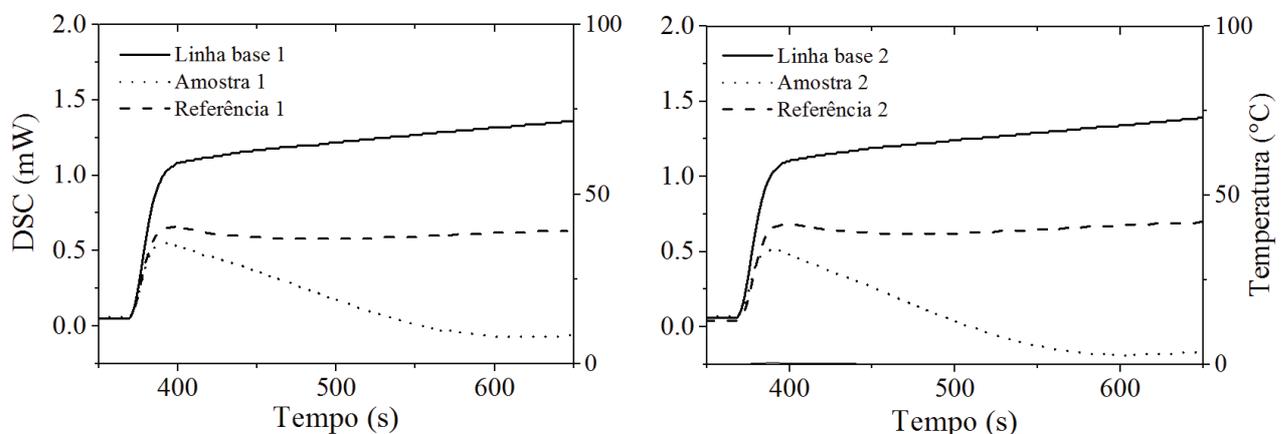


Figura 1 – Curvas DSC para as folhas de erva-mate.

Com base no método da amplitude, empregando-se as Eq. (1) e (2), calculou-se o calor específico das folhas de erva-mate, em função da temperatura.

Os valores obtidos para o calor específico das folhas de erva-mate secas, aplicando-se a técnica do DSC e o método da amplitude, variam entre 1138,06 e 1926 J/kg °C, na faixa de 35 a 71 °C.

Por sua vez, na mesma faixa de temperatura, o valor do calor específico das folhas de erva-mate, calculado pelo método da composição centesimal, aplicando a Eq. (3), resultou em valores variando entre 1863,83 e 1926 J/kg °C.

O valor do calor específico depende do teor de água, o conteúdo de fibras e outros componentes orgânicos na folha. Para folhas frescas em geral, bem como para folhas secas, o calor específico é comparável com o da água (4186 J/kg °C), porém existem variações nos valores entre as espécies, a partir de 1287 a 2267 J/kg °C, para folhas frescas e a partir de 1514 a 5174 J/kg °C para folhas secas (Jayalakshmy e Philip, 2010).

Os pesquisadores Schmalko et al. (1997), determinaram o valor do calor específico dos ramos de erva-mate, pelo método do histórico da temperatura, quando aplicado um fluxo de calor conhecido, obtendo a Eq. (9), válida para teores de umidade variando entre 4 e 60% em base úmida:

$$cp = 1790 + 2360 \frac{x}{1+x} \quad (9)$$

Em que X é o teor de umidade (b.s).

Por sua vez, no trabalho de Zanoelo *et al.* (2011), o calor específico das folhas secas de erva-mate foi calculado como aproximadamente 1780 J/kg °C, utilizando o método das misturas e um calorímetro quase adiabático na faixa de 20 a 56,85 °C. Lima-Corrêa et al. (2014) determinaram experimentalmente, pelo método DSC, o calor específico de folhas secas e pulverizadas de manjerição, na faixa de temperatura entre 34 e 63°C, resultando na Eq. (10):

$$cp = -1920 + 116T - 0,819T^2 \quad (10)$$

A Figura 2 ilustra os valores calculados para o calor específico das folhas de erva-mate, por ambos os métodos e a comparação com dados do calor específico de folhas de manjerição obtidos da literatura.

Um modelo polinomial de ordem dois foi ajustado aos valores do calor específico calculado pelo método da amplitude, resultando na Eq. (11):

$$cp = -895,18 + 68,55T - 0,414T^2 \quad (11)$$

O ajuste da Eq. (11) aos valores calculados pelo método da amplitude forneceu correlação (R^2) de 99,1%.

Por sua vez, um modelo linear foi ajustado aos valores do calor específico calculado pelo método centesimal, resultando na Eq. (12):

$$c_p = 1793,07 + 1,8945T \quad (12)$$

O ajuste da Eq. (12) aos valores calculados pelo método centesimal de forneceu correlação (R^2) de 99,98%.

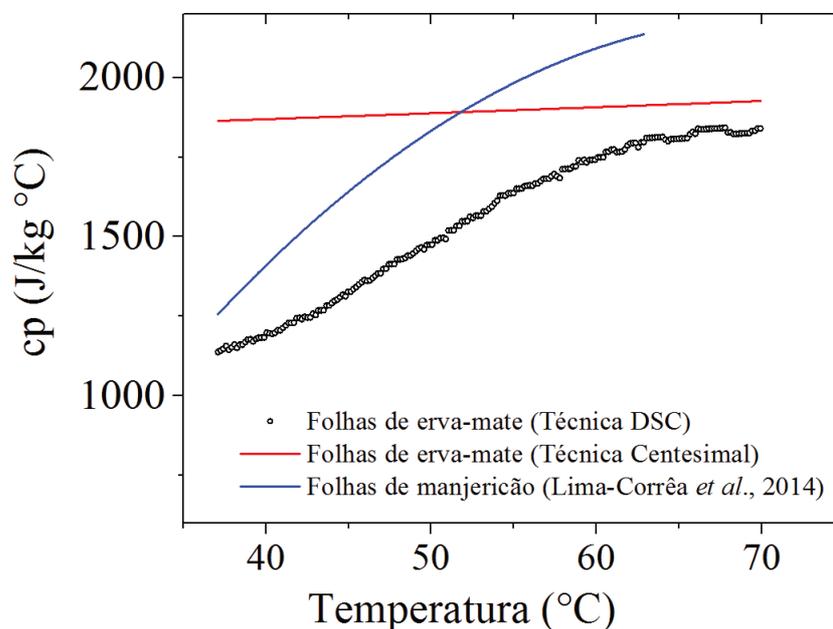


Figura 2 – Calor específico calculado e experimental das folhas secas de erva-mate e calor específico das folhas secas de manjeriço (Lima-Corrêa et al., 2014).

Da Figura 2, observa-se que os valores do calor específico calculados pela técnica da amplitude (DSC) apresentaram comportamento similar aos obtidos por Lima-Corrêa et al. (2014) no estudo do calor específico de folhas secas de manjeriço.

Na técnica da amplitude, a 35 $^\circ C$ o valor do calor específico das folhas de erva-mate foi 1138,06 $J/kg \text{ } ^\circ C$, enquanto, Lima-Corrêa et al. (2014) obtiveram valor de 1257 $J/kg \text{ } ^\circ C$, para folhas secas de manjeriço. A 63 $^\circ C$, o calor específico calculado pelo método da amplitude foi 1796 $J/kg \text{ } ^\circ C$, sendo obtido 2135,7 $J/kg \text{ } ^\circ C$ por Lima-Corrêa et al. (2014) para as folhas secas de manjeriço. Por sua vez, pela técnica centesimal, os valores do calor específico variaram entre 1864 $J/kg \text{ } ^\circ C$ a 35 $^\circ C$ e 1926 $J/kg \text{ } ^\circ C$ a 71 $^\circ C$. Os trabalhos de Schmalko et al. (1997), que estudaram ramos de erva-mate, e

Zanoelo *et al.* (2011), em estudo de folhas secas de erva-mate, não apresentam a variação do calor específico como função da temperatura. Sendo os respectivos valores de calor específico iguais a 1790 e 1780 J/kg °C. Em ambos os métodos empregados no presente estudo, o calor do calor específico aumentou com o acréscimo da temperatura.

4. CONCLUSÕES

Foi calculado o calor específico de folhas de erva-mate, utilizando-se a calorimetria diferencial de varredura somada a aplicação da técnica da amplitude. Os resultados obtidos foram comparados com método preditivo, na faixa de 35 a 71 °C. Os valores do calor específico das folhas secas de erva-mate variaram entre 1863,83 e 1926 J/kg °C, quando calculados pela técnica centesimal, e entre 1138,06 e 1840 J/kg °C, quando determinados experimentalmente pela técnica DSC. Em ambos os métodos empregados no presente estudo, o calor do calor específico aumentou com o aumento da temperatura, e foi próximo daqueles encontrados na literatura para folhas de manjeriço.

5. NOMENCLATURA

A_A	amplitude da amostra (mW)
A_R	amplitude da referência (mW)
cp	calor específico (J/kg °C)
cp_A	calor específico da amostra (J/kg °C)
cp_C	calor específico do componente carboidratos (J/kg °C)
cp_{CZ}	calor específico do componente cinzas (J/kg °C)
cp_F	calor específico do componente fibras (J/kg °C)
cp_L	calor específico do componente lipídeos (J/kg °C)
cp_P	calor específico do componente proteínas (J/kg °C)
cp_R	calor específico da referência (J/kg °C)
DSC	calorimetria diferencial de varredura
m_A	massa da amostra (kg)
m_R	massa da referência (kg)
T	temperatura (°C)
T_{ABS}	temperatura absoluta (K)
X:	teor de umidade (b.s)
x_j	fração mássica de cada componente puro (-)

6. REFERÊNCIAS

BASTOS, D. H. M.; ISHIMOTO, E. Y.; MARQUES, N. O. M.; FERRI, A. F.; TORRES, E. A. F. S. Essential oil and antioxidant activity of green mate and mate tea (*Ilex paraguariensis*) infusions. *J. Food Compos. Anal.*, v.19, p. 538–543, 2006.

- ESMELINDRO, M. C.; TONIAZZO, G.; WACZUK, A.; DARIVA, C.; OLIVEIRA, D. Caracterização físico-química da erva-mate: influência das etapas do processamento industrial. *Ciên. Tecnol. Aliment.*, v.22, p. 193-204, 2002.
- JAYALAKSHMY, M. S.; PHILIP, J. Thermophysical Properties of Plant Leaves and Their Influence on the Environment Temperature. *Int J Thermophys*, v.31, p. 2295–2304, 2010.
- JENSEN, S.; MELEIRO, L. A. C.; ZANOELO, E. F. Soft-sensor model design for control of a virtual conveyor-belt dryer of mate leaves (*Ilex paraguariensis*). *Biosyst. Eng.*, v.108, p. 75–85, 2011.
- LEE, L. M. *Determinação do calor específico do xisto da formação Ira Ti e do xisto de New Brunswick, usando o calorímetro de varredura diferencial DSC-50*; M.Sc. Dissertação (in Portuguese), Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.
- LIMA-CORRÊA, R. A. B.; FREIRE, J. T.; FERREIRA, M. C. Caracterização de meios porosos constituídos por folhas de manjeriço (*Ocimum basilicum* L.). *XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, XX COBEQ, Florianópolis, 2014.
- NIETSCHKE, K.; CANCADO, R. A.; KOHLER, R. G.; WASZCYNISKY, J. N. Análise Sensorial de Chimarrão pelo Método de Estimativa de Magnitude. *Congresso Sul-Americano de erva-mate*, Encantado, 2000.
- O'NEILL, M. J. Measurement of Specific Heat Functions by Differential Scanning Calorimetry. *Anal Chem.*, v.38, p. 1331-1336, 1966.
- PERRY, R. H.; GREEN, D. W. *Perry's Chemical Engineers Handbook*. 8 ed., New York: McGraw-Hill, 2007.
- RAHMAN, M. S. *Food Properties Handbook*. Boca Raton: CRC Press, 1995.
- SANTOS, A. C.; FILHO, A. B.; GAZZONI, D.; CONTINI, E.; ABREU, F. R.; VIEIRA, J. N. S.; RAMALHO, J.; MAGALHÃES, L. J. A. *Apostila do Plano Nacional de Agroenergia*. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento, Brasília, 2006.
- SCHMALKO, M. E.; MORAWICKI, R. O.; RAMALLO, L. A. Simultaneous Determination of Specific Heat Capacity and Thermal Conductivity Using the Finite-difference Method. *J. Food Eng.*, v.31, p. 531-540, 1997.
- SINGH, R. P.; HELDMAN, D. R. *Introducción a la Ingeniería de los alimentos*. Zaragoza: Acribia, 1997.
- ZANOELO, E. F.; BENICÁ, C.; RIBEIRO, E. Thermophysical properties of mate leaves: experimental determination and theoretical effect of moisture content. *J. Food Process Eng.*, v.34, p. 2124–2136, 2011.