



Universidade Federal da Paraíba

Centro de Tecnologia

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

- Mestrado - Doutorado

APLICAÇÃO DO MÉTODO FLASH PARA A ESTIMAÇÃO DA DIFUSIVIDADE TÉRMICA DA GELÉIA DE ACEROLA

Por

Mirtes Aparecida da Conceição Silva

*Tese de Doutorado apresentada à Universidade Federal da
Paraíba para a obtenção do grau de Doutor.*

João Pessoa – Paraíba

Abril, 2011

Mirtes Aparecida da Conceição Silva

**APLICAÇÃO DO MÉTODO FLASH PARA A
ESTIMAÇÃO DA DIFUSIVIDADE TÉRMICA DA
GELÉIA DE ACEROLA**

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do Grau de Doutor.

Orientador : Professor Dr. Zaqueu Ernesto da Silva

João Pessoa - Paraíba

Abril, 2011

S586a Silva, Mirtes Aparecida da Conceição.

Aplicação do método flash para a estimação da difusividade térmica da geléia de acerola / Mirtes Aparecida da Conceição Silva.- João Pessoa, 2011. 120f. : il.

Orientador: Zaqueu Ernesto da Silva

Tese (Doutorado) - UFPB/CT

1. Engenharia Mecânica. 2. Propriedades termofísicas. 3. Método flash. 4. Difusividade térmica. 5. Condutividade térmica.

UFPB/BC

CDU: 621(043)

APLICAÇÃO DO MÉTODO FLASH PARA A ESTIMAÇÃO DA DIFUSIVIDADE TÉRMICA DA GELÉIA DE ACEROLA

por

Mirtes Aparecida da Conceição Silva

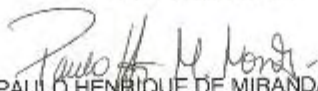
Tese aprovada em 07 de abril de 2011



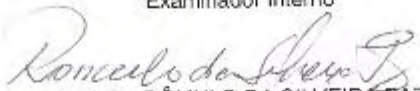
Prof. Dr. Zaqueu Ernesto da Silva
Orientador



Prof. Dr. Carlos Antônio Cabral dos Santos
Examinador Interno



Prof. Dr. Paulo Henrique de Miranda Montenegro
Examinador Interno



Prof. Dr. Rômulo da Silveira Paz
Examinador Externo



Prof. Dr. José Vanderlan Leite de Oliveira
Examinador Externo

DEDICATÓRIA

Dedico aos meus grandes amores... Salete, Ana Rita, Jean e Anna Beatriz, que me motivam e apóiam diariamente, através de seus sorrisos, abraços e orações.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me concedido a vida e por sempre me dá a força necessária para superar os momentos difíceis.

À minha mãe e ao meu esposo, pelo incentivo, amor e compreensão em todos os momentos.

Aos meus irmãos, Washington e Wellington, e demais familiares que souberam compreender minhas ausências.

Ao Professor Dr. Zaqueu Ernesto da Silva, pela orientação, paciência e ensinamentos transmitidos.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, da Universidade Federal da Paraíba, pelas experiências e ensinamentos transmitidos.

Aos coordenadores dos Laboratórios de Análises de Alimentos, Cromatografia e Tecnologia de Alimentos, Marta Suely Madruga, José Marcelino Oliveira Cavaleiro e Cândido José Ferreira Neto, respectivamente, por disponibilizarem seus laboratórios e contribuírem com valiosas sugestões.

A seu Machado, pela ajuda na fabricação da geléia de acerola, e a Gilvandro, June e Gisele, pelo auxílio na realização das análises Físico-Químicas.

Aos professores: Dra. Stela de Lourdes Ribeiro de Mendonça e Dr. Jacques César dos Santos, pelas contribuições através das correções apresentadas durante o exame de qualificação.

Aos professores da banca examinadora: Dr. Carlos Antônio Cabral dos Santos, Dr. Paulo Henrique de Miranda Montenegro, Dr. Rômulo da Silveira Paz e Dr. José Vanderlan Leite de Oliveira, pelas sugestões e correções apresentadas ao trabalho.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de doutorado.

Às minhas amigas, Ruth Cortez, Doramo, Iris e Irisnéia, pelo amor e orações que me fortaleceram durante esta jornada.

À Edilma, Joselma, Liliane, Kelly, Márcia, Michaela, Milena e Suerda, pela amizade, solidariedade e generosidade nos momentos mais necessários.

A todos que de alguma forma contribuíram para a concretização deste trabalho.

APLICAÇÃO DO MÉTODO FLASH PARA A ESTIMAÇÃO DA DIFUSIVIDADE TÉRMICA DA GELÉIA DE ACEROLA

RESUMO

A estimação das propriedades termodinâmicas e de transportes tem sido objeto de estudo de diversos pesquisadores devido à necessidade de seu conhecimento para alimentar os códigos de cálculos de otimização e projetos de equipamentos que envolvam adição e remoção de energia. Esse trabalho trata da solução de um problema inverso de estimação de parâmetros para estimar a difusividade térmica e a condutividade térmica de uma amostra de geléia de acerola. O problema direto é resolvido numericamente utilizando diferenças finitas e o sistema de equações algébricas advindo da aplicação do método é resolvido pelo método explícito. O perfil de temperatura transiente experimental necessário para a solução do problema inverso é obtido através de um método de pulso térmico, especificamente, via método flash. O procedimento experimental consiste de submeter uma amostra de geléia de acerola confinada em uma cavidade cilíndrica a uma perturbação térmica de curta duração em uma das faces (anterior) e medir a evolução da temperatura transiente na outra face (face posterior). A geléia de acerola foi especialmente produzida e analisada físico-quimicamente com essa finalidade. Para a perturbação térmica da amostra foi utilizado um dispositivo, denominado de micro-flash, modelo LFA 457, fabricado pela Netzsch. O pulso de curta duração é originário de um sistema de potencia que libera uma energia equivalente a 15 Joules por pulso e registra a evolução da temperatura através de um sensor infravermelho, tipo ISb. Esse equipamento dispõe de um sistema de geração de pulso laser. Os resultados são mostrados em termos da difusividade térmica e da condutividade térmica e são comparados com os valores disponíveis na literatura para produtos da mesma natureza. Os valores encontrados para a difusividade térmica de $0,121$ à $0,148 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ e para a condutividade térmica de $0,372$ à $0,497 \text{ Wm}^{-1}\text{°C}^{-1}$ estão em acordo com os valores encontrados por outras técnicas.

Palavras chave: propriedades termofísicas, método flash, geléia.

FLASH APPLICATION OF THE METHOD FOR ESTIMATION OF THERMAL DIFFUSIVITY JELLY ACEROLA

Abstract

The analysis of the properties of heat and mass transfer in foods has been studied for many researchers due to their need for knowledge to feed the codes of optimization calculations and equipment design involving the addition and removal of energy. This work deals with the solution of an inverse problem of parameter estimation to estimate the thermal diffusivity and thermal conductivity of a sample of acerola jam. The direct problem is solved numerically using finite differences and the system of algebraic equations arising from the method is solved by explicit method. The experimental transient temperature profile required for the solution of the inverse problem is obtained by a thermal pulse method, specifically, via flash method. The experimental procedure consists of submitting a sample of acerola jelly confined in a cylindrical cavity with a thermal disturbance of short duration on one side (front) and measure the transient temperature evolution on the other side (back side). The acerola jelly was specially produced and analyzed physical and chemical for this purpose. For the thermal disturbance of the sample we used a device called a micro-flash, LFA model 457, manufactured by Netzsch. The pulse of short duration is from a power system that releases an energy equivalent to 15 joules per pulse and records the evolution of temperature using an infrared sensor, type ISB. This equipment has a system for generating laser pulse. The results are shown in terms of thermal diffusivity and thermal conductivity and are compared with the values available in literature for similar products. The values found for the thermal diffusivity of 0,121 to 0,148 mm²s⁻¹ and the thermal conductivity of 0,372 to 0,497Wm⁻¹ are in agreement with the values found by other techniques.

Keywords: thermophysical properties, flash method, jelly.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	18
CAPÍTULO I	
CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DE MATERIAIS.....	21
1.1 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DE MATERIAIS.....	21
1.2 PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DE MATERIAIS	23
1.2.1 Medição das Propriedades Termofísicas de Materiais.....	25
1.2.2 Modelos Preditivos.....	28
CAPÍTULO II	
MÉTODO FLASH	33
2.1 PRINCÍPIOS DO MÉTODO FLASH.....	33
2.2 MODELOS MATEMÁTICOS	38
2.2.1 O Modelo de PARKER et al. (1961).....	38
2.2.2 O Modelo de COWAN (1961 e 1963).....	41
2.2.3 O Modelo de CAPE e LEHMAN (1963).....	43
2.2.4 O Modelo de CLARK e TAYLOR (1975).....	44
2.2.5 O Modelo de SILVA (1997).....	45
2.2.6 O Modelo de MEHLING et al. (1998).....	48
2.2.7 O Modelo de LAZARD et al. (2004).....	49
CAPÍTULO III	
PROBLEMA INVERSO	51
3.1 INTRODUÇÃO.....	51
3.2 MÉTODOS DIRETOS	52
3.3 MÉTODOS INVERSOS.....	53

3.3.1 Métodos de Estimação de Parâmetros	53
3.3.2 Método de Gauss	54
3.3.3 Método de Levenberg-Marquardt	57
CAPÍTULO IV	
MODELAGEM MATEMÁTICA.....	58
4.1 PROBLEMA DIRETO.....	58
4.2 BALANÇO DE ENERGIA	59
4.3 FORMULAÇÃO MATEMÁTICA	61
4.4 SOLUÇÃO DO PROBLEMA	63
4.5 VALIDAÇÃO DO MODELO	67
CAPÍTULO V	
MATERIAIS E MÉTODOS	71
5.1 AMOSTRAS	71
5.1.1 Processamento da amostra	72
5.1.2 Caracterização Físico-Química	76
5.2 ESTIMATIVA DAS PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS	77
5.2.1 Massa Específica.....	78
5.2.2 Calor Específico	79
5.2.3 Difusividade e Condutividade Térmicas.....	79
5.2.3.1 Método Flash.....	80
5.2.3.2 Cápsula de alumínio para confinamento da amostra de produtos líquidos ou pastosos.....	92
CAPÍTULO V.	
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	93
6.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA.....	93
6.2 PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS.....	96
6.2.1 Massa Específica	96
6.2.2 Calor Específico	98
6.2.3 Difusividade Térmica.....	100
6.2.4 Condutividade Térmica	108

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	111
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	113
ANEXOS.....	121
Tabela A.1: Valores da massa específica (kgm^{-3}) calculadas através de equações propostas na literatura para a geléia 1 (67°Brix).....	122
Tabela A.2: Valores da massa específica (kgm^{-3}) calculadas através de equações propostas na literatura para a geléia 2 (69,6°Brix).....	122
Tabela A.3: Valores do calor específico ($\text{J.g}^{-1}.\text{C}^{-1}$) calculados através de equações propostas na literatura para a geléia 1 (67°Brix).....	122
Tabela A.4: Valores do calor específico ($\text{J.g}^{-1}.\text{C}^{-1}$) calculados através de equações propostas na literatura para a geléia 2 (69,6°Brix).....	123
Tabela A.4: Valores do calor específico ($\text{J.g}^{-1}.\text{C}^{-1}$) calculados através de equações propostas na literatura para a geléia 2 (69,6°Brix).....	123
Tabela A.5: Valores empíricos da difusividade térmica ($\text{m}^2\text{s}^{-1}\times 10^{-7}$) para a geléia 1 (67°Brix).....	123
Tabela A.6: Valores empíricos da difusividade térmica ($\text{m}^2\text{s}^{-1}\times 10^{-7}$) para a geléia 2 (69,6°Brix).....	123
Tabela A.7: Valores empíricos da condutividade térmica ($\text{Wm}^{-1}\text{C}^{-1}$) para a geléia 1 (67°Brix)	124
Tabela A.8: Valores empíricos da condutividade térmica ($\text{Wm}^{-1}\text{C}^{-1}$) para a geléia 2 (69,6°Brix).....	124
Tabela A.9: Experiência realizada para a formulação 3 da geléia a 30°C, no dia 23 de Março de 2011.....	124
Tabela A.10: Experiência realizada para a formulação 3 da geléia a 40°C, no dia 23 de Março de 2011.....	125
Tabela A.11: Experiência realizada para a formulação 3 da geléia a 40°C, no dia 24 de Março de 2011.....	125
Tabela A.12: Experiência realizada para a formulação 3 da geléia a 50°C, no dia 24 de Março de 2011.....	126
Tabela A.13: Experiência realizada para a formulação 3 da geléia a 60°C, no dia 24 de Março de 2011.....	126

Tabela A.14: Experiência realizada para a formulação 3 da geléia a 70°C, no dia 24 de Março de 2011.....	126
Tabela A.15: Experiência realizada para a formulação 3 da geléia a 80°C, no dia 24 de Março de 2011.....	127
Figura A.1: Relatório obtido através do método Flash para a polpa de acerola, ensaio realizado no dia 08 de Dezembro de 2009.....	128
Figura A.2: Relatório obtido através do método Flash para a polpa de acerola, ensaio realizado no dia 09 de Dezembro de 2009.....	129
Figura A.3: Gráfico gerado com os valores médios de 5(cinco) ensaios, no intervalo de temperatura entre 30 e 60°C, para a polpa de acerola.....	130
Figura A.4: Dados obtidos para a formulação 1, da geléia de acerola, ensaio realizado no dia 10 de Dezembro de 2009.....	131
Figura A.5: Gráfico gerado com os valores médios de 5(cinco) ensaios, no intervalo de temperatura entre 30 e 60°C, para a formulação 1 da geléia de acerola.....	132
Figura A.6: Gráfico obtido para a formulação 3 da geléia de acerola, em análise realizada em 19 de Março de 2011.....	133

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Esquema de aquecimento da parte anterior da amostra e registro do sinal que representa a elevação da temperatura na face posterior.....	34
Figura 2.2	Diagrama de obtenção do resultado através do método Flash	36
Figura 2.3	Medida da difusividade térmica, de acordo com PARKER <i>et al.</i> (1961).....	40
Figura 2.4	Efeito da perda de calor na face posterior, de acordo com COWAN (1961 e 1963).....	42
Figura 2.5	Termograma Teórico da face oposta, caso unidimensional.....	47
Figura 2.6	Comparação entre o termograma experimental e o termograma teórico recalculado com os valores de λ e c_p ($T_e=298K$).....	47
Figura 2.7	Degrau devido à transferência de calor radiativa entre as faces.....	49
Figura 4.1	Esquema da cápsula de alumínio onde a amostra é confinada	59
Figura 4.2	Esquema físico da amostra submetida ao pulso térmico de curta duração.....	60
Figura 4.3	Evolução temporal da temperatura nas faces anterior e posterior da amostra.	70
Figura 5.1	Fluxograma de fabricação da geléia de acerola.....	73
Figura 5.2	Netzsch Microflash LFA 457.....	81
Figura 5.3	Netzsch Microflash LFA 457 operando no LAMET.....	81
Figura 5.4	Suporte das amostras.....	82
Figura 5.5	Cápsula para a determinação das propriedades termofísicas de líquidos.....	83
Figura 5.6	Banco de dados do software.....	84
Figura 5.7	Parâmetros termofísicos do material.....	84
Figura 5.8	Propriedades conhecidas da amostra e do porta-amostra.....	85
Figura 5.9	Tela para escolha do modelo usado no cálculo de α	85
Figura 5.10	Tela de programa de ensaio do LFA 457.....	87
Figura 5.11	Parâmetros de entrada para o ensaio experimental.....	87
Figura 5.12	Condições iniciais do ensaio.....	88

Figura 5.13	Programação das temperaturas dos testes.....	88
Figura 5.14	Condições finais do ensaio.....	89
Figura 5.15	Registros do sinal da elevação da temperatura da face posterior, energia do pulso térmico e da difusividade térmica.....	89
Figura 5.16	Tabela de resultados das difusividades térmicas estimadas.....	90
Figura 5.17	Esquema do modelo matemático utilizado.....	92
Figura 6.1	Relatório obtido através do Método Flash para a polpa de acerola	102
Figura 6.2	Resultados médios obtidos através do Método Flash para a polpa de acerola	103
Figura 6.3	Resultados médios obtidos através do Método Flash para a geléia de acerola	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1	Equações para predição da massa específica de produtos alimentícios.....	29
Tabela 1.2	Equações para predição do calor específico de produtos alimentícios.....	30
Tabela 1.3	Equações para predição da condutividade térmica de produtos alimentícios.....	31
Tabela 1.4	Equações para predição da difusividade térmica de produtos alimentícios	32
Tabela 4.1	Valores das propriedades ($T = 300K = 27^{\circ}C$).....	67
Tabela 5.1	Espessura da amostra para a determinação das propriedades termofísicas de materiais líquidos e pastosos.....	83
Tabela 6.1	Caracterização Físico-Química da fruta, polpa e geléia de acerola.....	93
Tabela 6.2	Comparação da caracterização Físico-Química da acerola	94
Tabela 6.3	Comparação da caracterização Físico-Química da polpa de acerola.....	94
Tabela 6.4	Comparação da caracterização Físico-Química da geléia de acerola.....	95
Tabela 6.5	Valores da massa específica estimados na temperatura de $25^{\circ}C$	96
Tabela 6.6	Valores da massa específica (kgm^{-3}) calculadas através de equações propostas na literatura para a polpa de acerola ($6,6^{\circ}Brix$).....	97
Tabela 6.7	Valores da massa específica (kgm^{-3}) calculadas através de equações propostas na literatura para a geléia 3 ($68^{\circ}Brix$).....	98
Tabela 6.8	Valores do calor específico ($Jg^{-1}^{\circ}C^{-1}$) calculados através de equações propostas na literatura para a polpa de acerola ($6,6^{\circ}Brix$).....	99
Tabela 6.9	Valores do calor específico ($Jg^{-1}^{\circ}C^{-1}$) calculados através de equações propostas na literatura para a geléia 3 ($68^{\circ}Brix$).....	99
Tabela 6.10	Valores empíricos da difusividade térmica ($m^2s^{-1} \times 10^{-7}$) para a polpa de acerola ($6,6^{\circ}Brix$).....	100
Tabela 6.11	Valores empíricos da difusividade térmica ($m^2s^{-1} \times 10^{-7}$) para a geléia 3 ($68^{\circ}Brix$).....	101

Tabela 6.12	Valores experimentais da difusividade térmica nas temperaturas de 30 à 50°C.....	105
Tabela 6.13	Valores experimentais da difusividade térmica nas temperaturas de 60 à 80°C.....	106
Tabela 6.14	Valores empíricos da condutividade térmica ($\text{Wm}^{-1}\text{°C}^{-1}$) para a polpa de acerola (6,6°Brix).....	109
Tabela 6.15	Valores empíricos da condutividade térmica ($\text{Wm}^{-1}\text{°C}^{-1}$) para a geléia 3...	109

LISTA DE SÍMBOLOS

Nomenclatura

a_i	Difusividade da camada com o índice i , nas Equações 4.2 e 4.4
$[A]$	Matriz quadrada ($n \times n$) dos coeficientes, na Equação 4.1
$[A]^{-1}$	Matriz inversa de $[A]$, na Equação 4.2
B	Concentração de sólidos solúveis (°Brix)
c_i	Calor específico da camada i , nas Equações 4.2, 4.3 e 4.5
C_p	Calor específico ($\text{kJkg}^{-1}\text{°C}^{-1}$)
C_{pa}	Calor específico da amostra ($\text{kJkg}^{-1}\text{°C}^{-1}$), na Equação 1.2
C_{pc}	Calor específico do calorímetro ($\text{kJkg}^{-1}\text{°C}^{-1}$), na Equação 1.2
C_{pw}	Calor específico da água ($\text{kJkg}^{-1}\text{°C}^{-1}$), na Equação 1.2
d_i	Espessura da camada i , nas Equações 4.2 a 4.5
e_i	Condutividade térmica da camada i , nas Equações 4.2 a 4.5
g	Camada fina do corpo de prova, na Equação 2.2
L	Espessura da amostra (m)
h_c	Coefficiente global de transferência de calor, ($\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$),
h_{conv}	Coefficiente de transferência calor convectiva, ($\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$).
h_{rad}	Coefficiente de transferência de calor radiativa, ($\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$)
k	Condutividade térmica, ($\text{Wm}^{-1}\text{°C}^{-1}$)
k	Sobrescrito que indica o número de iteração, na equação 4.13
k_s	Condutividade térmica dos sólidos ($\text{Wm}^{-1}\text{°C}^{-1}$), na Tabela 1.3
k_w	Condutividade térmica da água, ($\text{Wm}^{-1}\text{°C}^{-1}$), na Tabela 1.3
k_1	Condutividade térmica do material 1, ($\text{Wm}^{-1}\text{°C}^{-1}$),
k_2	Condutividade térmica do material 2, ($\text{Wm}^{-1}\text{°C}^{-1}$),
k_3	Condutividade térmica do material 3, ($\text{Wm}^{-1}\text{°C}^{-1}$),
M_A	Massa da amostra (g), na equação 1.2
M_C	Massa do calorímetro (g), na equação 1.2

M_w	Massa da água (g), na equação 1.2
Q	Pulso de energia Flash
S	Teor de sólidos totais (%), na tabela 1.2
t	Tempo (s)
t_{end}	Ponto final do decaimento rápido, Equação 3.20
$t_{0.5}$	Tempo necessário para que a temperatura da superfície posterior do corpo de prova alcance a metade da temperatura máxima, na Equação 2.8
T	Temperatura (°C)
T_{abs}	Temperatura absoluta (K)
T_A	Temperatura inicial da amostra (°C), na equação 1.2
T_E	Temperatura de equilíbrio (°C), na equação 1.2
T_m	Temperatura máxima na superfície traseira da amostra, na Eq. 2.4
T_w	Temperatura inicial da água (°C), na equação 1.2
T_{∞}	Temperatura do ambiente externo, Eqs. 3.9 e 3.12
U	Matriz de ponderação $n \times n$, na Equação 4.3
$[U]$	Vetor solução, na Equação 4.1
W	Fluxo de calor perdido (Wm^{-2}), na Equação 2.1
W	Matriz de ponderação $n \times n$, na Equação 4.3
X_g	Conteúdo da geléia ou de polpa (adimensional), na tabela 1.4
X_s	Fração mássica de sólidos (adimensional), nas Tabelas 1.3 e 1.4
X_w	Fração mássica de água (adimensional), nas Tabelas 1.2 a 1.4
Y	Matriz dos valores médios, na Equação 4.3
$[Y]$	Vetor das constantes, na Equação 4.1

Símbolos Gregos

α	Difusividade térmica (m^2S^{-1})
α_s	Difusividade térmica dos sólidos (m^2S^{-1}), na tabela 1.4
α_w	Difusividade térmica da água (m^2S^{-1}), na tabela 1.4
α_1	Difusividade térmica da camada 1 (m^2S^{-1}),
α_2	Difusividade térmica da camada 2 (m^2S^{-1}),
α_3	Difusividade térmica da camada 3 (m^2S^{-1}),
β	Vetor dos p parâmetros desconhecidos, na Equação 4.3
β_k	Uma raiz positiva da Equação 4.5
$\overrightarrow{\Delta q_c}$	Divergente do fluxo de calor por condução (W.m^{-2})
$\overrightarrow{\Delta q_{conv}}$	Divergente do fluxo de calor por convecção (W.m^{-2})
$\overrightarrow{\Delta q_r}$	Divergente do fluxo de calor por radiação (W.m^{-2})
$\overrightarrow{\Delta q_t}$	Divergente do fluxo de calor total (W.m^{-2})
ε	Emissividade da amostra
η_i	Densidade da camada i, nas Equações 4.2 a 4.5
$\eta(\beta)$	Matriz dos valores calculados, na Equação 4.3
Θ	Variação da temperatura adimensional
$\lambda^{(k)}$	Parâmetro amortecedor, na Equação 4.13
$\mathcal{G}_i$	Tempo de execução da onda de temperatura na camada i, Eq. 4.2 a 4.5
ρ	Massa específica (kg.m^{-3})
ρ_w	Massa específica da água (kg.m^{-3})
ρ_1	Massa específica da camada 1 (kg.m^{-3})
ρ_2	Massa específica da camada 2 (kg.m^{-3})
ρ_3	Massa específica da camada 3 (kg.m^{-3})
σ	Constante de Stefan-Boltzmann
τ	Tempo adimensional, Equação 2.5

INTRODUÇÃO

O comportamento dos alimentos submetidos a processos térmicos é determinado pela sua composição, assim como, por suas propriedades termofísicas. As propriedades termofísicas de maior interesse são a massa específica, o calor específico, a condutividade e a difusividade térmica. O conhecimento dessas propriedades torna possível o projeto de equipamentos e a otimização de operações de processamento de alimentos, que envolvam transferência de calor, além de promover o uso eficiente de plantas industriais e equipamentos já existentes. Nos dias atuais, o setor industrial e assim como, de pesquisa e desenvolvimento tecnológico têm procurado avaliar estas propriedades, em especial as propriedades térmicas, de modo a se adequarem às especificações e requisitos de seus produtos.

O dimensionamento dos equipamentos utilizados no processamento de alimentos exige dados precisos das propriedades térmicas e de como essas propriedades se comportam durante o processo, em função da temperatura. Entretanto, uma das grandes limitações para o desempenho destas atividades citadas acima reside no fato da grande falta de informação que se tem das propriedades térmicas de produtos agrícolas e alimentícios.

Segundo VIANA (2010), informações sobre as propriedades termofísicas, como condutividade térmica, difusividade térmica e capacidade calorífica são importantes em sistemas industriais onde se aplicam processos de aquecimento, resfriamento e estocagem sob temperatura controlada. Nestes processos as características dos materiais entram como dados no dimensionamento de sistemas de aquecimento, resfriamento e manutenção da temperatura. Os dados característicos de cada material também permitem prever as relações tempo-temperatura necessárias para atingir a temperatura desejada no processo de transferência de calor.

É importante destacar que o aumento da demanda dos produtos alimentícios no País, traz como consequência a exigência de modernização, adequação tecnológica e maior qualidade para as indústrias. O cumprimento dessas exigências só acontecerá com maiores informações científicas sobre o processamento de alimentos, o que passa pelo conhecimento das propriedades físicas para os cálculos dos processos. Hoje, os inúmeros dados de tais propriedades, encontrados na literatura para produtos similares, não são

adequados, na maioria das vezes, para os produtos nacionais. Propriedades termofísicas de grande parte dos produtos brasileiros nem são encontrados na literatura.

A falta de conhecimento de algumas dessas características, e de como elas se comportam diante de variações de temperatura, podem levar a um processamento inadequado do produto acarretando prejuízos que poderiam ser facilmente evitados.

As propriedades termofísicas dos alimentos têm sido amplamente estudadas. Modelos de predição e novos métodos de determinação são propostos, revisões são realizadas e um grande número de produtos tem suas propriedades determinadas.

No mercado Brasileiro de frutas *in natura* o percentual de perdas é elevado. Segundo VILAS BOAS (2000), as perdas começam na colheita, passam pela embalagem, pelo transporte, pelo atacado, pelo varejo e chegam à casa do consumidor, alcançando altos índices de desperdício, acumulando grande quantidade de resíduos que podem comprometer o meio ambiente.

O processamento de frutas em polpas e geléias surge como alternativa à redução das perdas pós-colheitas. A produção de geléias é uma alternativa, para utilização de frutas que não atingem padrão mínimo de classificação, tamanho e peso. Além de ser um produto de boa aceitação e de alto valor agregado.

A geléia de fruta é utilizada em pães e bolachas ou empregada no recheio de bolo e artigos de confeitaria. No Brasil, as geléias apresentam grande importância comercial para a indústria de conservas de frutas. Nos países europeus, este produto assume um papel de destaque, tanto sob o aspecto de consumo quanto de qualidade (SOLER, 1991). O processamento industrial de frutas absorve grande parte da colheita, o que favorece o consumo destas durante o ano todo, além de reduzir o desperdício de alimentos (MÉLO *et al.*, 1999).

A acerola é conhecida como fonte natural de alto teor de vitamina C, apresentando-se como alternativa comercial altamente viável no mercado fruticultor, gerando uma superprodução que vem justificando estudos direcionados ao desenvolvimento de novos produtos a partir da matéria prima, que concentra na fruta *in natura* e na polpa, sua maior forma de consumo. Diante da constatação da escassez de dados das propriedades termofísicas da acerola, de seus produtos, do potencial de industrialização e de consumo dos produtos, é que o presente trabalho foi proposto, e também para contribuir com os trabalhos da área térmica do grupo de estudo do Laboratório de Energia Solar, tais como: SASSI *et al.* (2009) que apresentou uma proposta para desenvolvimento de um dispositivo experimental para determinação simultânea da difusividade térmica e da condutividade térmica, de líquidos e similares, a partir de uma experiência fundamentada na técnica do

fio quente. A solução do problema direto foi obtida através de Funções de Green; OLIVEIRA (2009) que utilizou o **método Flash** para a determinação da difusividade e condutividade térmicas de iogurtes comerciais e OLIVEIRA (2010) que desenvolveu um dispositivo experimental, usando células de Peltier como fonte fria e quente, para determinar a difusividade térmica de líquidos. O problema direto foi resolvido através do Método de Simulação de Rede (NSM), assim como também pela Técnica da Transformada Integral Generalizada. Em prosseguimento, aos estudos, essa proposta contempla o desenvolvimento de uma geléia de acerola, a caracterização físico-química e a determinação da condutividade térmica através da solução de um problema inverso de condução de calor. A evolução temporal da temperatura necessária para a solução do problema inverso é obtida através do Método Flash e para solução do problema de condução em multi-camadas foi usado o método desenvolvido por Juergen Hartmann (NETZSCH, 2008) em sua tese de mestrado e foi melhorado pela NETZSCH. Assim, essa proposta pretende contribuir com novas técnicas de caracterização termofísica dos alimentos através do uso do paradigma conhecido como Método Inverso. Por conseguinte, acrescentar a literatura uma base de referência, no que concerne a condutividade térmica, para géis alimentares.

Os seguintes objetivos foram estabelecidos para o estudo:

Objetivo Geral:

Estender a aplicação do método Flash para a caracterização térmica de géis alimentícios.

Objetivos Específicos:

- (i) Estudar os modos de obtenção das propriedades termofísicas de alimentos;
- (ii) Estudar o método Flash e sua aplicação a alimentos;
- (iii) Formular, processar e determinar os parâmetros físico-químicos da geléia de acerola;
- (iv) Realizar a análise térmica da geléia de acerola através do método Flash, propiciando assim, a qualificação dos produtos regionais com informações técnicas.

CAPÍTULO I

CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DE MATERIAIS

A metrologia térmica dos materiais tem dois interesses fundamentais: o primeiro, permitir uma melhor compreensão física dos materiais, e o segundo contribuir na elaboração de projetos de engenharia que envolva adição e remoção de energia térmica. Neste contexto, este capítulo tem como objetivo situar o problema a ser estudado, apresentando algumas técnicas e método de determinação das propriedades termofísicas de materiais.

1.1 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

A análise térmica tem sido empregada historicamente nas áreas de pesquisa e desenvolvimento, entretanto, recentemente tem sido utilizada também em aplicações práticas, tais como: controle de qualidade de produção, controle de processo e inspeção de materiais de todas as áreas.

A análise térmica engloba um conjunto de técnicas de investigação e controle de qualidade que possibilita a caracterização térmica dos materiais e a simulação em laboratórios de processos térmicos. Com o uso de equipamentos de análise térmica submetemos as amostras a determinadas condições de temperatura, de atmosfera e mecânicas, que nos fornecem uma vasta quantidade de informações. Estas técnicas aplicam-se principalmente em amostras poliméricas, orgânicas, cerâmicas, de vidro, metálicas e inorgânicas.

As técnicas mais largamente empregadas são:

- ❖ *Termogravimetria (TG)* → É a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada.
Os principais itens medidos nesta técnica incluem: evaporação, sublimação, decomposição, oxidação, redução e adsorção e dessorção de gás.
- ❖ *Análise Térmica Diferencial (DTA)* → É a técnica na qual a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura.
O uso principal da *DTA* é detectar a temperatura inicial dos processos térmicos e qualitativamente caracterizá-los como endotérmico e exotérmico, reversível ou irreversível, transição de primeira ordem ou de segunda ordem, etc. este tipo de informação, bem como sua dependência em relação a uma atmosfera específica, faz esse método particularmente valioso na determinação de diagramas de fase.
- ❖ *Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)* → foi desenvolvida com o intuito de evitar as dificuldades encontradas no *DTA* ou compensá-las, criando um equipamento capaz de quantificar a energia envolvida nas reações.
A técnica de *DSC* pode ser usada para investigar propriedades térmicas de uma variedade de materiais, sendo empregada para caracterizar materiais orgânicos, inorgânicos, biológicos, poliméricos, etc.
- ❖ *Análise Termo-mecânica (TMA)* → é uma técnica para avaliação das mudanças dimensionais de materiais em função da temperatura, tempo ou força.
Essa análise permite a determinação rápida de características intrínsecas do polímero constituinte da amostra, como por exemplo, a temperatura de transição vítrea (T_g), a temperatura de escoamento (T_m) e o coeficiente de expansão térmica linear.
- ❖ *Análise Dilatométrica (DIL)* → é a técnica na qual a mudança nas dimensões de uma amostra é medida em função da temperatura enquanto essa é submetida a uma programação controlada.

As principais aplicações da DIL são: coeficientes de expansão térmica, densidades, diagramas de fase, expansão térmica linear, expansão térmica volumétrica.

- ❖ *Análise Dinamo-Mecânica (DMA)* → é um método termo-analítico desenvolvido para a caracterização do comportamento mecânico de um material quando este é submetido a forças dinâmicas (frequência – carga oscilante) a um programa controlado de temperatura.

Propriedades visco-elásticas de líquidos, comportamento de endurecimento e amolecimento de polímeros, transições vítreas, transições de segunda ordem em geral e caracterização de ligações cruzadas em cadeias poliméricas podem ser caracterizadas por este método termo-analítico.

- ❖ *TPP – (Laser/Light Flash Analysis) (LFA)* → é uma das técnicas mais utilizadas para a caracterização da difusividade térmica para uma enorme gama de materiais, incluindo materiais líquidos e pastosos.

O detalhamento dessas técnicas de caracterização térmica citadas acima pode ser encontrado com facilidades na literatura.

1.2 PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DE MATERIAIS

A solução de problemas direto de transferência de calor e massa depende da disponibilidade de propriedades intrínsecas dos materiais envolvidos, em particular das propriedades termofísicas. A determinação de perfil de temperatura em domínio físico, perfil de velocidade de um fluido em movimento, estimativas de taxas de transferência de calor só podem ser realizadas a partir do conhecimento de valores de massa específica, difusividade térmica, calor específico e condutividade térmica da matéria.

Informações sobre as propriedades termofísicas são importantes em sistemas industriais onde se aplicam processos de aquecimento, resfriamento e estocagem sob temperatura controlada. Nestes processos as características dos materiais entram como dados no dimensionamento de sistemas de aquecimento, resfriamento e manutenção da temperatura. Os dados característicos de cada material também permitem prever as

relações tempo-temperatura necessária para atingir a temperatura desejada no processo de transferência de calor (VIANA,2010).

As propriedades termofísicas incluem duas categorias distintas: propriedades de **transporte** e propriedades **termodinâmicas**. As propriedades de transporte são mais difíceis de serem medidas que as propriedades termodinâmicas.

- Propriedades de transporte → condutividade térmica, viscosidade cinemática;
- Propriedades termodinâmicas → massa específica, calor específico.

A massa específica é uma propriedade termodinâmica e é dada pela relação entre a massa do produto e o seu volume. Esse parâmetro expressa a quantidade de matéria por unidade de volume e serve de parâmetro na caracterização de um produto.

Dados sobre essa propriedade são também necessários para projetar e avaliar equipamentos como evaporadores, bombas, filtros e misturadores e servem, ainda, como índice de qualidade do produto final (ALVARO e ROMERO, 1989).

O calor específico é entendido como a quantidade de calor necessária para alterar a temperatura de uma unidade de massa, sendo, portanto, fundamental para se determinar a quantidade de energia a ser adicionada ou removida nos processos de aquecimento e resfriamento.

A condutividade térmica é uma propriedade de transporte, depende principalmente da composição do produto e representa a capacidade para conduzir calor pelo processo de difusão (INCROPERA e DEWITT, 2003) e sua dependência com o conteúdo de água é uma das mais importantes propriedades de transporte requeridas para modelar processos em que massa e energia são trocados (PINHEIRO, 2004).

A difusividade térmica é definida como a relação entre a condutividade térmica e a capacidade térmica (Equação 1.1), em termos físicos, fornece uma medida de como a temperatura pode variar quando um material é submetido a uma situação de aquecimento ou resfriamento (LEWIS, 1993). Ela é ainda descrita como a razão entre a habilidade em transferir calor e a capacidade de armazenar calor. Portanto, esta propriedade é de fundamental importância para o projeto de equipamentos e para o cálculo do processamento térmico.

$$\alpha = \frac{\kappa}{\rho C_p} \quad (1.1)$$

1.2.1 Medição das Propriedades Termofísicas de Materiais

A determinação das propriedades termofísicas é muito importante para o desenvolvimento de instrumentação e planejamento de tratamento térmico. Segundo MOURA *et al.*, (2003) o dimensionamento dos equipamentos utilizados no processamento de alimentos, principalmente os pasteurizadores e outros que requerem bombeamento do produto, exigem dados precisos das propriedades térmicas dos produtos e de como essas propriedades se comportam durante o processo, em função da temperatura. Eles ressaltam também que a falta conhecimento de algumas dessas propriedades, e de como elas se comportam diante de variações de temperatura, pode levar a um processamento inadequado do produto, gerando prejuízos.

As propriedades térmicas são bem definidas para materiais não biológicos, mas são escassas as informações das mesmas para alimentos. Estas propriedades são de grande importância para se determinar, entre outras, a taxa de transferência de calor dentro do próprio alimento (SINGH e HELDMAN, 1998), possibilitando a otimização do processo uma vez que o correto dimensionamento das instalações, bem como as cargas energéticas, depende da natureza termofísica do produto a ser utilizado.

O método mais conhecido para se determinar a densidade ou massa específica de um material é o método picnométrico. Na determinação da densidade de um sólido ou de um líquido utilizando um picnômetro realiza-se três pesagens que tem por objetivos determinar a massa do sólido ou do líquido e a massa de igual volume de água. A densidade do sólido ou do líquido é a razão entre essas duas massas.

A densidade é obtida à temperatura ambiente, à qual a densidade da água não é igual a unidade. Portanto, é necessário corrigir esse valor, utilizando os valores de densidade da água encontrados em tabelas de densidade em função da temperatura.

KAZARIAN & HALL (1965) tem reconhecido a dificuldade de se medir o calor específico de materiais biológicos, devido ao conteúdo de umidade do material e ao calor de absorção. Devido a estas dificuldades, poucos valores dessa propriedade estão disponíveis na literatura. A maioria dos métodos que têm sido utilizados na literatura para determinar o calor específico de produtos agrícolas, baseiam-se no equilíbrio térmico

estabelecido entre um primeiro corpo, que se pretende determinar o calor específico, e um segundo corpo de calor específico conhecido. Dentre os métodos reportados na literatura o mais moderno é usualmente conhecido como DSC (Differential Scanning Calorimetry) ou calorímetro diferencial de varredura, porém o método mais utilizado para a determinação dessa propriedade é o método do calorímetro de mistura (KAZARIAN & HALL, 1965; HWANG & HOYAKAWA, 1979; VALENTAS et al., 1997 e MOHSENIN 1980).

Este método consiste em utilizar um recipiente isolado de capacidade calorífica conhecida, com um líquido inerte. O cálculo do calor específico é feito através de um balanço global de massa em um sistema isolado termicamente, (Equação 1.2)

Calor perdido pela amostra = calor ganho pela água + calor ganho pelo calorímetro.

$$C_{pa}M_A(T_A - T_E) = C_{pw}M_w(T_E - T_w) + C_{pc}M_c(T_E - T_w) \quad (1.2)$$

Onde:

C_{pa} é o calor específico da amostra ($\text{kJ.kg}^{-1}\text{°C}^{-1}$),

M_A é a massa da amostra(g),

T_A é a temperatura inicial da amostra (°C),

T_E é a temperatura de Equilíbrio (°C),

C_{pw} é o calor específico da água ($\text{kJ.kg}^{-1}\text{°C}^{-1}$),

M_w é a massa da água (g),

T_w é a temperatura inicial da água (°C),

C_{pc} é o calor específico do calorímetro ($\text{kJ.kg}^{-1}\text{°C}^{-1}$),

M_c é a massa do calorímetro (g).

Segundo CARBONERA *et al.*, (2003) a determinação experimental da difusividade térmica de alimentos tem sido realizada classicamente através de três métodos:

- A partir da determinação experimental dos valores de k , ρ e C_p para a amostra em questão, tendo em vista que: $\alpha = k/\rho C_p$;
- Através da utilização de uma fonte linear de calor com um termopar auxiliar para a determinação simultânea da condutividade e da difusividade térmicas;

- Através da utilização do histórico de temperatura de um ponto no interior de uma amostra durante um processo de aquecimento ou de resfriamento.

Existem duas categorias de medição da condutividade térmica e várias técnicas experimentais têm sido desenvolvidas para cada categoria:

- Métodos de estado estacionário, como o método da placa quente, o método do cilindro concêntrico e o método da esfera concêntrica;
- Métodos de estados transientes, como o método de Fitch, o método da fonte de calor linear e o método da sonda térmica.

Os primeiros são mais fáceis de serem realizados, entretanto, demandam relativamente grande quantidade de tempo para que seja atingido o regime estacionário para a realização da análise (MOURA, 2003). Em regime estacionário, duas medições de temperatura dentro da amostra são suficientes para determinar sua condutividade térmica através da lei de Fourier e do conhecimento do fluxo de calor gerado pela fonte de calor. Esta técnica apresenta duas dificuldades práticas básicas. A primeira é levar em consideração a resistência de contato entre a superfície da amostra e a superfície das armaduras. A segunda consiste na avaliação das perdas por convecção e/ou radiação, principalmente quando a diferença de temperatura entre o instrumento e o ambiente externo é elevada. Além disso, estes métodos restringem-se unicamente à medição da condutividade térmica do material (OLIVEIRA, 2010).

As metodologias baseadas no estado transiente, apesar de serem mais difíceis de serem realizadas, são mais adequadas para alimentos, pois as medições são realizadas em poucos minutos, evitando, assim, alterações na amostra em consequência de sua atividade microbiológica e ou química, já que estes materiais são de natureza biológica (FONTANA *et al.* 1999). Este método de medida baseia-se na aquisição de perfis de temperatura ao longo de um tempo predefinido (MOHSENIN, 1980). Além do tempo de análise requerido, ser muito menor do que no regime estacionário, o que favorece a utilização do método como de rotina, as metodologias para regimes transientes possuem também a vantagem de poderem ser utilizadas para determinar outras propriedades termofísicas, como a difusividade e capacidade térmica volumétrica (VAN GELDER, 1998).

1.2.2. Modelos Preditivos

As propriedades termofísicas são propriedades dependentes da composição química do material e da condição de processamento, principalmente umidade e temperatura. Entretanto, poucos dados sobre estas propriedades são registrados na literatura, sendo comum a utilização de várias correlações existentes para estimar tais propriedades (OLIVEIRA et al., 2001).

Métodos empíricos de determinação das principais propriedades térmicas de materiais têm sido empregados e um grande número de dados para produtos alimentícios foi determinado por meio de equações. Estas expressões apresentam sérios inconvenientes, já que existem variações na composição química, estrutura interna e outros fatores que podem afetar as propriedades térmicas dos produtos e que não são computados.

O conhecimento das propriedades termofísicas: densidade, calor específico, condutividade e difusividade térmica, é de grande importância, para o dimensionamento de equipamentos utilizados para o controle dos processos que envolvem transferência de calor. Devido à heterogeneidade da composição dos materiais biológicos, a modelagem e otimização dos processos, dependem de parâmetros como: teor de umidade, estrutura do produto e faixa de temperatura utilizada, que podem variar durante o processo. Os valores experimentais de propriedades termofísicas de frutas e hortaliças podem ser determinados por diversos métodos, variando os seguintes parâmetros: temperatura, concentração de sólidos solúveis e umidade. Uma grande quantidade desses dados encontra-se publicada na literatura nacional e internacional, porém ainda dispersos, não disponíveis em um banco de dados que agrupe os valores das propriedades por tipo de produto, método e faixa de temperatura utilizada, erro ou desvio padrão, equações, dentre outras informações. Para alguns produtos esses dados são inexistentes, impondo a necessidade de assumir, como referência, valores das propriedades de outros considerados semelhantes, mas que podem provocar erros consideráveis de dimensionamento de equipamentos e de processos (MATTOS, 2007).

A seguir serão apresentadas tabelas contendo algumas das diversas correlações existentes na literatura para estimar as principais propriedades termofísicas (massa específica, calor específico, condutividade térmica e difusividade térmica).

Tabela 1.1: Equações para predição da massa específica de produtos alimentícios

Referência	Equação	Produto
Alvarado e Romero, (1989)	$\rho = 1002 + 4,61 \cdot B - 0,460 \cdot T + 7,001 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 9,175 \cdot 10^{-5} \cdot T^3$	Polpa e suco de frutas
Constenla et al., (1989)	$\rho = \frac{\rho_w}{0,992417 - 3,7391 \cdot 10^{-3} \cdot B}$	Sucos clarificados de maçã
Renaud (1990)	$\rho = 1355,4 - 0,51840 \cdot T$	Produtos alimentares
Ramos e Ibarz, (1998)	$\rho = 1006,56 - 0,5155 \cdot T + 4,1951 \cdot B + 0,0135 \cdot B^2$	Suco de pêssago
Zuritz et al., (2005)	$\rho = 1,0462 \times 10^3 + 1,9630 \times 10^{-1} T_{abs} + 3,8568 B + 1,1973$	Suco clarificado de uva

Onde:

ρ – massa específica (kg/m³);

ρ_w – massa específica da água (kg/m³);

T – temperatura (°C), e

B – Concentração (°Brix).

Tabela 1.2: Equações para predição do calor específico de produtos alimentícios

Referência	Equação	Produto
Lamb, (1976)	$C_p = 1,465 + 2,721 \cdot X_w$	Produtos alimentícios
Siebel, (1982)	$C_p = 0,837 + 3,349 \cdot X_w$	Produtos alimentícios
Manohar et al., (1991)	$C_p = 4,18 + (6,839 \cdot 10^{-5} \cdot T - 0,0503)S$	Suco de tamarindo
Watson citado por Peacock, (1995)	$C_p = 4,1253 - 0,024804 \cdot B + 6,7 \cdot 10^{-5} T \cdot B + 1,8691 \cdot 10^{-3} T - 9,271 \cdot 10^{-6} T^2$	Sucos e xaropes

Onde:

C_p – calor específico (kJ/kg°C);

X_w – fração mássica da água (adimensional);

T – temperatura (K),

S – sólidos solúveis (%) e

B – Concentração (°Brix).

Tabela 1.3: Equações para predição da condutividade térmica de produtos alimentícios

Referência	Equação	Produto
Riedel, (1969)	$\kappa = (326,58 + 1,0412 \cdot T - 0,0033 \cdot T^2) \cdot (0,46 + 0,54X_w) \cdot 1,73 \cdot 10^{-3}$	Suco de frutas, leite e solução de açúcar
Choi e Okos, (1983)	$\kappa = \kappa_w X_w + \kappa_s X_s$ $\kappa_w = 0,5747 + 0,001723T - 0,000006722T^2$ $\kappa_s = 0,5998 + 0,001593T + 0,00000163T^2$	Suco de tomate
Constenla et al., (1989)	$\kappa = 0,27928 - 3,5722 \cdot 10^{-3} B + 1,1357 \cdot 10^{-3} T$	Suco clarificado de maçã
Renaud, (1990)	$0,303 + 1,20 \times 10^{-3} \cdot T - 2,72 \times 10^{-6} \cdot T^2$	Produtos alimentícios

Onde:

k – condutividade térmica (W/m°C);

κ_w – condutividade térmica da água (W/m°C);

κ_s – condutividade térmica dos sólidos (W/m°C);

X_w – fração mássica da água (adimensional);

X_s – fração mássica dos sólidos (adimensional);

B – Concentração (°Brix);

T – temperatura (°C).

Tabela 1.4: Equações para predição da difusividade térmica de produtos alimentícios

Referência	Equação	Produto
Riedel, (1969)	$\alpha = 0,088 \cdot 10^{-6} + (\alpha_w - 0,088 \cdot 10^{-6}) \cdot X_w$	Alimentos em geral
Martens, (1982)	$\alpha = (0,057363X_w + 0,000288T)10^{-6}$ T em K	Alimentos em geral
Choi e Okos, (1983)	$\alpha = \alpha_w X_w + \alpha_s X_s$ $\alpha_w = (0,1363 + 0,0004875T - 0,000001632T^2) \cdot 10^{-6}$ $\alpha_s = (0,009508 + 0,000234T + 0,000001761T^2) \cdot 10^{-6}$	Suco de tomate
Renaud, (1990)	$\alpha = (1,42 - 0,206X_g + 1,05 \times 10^{-3}T) \cdot 10^{-7}$	Produtos alimentares
Telis-Romero, (1998)	$\alpha = 7,9683 \cdot 10^{-8} + 5,9839 \cdot 10^{-8} \cdot X_w + 0,02510 \cdot 10^{-8}T$	Suco de laranja

Onde:

α – difusividade térmica (m²/s);

α_w – difusividade térmica da água (m²/s);

α_s – difusividade térmica dos sólidos (m²/s);

X_w – fração mássica da água (adimensional);

X_s – fração mássica dos sólidos (adimensional);

X_g – conteúdo de geléia ou de polpa (adimensional);

T – temperatura (°C).

Essas correlações são usadas por muitos autores para a predição das propriedades termofísicas de produtos alimentícios, tais como: polpa de graviola (JARAMILLO-FLORES e HERNANDEZ-SANCHES, 2000), polpa de açaí (PEREIRA et al., 2002), polpa de umbu (LIMA et al., 2003), polpa de cupuaçu (ARAÚJO et al., 2004) e manga espada (JÚNIOR et al, 2007a,b).

CAPÍTULO II

METÓDO FLASH

Este capítulo descreve um método de pulso utilizado para medir a difusividade térmica dos materiais, denominado Método FLASH. É apresentado os elementos construtivos de um equipamento para realização de uma experiência cujo objetivo principal é registrar a elevação da temperatura da face oposta a perturbação térmica, assim como, os modelos matemáticos que representam o balanço de energia e fornecem a elevação da temperatura teórica de um corpo de prova durante uma experiência de estimativa da difusividade térmica através do Método Flash.

2.1 - PRINCÍPIOS DO MÉTODO FLASH

PARKER (1961) e colaboradores publicaram um trabalho pioneiro no desenvolvimento de métodos para identificação da difusividade térmica de materiais sólidos. Esse método consiste em submeter uma amostra cilíndrica, de pequenas dimensões, de um material a um pulso de energia de alta intensidade e curta duração. A energia do pulso é absorvida em uma face da amostra e o aumento de temperatura é medida na face oposta, conforme ilustrado na Fig. 2.1.

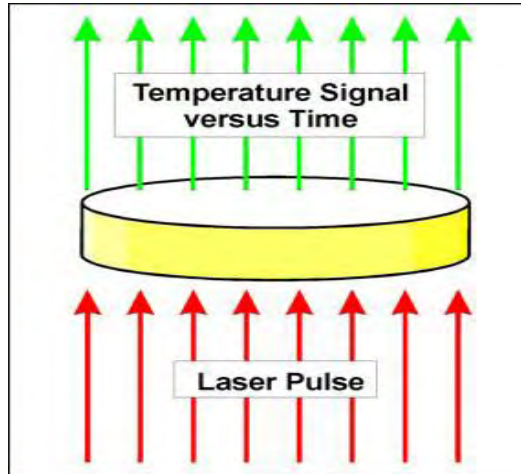


Figura 2.1: Esquema de aquecimento da parte anterior da amostra e registro do sinal que representa a elevação da temperatura na face posterior.

O valor da difusividade térmica foi calculado por PARKER *et al.* (1961) em função da espessura da amostra (L) e do tempo necessário para a face oposta alcançar 50% do valor máximo da temperatura ($t_{0,5}$). Esse aumento de temperatura deve ser pequeno, para que a hipótese de propriedades constantes seja válida. O calor específico também pode ser calculado como uma extensão desse método, embora ele não tenha sido desenvolvido especificamente com esta finalidade. Para se determinar a difusividade térmica em uma faixa de temperatura, deve-se realizar o teste em cada temperatura correspondente. As principais vantagens desse método são:

- Geometria simples e pequenas dimensões do corpo de prova;
- Rapidez das medidas;
- Larga faixa de difusividade térmica (10^{-7} a 10^{-3} m²/s);
- Grande faixa de temperatura (75 a 2800 K);

Devido a sua versatilidade e precisão, o Método Flash se tornou um padrão ASTM (ASTM 1461-01, 2001). Os elementos construtivos básicos de um equipamento para medir a difusividade térmica baseado nesse método são:

- Fonte de energia;
- Suporte da amostra;

- Forno ou outro elemento aquecedor;
- Detector de temperatura;
- Sistema de aquisição de dados.

A fonte de energia pode ser um laser, uma lâmpada de flash, uma lâmpada de Xenônio ou qualquer mecanismo capaz de gerar um pulso de curta duração com grande densidade de energia. A duração do pulso de energia deve ocorrer em tempo menor que 2% do tempo necessário para a face oposta atingir 50% de sua temperatura máxima. O pulso deve incidir uniformemente na superfície da amostra (ASTM 1461-01, 2001). Os lasers mais usados são o rubi, Nd: Vidro, e Nd: YAG (próximo do infravermelho). A lâmpada de Xenônio é uma alternativa de baixo custo e pequena manutenção em relação ao laser. Um forno é necessário para testes realizados acima da temperatura ambiente, onde deve haver uma janela transparente ao pulso de energia. Na parte superior do forno deve existir outra janela, se for utilizado um detector óptico de temperatura. Em tais casos, o detector óptico deve ser protegido da exposição direta do pulso de energia com o uso de filtros. O forno pode ser horizontal ou vertical. O suporte da amostra deverá ser construído de forma a minimizar trocas térmicas com o corpo de prova. O suporte da amostra pode alojar uma ou mais amostras de uma vez, sendo a última opção melhor, pois gera uma grande economia de tempo entre um teste e outro. (ASTM 1461-01, 2001).

O detector de temperatura pode ser um termopar, detector de infravermelho, pirômetro óptico ou qualquer outro componente capaz de prover uma saída elétrica linear, proporcional a um pequeno aumento de temperatura, assim como deverá ser capaz de detectar uma mudança de 0.05 K sobre a temperatura inicial da amostra. O detector e o amplificador de sinal devem ter um tempo de resposta menor que 2% do valor de $t_{0.5}$ (i.e., $t_{resposta} < 0.02 t_{0.5}$) (ASTM E-1461-01, 2001). Atualmente, o método Flash não usa mais termopar para a medida de temperatura por causa de sua resposta lenta, seu caráter intrusivo e efeito de aleta. Detectores de infravermelho se tornaram seguros e com exatidão suficientes para as pequenas variações de temperatura e a curta duração do Método Flash. Um diagrama esquemático dos componentes do equipamento FLASH pode ser visto na Figura 2.2, a seguir:

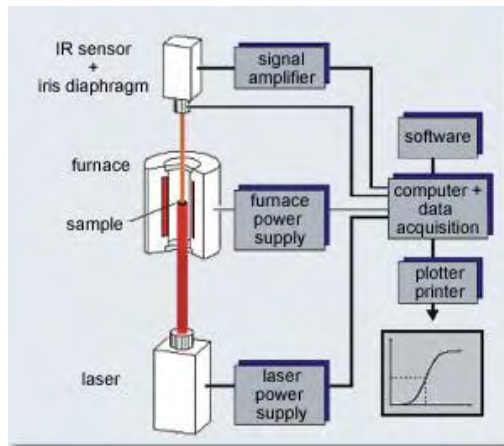


Figura 2.2 – Diagrama de obtenção do resultado através do Método Flash

O Método Flash é um método primário para a identificação da difusividade térmica de materiais homogêneos e de uma única camada, por isso, não requer calibração. Porém, a execução do teste está sujeita a erros sistemáticos e randômicos. Dessa maneira, é importante verificar o desempenho do aparato para estabelecer a influência destes erros nas medidas. Isto pode ser feito testando uma ou várias amostras de materiais com difusividade térmica conhecida. Apesar de não haver nenhum Material Padrão (*Standard Reference Material* - *SRM*) disponível para a difusividade térmica, uma grande quantidade de dados está disponível na literatura para vários materiais de referência. Entre eles podemos citar o Grafite POCO, Pyrex, Alumina, Pyroceram entre outros (ASTM E-1461-01, 2001).

O Método Flash também pode ser usado para a determinação do calor específico, comparando-se a curva do aumento de temperatura do material testado com a de um material de referência (PARKER *et al.*, 1961). Entretanto, deve-se tomar cuidado ao realizar o cálculo do calor específico, pois como o método depende de um material de referência, nem sempre se consegue garantir rigorosamente a mesma condição de pulso para as duas experiências (no material analisado e no material de referência) (ASTM E - 1461-01, 2001). No teste de difusividade térmica, a quantidade de energia absorvida pela amostra só é necessária para gerar um sinal suficiente para o aumento da temperatura da face oposta à qual o pulso de energia incidiu (PARKER *et al.*, 1961). Entretanto, a energia absorvida deve ser conhecida, controlável e com repetibilidade para a identificação do calor específico. Neste caso, o aumento da temperatura do material de referência é usado

para se determinar (ou calibrar) a energia absorvida. Existem várias condições que devem ser satisfeitas para este processo ser válido (ASTM E-1461-01, 2001), como:

- A fonte de energia deve ser capaz de reproduzir o pulso com as mesmas condições, tanto para o corpo de prova como para o material de referência;
- O detector deve manter sua sensibilidade durante o teste realizado no material de referência e no corpo de prova;
- O material de referência deve ter tamanho semelhante ao corpo de prova;
- O corpo de prova e o material de referência devem ser cobertos com uma camada de grafite uniforme e fina, para assegurar que a emissividade das duas seja a mesma;
- O material de referência e o corpo de prova devem ser homogêneos, isotrópicos e com uma única camada;
- A amostra de referência e o corpo de prova devem ser testados na mesma temperatura e no mesmo ambiente. Preferivelmente, o teste deve ser feito com o material de referência e o corpo de prova lado a lado, e com um pequeno intervalo de tempo entre eles;
- A verificação do processo poderá ser feita usando a amostra de referência como desconhecida e a desconhecida como referência;
- O mesmo teste deve ser executado com três espessuras diferentes, para se obter uma medida com pequena incerteza.

Após a determinação da difusividade térmica e do calor específico, a condutividade térmica pode ser calculada a partir da definição da difusividade térmica. Para isso, é necessário medir a massa e volume corpo de prova (ASTM E-1461-01, 2001).

Para obter a difusividade térmica a partir do tempo necessário para a temperatura da superfície posterior alcançar 50% de seu valor de máximo, PARKER *et al.* (1961) usaram um modelo de condução de calor unidimensional, desprezando perdas de calor e assumindo que a energia é absorvida instantaneamente em uma pequena profundidade do corpo de prova. Para que a formulação matemática se aproximasse das condições físicas reais do experimento, onde as perdas não podem ser desprezadas e com uma duração de pulso finita, outros autores propuseram modelos matemáticos mais complexos para o problema de condução de calor no corpo de prova. (COWAN, 1961 e 1963; CAPE e LEHMAN, 1963; e CLARK e TAYLOR, 1975) e para transferência acoplada condução-

radiação no corpo de prova foram propostos para materiais semitransparentes (SILVA 1997, MEHLING *et al.*, 1998; LAZARD *et al.*, 2004; REMY e DEGIOVANNI, 2005).

2.2 MODELOS MATEMÁTICOS

Os modelos matemáticos são fundamentais para a precisão da estimação da difusividade térmica através do método Flash. De fato, a equação da energia e as condições iniciais e de contornos devem ser fisicamente realista no que concerne as condições experimentais. Neste contexto, o perfil de temperatura da face oposta à perturbação deve ser fisicamente consistente com a montagem experimental por que será usado no ajuste das curvas experimental e teórica. A seguir, são descritos alguns modelos que contemplam modificações na proposta original de PARKER. Esses modelos têm como objetivo principal fazer com que a temperatura transiente teórica represente a situação física de uma experiência Flash.

2.2.1 O Modelo de Parker *et. al.* (1961)

PARKER *et. al.* (1961) desenvolveram o primeiro modelo matemático para identificação da difusividade térmica com o Método de Flash. Considerando-se a distribuição inicial de temperatura no sólido de espessura L como $T(x,0)$, a distribuição de temperatura em qualquer instante de tempo pode ser descrita como:

$$T(x,t) = \frac{1}{L} \int_0^L T(x,0) dx + \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 \alpha t}{L^2}\right) \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \int_0^L T(x,0) \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx \quad (2.1)$$

onde α é a difusividade térmica. Os autores consideraram que um pulso de energia Q é instantaneamente e uniformemente absorvido (largura do pulso nula) em uma camada fina (g) do corpo de prova em $x=0$, e que as propriedades termofísicas eram constantes com o pequeno aumento de temperatura. Além disso, também assumiram que a condução de calor no corpo de prova era unidimensional, e que as perdas de calor poderiam ser desprezadas. Sob estas condições, a distribuição inicial de temperatura pode ser dada por:

$$T(x, 0) = \begin{cases} \frac{Q}{\rho C_p g}, & 0 < x < g \\ 0, & g < x < L \end{cases} \quad (2.2)$$

Com esta condição inicial, a temperatura na face posterior ($x = L$) do sólido para qualquer instante de tempo pode ser descrita como segue:

$$T(L, t) = \frac{Q}{\rho C_p L} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-n^2 \pi^2 \frac{\alpha t}{L^2}\right) \right] \quad (2.3)$$

A Eq. (2.3) pode ser escrita na forma adimensional, usando-se os seguintes parâmetros:

$$\Theta = T(L, t) / T_m \quad (2.4)$$

$$\tau = \alpha t / L^2 \quad (2.5)$$

onde T_m é a temperatura máxima na superfície traseira $[T_m = T(L, t \rightarrow (\infty))]$. Substituindo Eqs. (2.4) e (2.5) na Eq.(2.3), obtemos:

$$\Theta(\tau) = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \pi^2 \tau) \quad (2.6)$$

A Fig. 2.3 mostra a variação da temperatura adimensional Θ como uma função de τ , a partir da Eq.(2.6). De acordo com Parker *et al.* (1961), a difusividade térmica pode ser determinada pela Eq.(2.6) e Fig. 2.3, no ponto onde a temperatura adimensional Θ é igual a 0.5. Neste ponto, o tempo adimensional τ é igual a 0.1388, e a partir da Eq.(2.7), obtemos a Eq. 2.8:

$$\alpha = \frac{k}{\rho c p} \quad (2.7)$$

$$\alpha = 0.1388 L^2 / t_{0.5} \quad (2.8)$$

onde $t_{0.5}$ é o tempo necessário para que a temperatura da superfície posterior do corpo de prova alcance a metade da temperatura máxima. Então, a difusividade térmica α pode ser determinada diretamente pela Eq.(2.8), medindo-se o tempo onde a temperatura adimensional Θ é igual a 0.5 ($t_{0.5}$). É importante observar que não é necessário conhecer a quantidade de energia absorvida no corpo de prova para se determinar a difusividade térmica com este modelo, que só depende da forma da curva temperatura *versus* tempo (Fig. 2.3) e da espessura do corpo de prova.

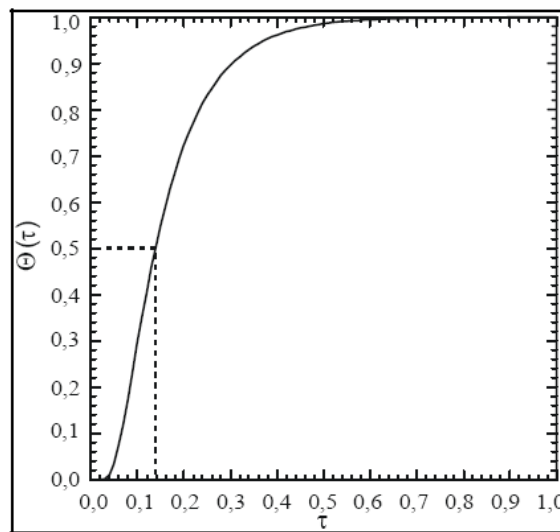


Figura 2.3 - Medida da difusividade térmica, de acordo com PARKER *et al.* (1961).

PARKER *et al.* (1961) compararam os dados obtidos da Eq.(2.8) com outros valores disponíveis na época, obtendo uma boa concordância e desvios na ordem de $\pm 5\%$. Entretanto este modelo é limitado, pois despreza as perdas de calor, e o pulso de energia é considerado instantâneo. Os efeitos da duração finita do pulso são mais evidentes durante testes em amostras finas de materiais com difusividade térmica alta. Esse efeito retarda o tempo de aumento da temperatura da face posterior.

Os efeitos de perda de calor são mais significativos em amostras espessas em temperaturas altas. Esse efeito faz com que a amostra não atinja sua temperatura máxima, e faz com que após atingir seu máximo ocorra um resfriamento devido às perdas convectivas nas faces.

2.2.2 O Modelo de Cowan (1961 e 1963)

O primeiro artigo que levou em conta as perdas de calor no Método Flash foi publicado antes do trabalho de PARKER *et al.* (1961). Em julho de 1961, COWAN (1961) publicou um artigo propondo um novo método (o qual não denominou Método Flash) para a identificação da difusividade térmica. O método de COWAN (1961) era idêntico ao Método Flash proposto por PARKER *et al.* (1961). Entretanto, o artigo de COWAN (1961) foi submetido para publicação no dia 03 de janeiro de 1961, enquanto PARKER *et al.* (1961) submeteram o artigo para publicação no dia 29 de setembro de 1960. Enquanto o foco de COWAN (1961) estava no modelo matemático e nos aspectos teóricos para a identificação da difusividade térmica usando medidas de amplitude e/ou fase da variação de temperatura da superfície, o foco de PARKER *et al.* (1961) estava na implementação prática do Método Flash com um modelo matemático simples, que era apropriado para as suas condições experimentais.

O modelo de COWAN (1961) é unidimensional, considerando absorção instantânea do pulso energia na superfície de amostra. As perdas em ambas as superfícies da amostra são dependentes da temperatura, como uma condição de contorno radiativa linearizada. COWAN (1961) considerou o feixe de energia como uma onda quadrada ou como onda senoidal.

Em 1963, COWAN (1963) usou o modelo matemático de 1961 para apontar os efeitos de perda de calor no resultado do teste. Quando existe perda de calor na superfície do corpo de prova, a curva temperatura *versus* tempo alcança seu máximo em uma temperatura mais baixa, quando comparada com o caso adiabático. Após o máximo, a temperatura cai devido ao efeito da perda de calor, como ilustrado na Fig. (2.4)

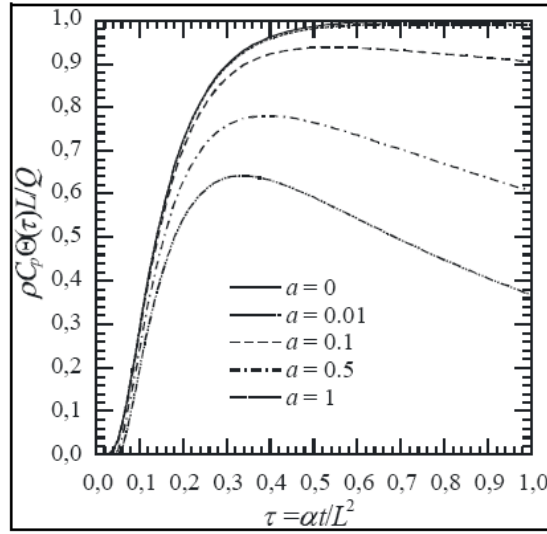


Figura 2.4 - Efeito da perda de calor na face posterior, de acordo com COWAN (1961 e 1963)

A expressão para a temperatura de superfície traseira derivada por COWAN (1963) é:

$$\Theta(\tau) = \frac{Q}{\rho C_p L} \left[\exp(-a\tau) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \pi^2 \tau) \right] \quad (2.9)$$

onde τ está definido pela Eq.(2.5) e $\Theta(t) = T(L, t) - T_0$. O parâmetro adimensional a no primeiro termo à direita da Eq.(2.9) depende das perdas de calor, e é determinado por:

$$a = L \left[\frac{1}{k} \left(\frac{dW}{dT} \right)_{x=0} + \frac{1}{k} \left(\frac{dW}{dT} \right)_{x=L} \right] \quad (2.10)$$

onde W é o fluxo de calor perdido (W/m^2) na superfície em $x=0$ e $x=L$, e k é a condutividade térmica. Se não há nenhuma perda de calor nas superfícies, $a = 0$ e Eq.(2.10) reduz a Eq.(2.8) do modelo de PARKER *et al* (1961).

O modelo de COWAN (1961 e 1963) requer o conhecimento do valor de a , pelo menos aproximadamente, para uma máxima exatidão. No caso de perdas somente por radiação, uma estimativa aproximada da emissividade ε da amostra, pode fornecer a com exatidão suficiente:

$$a \approx 2.3 \times 10^5 \left\{ \left[1 + (T_L / T_0)^3 \right] (T / 1000)^3 (\epsilon L / k) \right\} \quad (2.11)$$

Como a Eq.(2.9) correlaciona θ e τ como uma função de a , uma aproximação alternativa para a difusividade térmica é medir experimentalmente as relações:

$$\Theta(5t_{0.5}) / \Theta(t_{0.5}) \quad \text{ou} \quad \Theta(10t_{0.5}) / \Theta(t_{0.5}) \quad (2.12)$$

e então achar o valor de τ para uma determinada estimativa de perda de calor. Quando não há perda de calor no corpo de prova ($a = 0$), a temperatura da superfície traseira permanece constante depois de alcançar seu máximo e a relação $\theta(5t_{0.5}) / \theta(t_{0.5})$ ou $[\theta(10t_{0.5}) / \theta(t_{0.5})]$ se torna 2. O tempo adimensional τ na Eq.(2.10) então se torna 0.1388 como na análise de PARKER *et al.* (1961).

Correções usando a parte do resfriamento da curva são difíceis sob o ponto de vista experimental, principalmente pelo fato de ser comum o feixe de laser não ser uniforme. Os efeitos do aquecimento não uniforme são maiores após a temperatura atingir seu ponto máximo, quando a condução dentro da amostra se torna tridimensional. As perdas pelo suporte da amostra também são mais significantes em tempos maiores que aqueles correspondendo à temperatura máxima.

2.2.3 O Modelo de Cape e Lehman (1963)

Em 1963 CAPE e LEHMAN (1963) apresentaram um modelo bidimensional para o método Flash, assumindo que a amostra tem uma forma cilíndrica com raio r_0 , e espessura L . A condução de calor na amostra foi considerada axi-simétrica. A energia absorvida pela amostra, inicialmente à temperatura T_0 , foi considerada como um termo fonte na equação de energia. O termo-fonte é uma função das coordenadas radiais e longitudinais e da variável de tempo. As perdas pelas superfícies da amostra foram levadas em conta como um termo de radiação linearizada.

O modelo de CAPE e LEHMAN (1963) é dado por:

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\partial \delta(r, x, t)}{\partial t} = \frac{\partial^2 \delta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \delta}{\partial r} + \frac{\partial^2 \delta}{\partial x^2} + \frac{q(r, x, t)}{k} \quad 0 < x < L, \quad 0 < r < r_0, \quad t > 0 \quad (2.13)$$

$$-\frac{\partial \delta}{\partial x} + v_x \delta = 0, \quad x = 0 \quad 0 < r < r_0, \quad t > 0 \quad (2.14)$$

$$\frac{\partial \delta}{\partial x} + v_x \delta = 0, \quad x = L, \quad 0 < r < r_0, \quad t > 0 \quad (2.15)$$

$$\frac{\partial \delta}{\partial x} + v_r \delta = 0 \quad r = r_0, \quad 0 < x < L, \quad t > 0 \quad (2.16)$$

$$\delta = 0, \quad t = 0, \quad 0 < x < L, \quad 0 < r < r_0 \quad (2.17)$$

onde:

$$\delta(r, x, t) = T(r, x, t) - T_0 \quad (2.18)$$

$$v_{x,r} = \frac{4\sigma \varepsilon T_0^3}{k} \quad (2.19)$$

onde, na Eq. (2.19), σ é a constante de Stefan-Boltzmann e ε é a emissividade da superfície.

CAPE e LEHMAN (1963) resolveram as Equações (2.13) à (2.17) analiticamente (OZISIK, 1993), assumindo que o fluxo de energia era uniforme na superfície e que era completamente absorvido em $x = 0$. Eles apresentaram resultados obtidos com a solução analítica para níveis diferentes de perda de calor e para pulsos na forma de uma função degrau e de uma variação triangular.

2.2.4 O Modelo de Clark e Taylor (1975)

Em 1975, CLARK e TAYLOR (1975) propuseram um procedimento de correção para a identificação da difusividade térmica, baseado no modelo matemático de CAPE e LEHMAN (1975). Porém, ao invés de analisar a parte do resfriamento da curva, como COWAN (1961 e 1963), o procedimento de CLARK e TAYLOR (1975) estava baseado na

análise da parte de aquecimento da curva (*i.e.*, antes da temperatura da superfície oposta alcançar seu máximo). CLARK e TAYLOR (1975) determinaram cinco pontos na escala de tempo que correspondem a cinco temperaturas adimensionais diferentes θ , medidos na curva de aumento de temperatura. Esses tempos são $t_{0.2}$, $t_{0.3}$, $t_{0.4}$, $t_{0.7}$ e $t_{0.8}$. Eles desenvolveram uma relação teórica entre o tempo adimensional τ e as seguintes relações de tempo:

$$\Theta(t_{0.7})/\Theta(t_{0.3}), \Theta(t_{0.8})/\Theta(t_{0.4}), \text{ e } \Theta(t_{0.8})/\Theta(t_{0.2}) \quad (2.20)$$

Os resultados destas relações são muito próximos, e então é calculada a média para computar um valor com maior exatidão da difusividade térmica.

2.2.5 O Modelo de Silva (1997)

SILVA (1998) apresentou um modelo matemático para a transferência de calor combinada (condução-radiação) com aplicação do método flash para materiais semitransparentes usando método inverso. O método utiliza o conceito de coeficiente de sensibilidade aos parâmetros para determinar a difusividade térmica através do método de Levenberg-Marquardt. As equações em diferenças finitas foram obtidas pela aproximação volume de controle e o campo de temperatura obtido pelo método de Newton. A parte de radiação foi resolvida pelo método das ordenadas discretas.

As experiências foram conduzidas com vidro a base de sílica (SUPRASIL) e em equipamento flash desenvolvido no CETHIL. A equação da energia que governa o acoplamento da condução-radiação e suas respectivas condições de contornos e iniciais são apresentadas abaixo:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - \frac{1}{\lambda} \nabla \cdot \mathbf{q}^r = \frac{\rho c_p}{\lambda} \frac{\partial T}{\partial t} \quad 0 < r < R, 0 < z < e, t > 0 \quad (2.21)$$

onde $\nabla \cdot \mathbf{q}^r$, é o divergente do fluxo de calor radiativa.

Da forma mais geral as condições de limite podem ser obtidas a partir de um balanço energético sobre as superfícies:

$$(1 - \rho_i) q_z^r + H_r T_a + H T_\infty = -\lambda \frac{\partial T}{\partial z} + H T + H_r T + \varepsilon_i n^2 \bar{\sigma} T^4 \quad (2.22)$$

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial z} = H_1 (T - T_e) + q_{\text{net}1}^r \quad z = e, t > 0 \quad (2.23)$$

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial z} = H_2 (T - T_e) + q_{\text{net}2}^r \quad z = 0, t > 0 \quad (2.24)$$

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial r} = H_3 (T - T_e) + q_{\text{net}3}^r \quad r = R, t > 0 \quad (2.25)$$

E a condição inicial:

$$T_i - T_e = \frac{q_{\text{flash}}}{\rho c_p \varepsilon}; \quad 0 < z < \varepsilon, t=0 \quad (2.26)$$

$$T_i = T_e; \quad \varepsilon < z < e, t=0 \quad (2.27)$$

Nas Figuras 2.5 e 2.6, podemos observar o termograma teórico obtido para o caso unidimensional e a comparação dos termogramas teórico e experimental, obtido pelo trabalho de SILVA (1997).

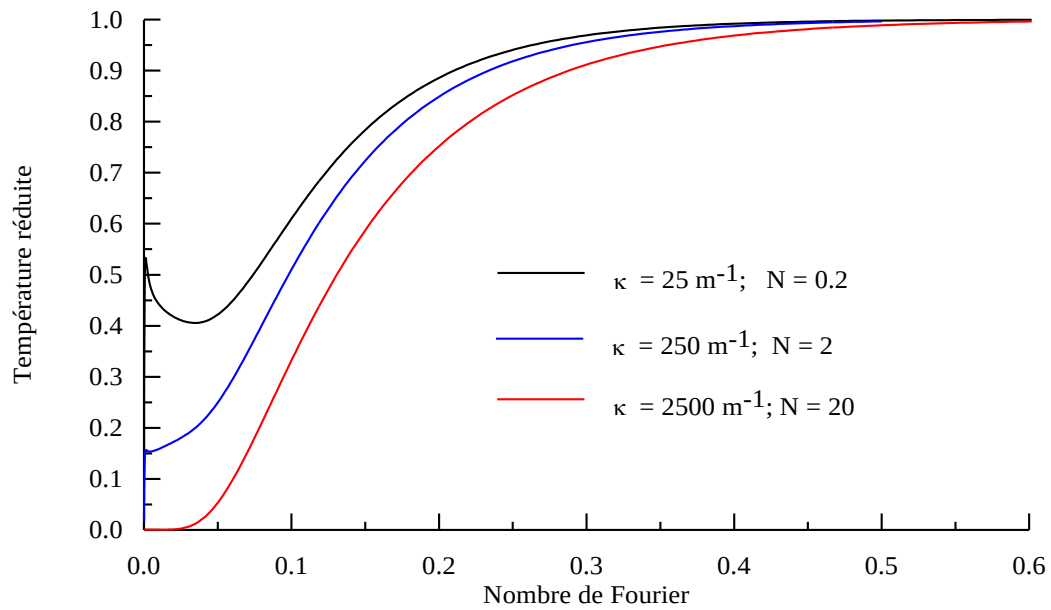


Figura 2.5 - Termograma teórico da face oposta, caso unidimensional

FONTE: Silva, 1997

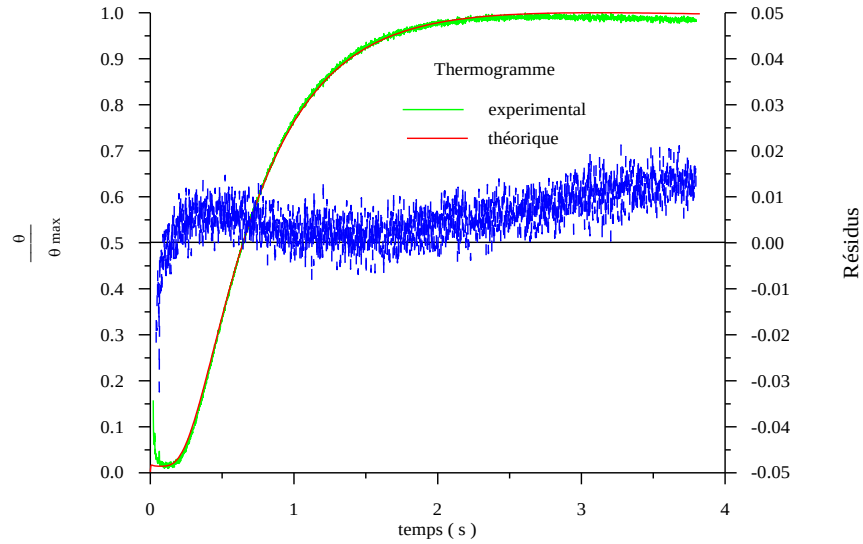


Figura 2.6 – Comparação entre o termograma experimental e o termograma teórico recalculado com valores de λ e c_p . ($T_e = 298$ K)

FONTE: Silva, 1997

2.2.6 O Modelo de Mehling *et al.* (1998)

MEHLING *et al.* (1998) apresentaram um modelo matemático para materiais semi-transparentes, não absorventes (não participativos) e não espalhantes.

A determinação da difusividade térmica com o Método de Flash geralmente requer uma camada de grafite para absorver o pulso de energia e para aumentar a emissão na faixa infravermelha (para a leitura da variação de temperatura da superfície posterior feita com um detector de infravermelho). Para materiais semitransparentes e finos, o uso de uma camada reflexiva abaixo da camada de grafite permite o uso de métodos convencionais para a identificação da difusividade térmica, como os descritos acima (MEHLING *et al.*, 1998). Porém, essa camada reflexiva normalmente é obtida por depósito de vapor de ouro, que é um processo caro e demorado (MEHLING *et al.*, 1998). Para evitar o uso da cobertura de ouro, a transferência de calor por radiação na amostra precisa ser levada em conta no modelo matemático usado no método Flash.

MEHLING *et al.* (1998) desenvolveram um modelo onde a radiação é levada em conta em um meio não-participativo. Nesse modelo, além de condução de calor na amostra, uma transferência radiativa entre as superfícies dianteira e traseira é levada em conta em uma formulação unidimensional. Como o meio é considerado não participativo, a transferência de calor por radiação só depende da temperatura nas fronteiras. O modelo proposto por MEHLING *et al.* (1998) é dado por:

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\partial \delta(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial^2 \delta}{\partial x^2} \quad \text{em } 0 < x < L, t > 0 \quad (2.28)$$

$$-\frac{\partial \delta}{\partial x} + v\delta(0,t) + v\eta[\delta(0,t) - \delta(L,t)] = 0 \quad \text{em } x = 0, t > 0 \quad (2.29)$$

$$\frac{\partial \delta}{\partial x} + v\delta(L,t) + v\eta[\delta(0,t) - \delta(L,t)] = 0 \quad \text{em } x = L, t > 0 \quad (2.30)$$

onde δ e v estão definidos através de equações (2.18) e (2.19) respectivamente. O fator η aparecendo nas equações (2.29) e (2.30) levam em conta a localização e a largura das

regiões espectrais totalmente transparentes. A condição inicial do modelo de MEHLING (1998) é a mesma usada por PARKER *et al.* (1961) que considera que o pulso de energia é instantaneamente absorvido em uma fina camada na superfície irradiada. MEHLING *et al.* (1998) mostram que o modelo é capaz de capturar o degrau da temperatura de superfície traseira, resultante da transferência de calor radiativa entre as superfícies de amostra, conforme mostra experimentalmente a Fig. 2.7.

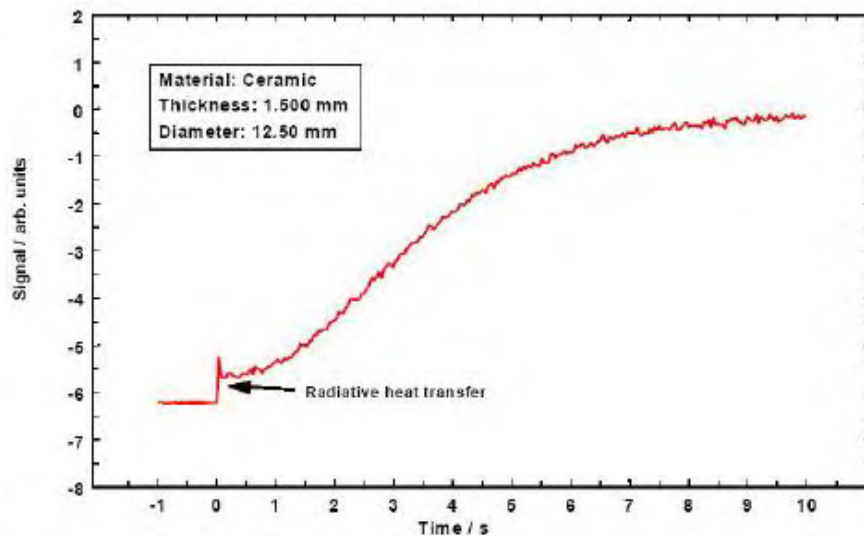


Figura 2.7 - Degrau devido à transferência de calor radiativa entre as faces

FONTE: Manual do LFA 457 da Netzsch

2.2.7 O Modelo de Lazard *et al.* (2004)

Em um recente artigo, LAZARD *et al.* (2004) apresentaram um modelo acoplado para condução-radiação em uma amostra com um meio absorvente, emissivo e com espalhamento anisotrópico. Com esse modelo, a maior restrição do meio ser não participativo presente no modelo de MEHLING (1998) foi resolvida.

Resultados experimentais foram apresentados por LAZARD *et al.* (2004) para materiais não espalhantes, como o vidro. O uso desse modelo também evita o uso da cobertura de ouro, mas requer a estimativa de dois parâmetros adicionais.

É uma tarefa muito difícil escolher o melhor modelo para a determinação da difusividade térmica. Geralmente técnicas estatísticas (Mínimos Quadrados) são usadas para a identificação dos parâmetros desconhecidos que aparecem no modelo matemático

usado para as condições experimentais em questão (BECK e ARNOLD, 1977 e OZISIK e ORLANDE, 2000).

Dessa maneira, a análise dos resíduos (diferença entre a temperatura medida e a estimada), assim como os parâmetros estatísticos como o coeficiente de correlação, permite uma avaliação qualitativa/quantitativa do melhor modelo para correlacionar os dados experimentais. Geralmente o modelo mais apropriado para uma determinada experiência é o que apresenta resíduos menores e não correlacionados, que resulta em um coeficiente de correlação próximo da unidade, conforme ilustrado na Fig.2.5 (BECK e ARNOLD, 1977).

No presente trabalho, que envolve a identificação das propriedades de produtos alimentícios em géis (geléia de acerola), é usado um reservatório especial construído para as amostras, o qual é descrito no capítulo 5. Neste caso, o modelo matemático a ser usado envolve a formulação de uma amostra com 3 (três) camadas, descrito no capítulo 4. e o modelo utilizado pelo software de análise do Micro-Flash LFA 457 foi desenvolvido por Juergen Hartmann (NETZSCH, 2008) em sua tese de mestrado e foi melhorado pela NETZSCH.

CAPÍTULO III

PROBLEMA INVERSO

Neste capítulo é apresentado o estudo sobre o paradigma referenciado como Métodos Inversos. A ênfase é voltada aos conceitos fundamentais e definições necessárias ao desenvolvimento e entendimento do problema inverso. Em seguida apresenta-se os métodos de minimização, em particular, o método de Levenberg-Marquardt.

3.1. INTRODUÇÃO

A resolução da equação de calor unidimensional, conhecendo-se as propriedades do meio, condições inicial e de contorno, no intuito de determinar a distribuição do perfil dinâmico de temperatura diz respeito a um problema direto. Diz-se que, matematicamente, tal problema é bem posto, pois possui solução, a qual é única e dependente dos dados de entrada (OLIVEIRA, 2010).

Matematicamente, a estimação de parâmetros através dos métodos inversos pertence à classe dos problemas mal postos por normalmente não satisfazerem as condições de existência e unicidade da solução, além de apresentarem instabilidade no processo de solução. A solução deste tipo de problema exige a utilização dos métodos de regularização, que transforma problemas mal postos em bem postos.

Os métodos de regularização consistem na determinação da solução mais suave compatível com os dados de observação para certo nível de ruído. A regularização de um problema mal posto pode ser obtida através da minimização da norma ordinária dos

mínimos quadrados, desde que sejam feitas as considerações de erros randômicos aditivos, não correlacionados e de distribuição normal, com desvio padrão constante e média zero.

O problema inverso é uma técnica que permite o uso eficiente de dados para a estimação de constantes que aparecem nos modelos matemáticos e para ajudar na modelagem de um fenômeno físico (SILVA, 2010).

BECK & WOODBURY (1998), afirmam que requerimentos básicos para a solução de problemas inversos são medições apropriadas e um modelo matemático. Uma faceta importante no processo geral é o desenvolvimento e melhoria no modelo matemático empregado.

3.2. - MÉTODOS DIRETOS

Nos métodos de determinação dos parâmetros via método direto, a experiência é projetada para se obter as propriedades desejadas de uma maneira simples e direta. A experiência deve ser de tal modo que a relação entre os valores medidos e as propriedades possa ser escrita como uma expressão matemática que permita expressar as propriedades diretamente em termos das medidas realizadas. Assim, cada experiência permitirá o cálculo de um único valor do parâmetro.

O ponto importante em problemas diretos é que variáveis como: a temperatura, a umidade, a velocidade ou outra variável dependente são quantidades de interesse e será computada como função do tempo e/ou posição.

Em notação matricial, o problema direto pode ser expresso como:

$$[A][U] = [y] \quad (3.1)$$

Onde $[A]$ é a matriz quadrada ($n \times n$) dos coeficientes, $[U]$ e $[y]$ são matrizes coluna, conhecidas como vetor solução e vetor das constantes, respectivamente. Nas aplicações de engenharia, o vetor $[y]$ contém a perturbação na qual o sistema físico está submetido, ou uma função que define o seu comportamento.

Os métodos diretos possuem algumas desvantagens, como custos altos e impossibilidade de estimar simultaneamente vários parâmetros.

3.3. - MÉTODOS INVERSOS

Nos problemas inversos a variável dependente (temperatura, umidade, velocidade) pode ser medida em tempos discretos ou posições discretas, mas alguns parâmetros básicos (tais como condutividade térmica, difusividade efetiva) ou funções (condições de contorno, condição inicial, etc.) podem ser desconhecidas.

Assim, a solução da Equação 3.1, é obtida pela pré-multiplicação de ambos os lados pela inversa de $[A]$ e a solução é:

$$[U] = [A]^{-1}[Y] \quad (3.2)$$

Nesse caso, a perturbação no sistema é bem conhecida e o objetivo é a determinação da resposta do sistema físico a essa perturbação.

Os problemas inversos são mais ambiciosos que os diretos porque têm os seguintes objetivos: Estimar o maior número de parâmetros possíveis a partir de uma única experiência; combinar várias experiências para estimar os mesmos parâmetros e determinar os limites de confiança (SILVA, 2010).

3.3.1 Método de Estimação de Parâmetros

Os métodos de estimação de parâmetros consistem em diversas técnicas de aproximação, que contemplam a existência de erros entre dados obtidos experimentalmente e modelos teóricos a serem ajustados.

A maioria dos procedimentos de estimação de parâmetros envolve um critério, composto de uma ou duas funções objetivas que estão sendo extremizadas. Existem muitos métodos para a minimização ou maximização de uma função não linear (métodos diretos,

métodos simplex e métodos gradientes). A escolha depende do numero de parâmetros a ser estimado e até certo ponto da estrutura do critério.

Para os problemas lineares, o método de Gauss é o mais recomendado. Para os problemas não lineares, modificações do método de Gauss, tal qual o método de Levenberg-Marquardt é recomendado (MENDONÇA,2003). A maioria destes métodos está disponível em biblioteca computacional (PRESS *et al.*, 1992).

3.3.2 Método de Gauss

O Método de Gauss admite como critério de aproximação a Equação (3.3) que é uma função quadrática composta por uma ou duas funções objetivas mais uma aproximação Bayesiana.

$$S(\beta) = [Y - \eta(\beta)]^T W [Y - \eta(\beta)] + [\mu - \beta]^T U [\mu - \beta] \quad (3.3)$$

Onde $\mathbf{Y}$ é a matriz que corresponde aos valores medidos, $\eta(\beta)$ a matriz dos valores calculados, $\beta = \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_p$ o vetor dos p parâmetros desconhecidos, μ o vetor dos parâmetros conhecidos *a priori*, e $\mathbf{W}$ e $\mathbf{U}$ são matrizes de ponderação com dimensões $(n \times n)$ e $(p \times p)$, respectivamente.

O ajuste é realizado com a escolha de um critério para as matrizes de ponderação $\mathbf{W}$ e $\mathbf{U}$.

A escolha dos critérios a serem usados depende da linearidade dos parâmetros. Se forem lineares, têm-se os seguintes métodos:

Método dos Mínimos Quadrados Ordinário (OLS): $\mathbf{W} = \mathbf{I}$ e $\mathbf{U} = \mathbf{0}$. Este método é utilizado quando alguns dados sobre os erros de medida não estão disponíveis. Porém ele não é apropriado quando os erros apresentados são significativos.

Método dos Mínimos Ponderados: $\mathbf{U} = \mathbf{0}$. Este método permite dar importância às medidas supostas mais precisas.

Método da Máxima Probabilidade (ML): $\mathbf{W} = \Psi^{-1}$, que é a matriz covariância dos erros de medidas e $\mathbf{U} = \mathbf{0}$. Normalmente, é difícil de determinar a covariância de todos os erros de medida, mas é possível determinar as suas variâncias. Se as variâncias não são

constantes então o método ML dá um peso maior para as medidas que têm as variâncias menores.

Método da Máxima Posteriori (MAP): $\mathbf{W} = \Psi^{-1}$, $\mathbf{U} = \mathbf{V}^{-1}$, onde $\mathbf{V}^{-1} = \text{cov}(\boldsymbol{\mu})$ é a matriz covariância dos parâmetros *a priori*. Este critério aproveita as informações existentes sobre os parâmetros pesquisados para melhorar a precisão da estimação.

Se os dados são não lineares, neste caso o critério pode apresentar vários mínimos locais e a unicidade da solução não é assegurada.

As técnicas de pesquisa do mínimo global consistem em propor um critério de minimização como, por exemplo, o Método Direto, Métodos Simplex, e os Métodos Gradientes (Método de Gauss, Método de Box-Kanemasu, Método de Levenberg-Marquardt) e a construção de uma inicialização dos valores do parâmetro β_i , de forma que o princípio básico do Método dos Mínimos quadrados Lineares possa ser adotado.

O critério de minimização para o método de Gauss é dado por:

$$\nabla_{\beta} S(\beta) = -2[\nabla_{\beta} \eta^T(\beta)]^T [Y - \eta(\beta)] - 2U(\mu - \beta) = 0 \quad (3.4)$$

Onde S é a soma dos desvios quadrados. Observando que $\nabla_{\beta} \eta^T(\beta) = \chi^T(\beta)$, obtemos:

$$\chi^T(\beta) [Y - \eta(\beta)] + U(\mu - \beta) = 0 \quad (3.5)$$

Como a Equação (3.5) é não linear em termos de β , a estimação do parâmetro β não é facilmente resolvida. A solução da Equação (3.5) é obtida por meio da linearização de Gauss.

Considerando $\mathbf{b}$ um valor aproximado da estimação $\hat{\beta}$ que minimiza $S(\beta)$. Duas aproximações são aplicadas à equação mencionada. A primeira substitui $\eta(\hat{\beta})$ por $\eta(\mathbf{b})$ e a segunda usa os dois primeiros termos da Série de Taylor para $\eta(\hat{\beta})$ em torno de $\mathbf{b}$:

$$\eta(\hat{\beta}) = \eta(\mathbf{b}) + (\nabla_{\beta} \eta^T(\mathbf{b}))^T (\hat{\beta} - \mathbf{b}) - U(\hat{\beta} - \mathbf{b}) \quad (3.6)$$

Como $\nabla_{\beta} \eta^T(\beta) = \chi^T(\beta)$, a Eq. (3.6) torna-se:

$$\eta(\hat{\beta}) = \eta(b) + \chi^T(\beta)(\hat{\beta} - b) - U(\hat{\beta} - b) \quad (3.7)$$

Substituindo na Equação (3.5), temos:

$$\chi^T(b)W[Y - \eta(b) - \chi(b)(\hat{\beta} - b)] + U(\mu - b) - U(\hat{\beta} - b) \approx 0 \quad (3.8)$$

A Equação (3.8) será linear em $\hat{\beta}$ se as duas condições abaixo forem consideradas verdadeiras:

1. Se η não está muito longe de ser linear em β na região ao redor da solução da Equação (3.5).
2. Se esta região inclui $\mathbf{b}$, o valor que satisfaz a Equação (3.8) será a melhor aproximação para a solução (3.5), então provido por $\mathbf{b}$.

Assumindo que as duas condições acima sejam verdadeiras, a Equação (3.8) torna-se igual a zero. Esta equação deve ser compactada para facilitar o procedimento de iteração, usando a notação abaixo:

$$b^{(k)} = b, \quad b^{(k+1)} = \hat{\beta}, \quad \eta^{(k)} = \eta(b), \quad \chi^{(k)} = \chi(b) \quad (3.9)$$

Usando a notação (3.9) e fixando igual a zero, a Equação (3.8) produz p equações na forma de matriz para $b^{(k+1)}$,

$$b^{(k+1)} = b^{(k)} + P^{(k)}[\chi^{T(k)}W(Y - \eta^{(k)}(\beta)) + U(\mu - \beta^{(k+1)})] \quad (3.10a)$$

$$\text{Onde, } P^{(k)} = [\chi^{T(k)}W\chi^{(k)} + U]^{-1} \quad (3.10b)$$

$$\Delta\beta = b^{(k+1)} - b^{(k)} = P^{(k)}[\chi^{T(k)}W(Y - \eta^{(k)}(\beta)) + U(\mu - \beta^{(k+1)})] \quad (3.11)$$

A Eq. (3.10a) é a equação de linearização de Gauss.

Método Iterativo

No processo de iteração, é necessário um valor inicial de $\mathbf{b}$, $\mathbf{b}^{(0)}$. Com este vetor, $\mathbf{b}^{(0)}$, $\eta^{(0)}$ e $\chi^{(0)}$ podem ser calculados, os quais são usados na Equação (3.10a) para obter o vetor melhor estimado $\mathbf{b}^{(1)}$, completando a primeira iteração. Então $\eta^{(1)}$ e $\chi^{(1)}$ são avaliados até que seja encontrado. A iteração continua até que não haja mudança significativa em qualquer $\mathbf{b}$. Um critério para indicar a convergência é:

$$\frac{|b_i^{k+1} - b_i^k|}{|b_i^k| + \xi_i} < \delta \text{ para } i = 1, 2, \dots, p \quad (3.12)$$

Onde δ é um número pequeno tal como 10^{-4} que representa o erro relativo de convergência e $\xi_i (< 10^{-10})$ permite evitar a situação onde $\beta_i^{(k)} = 0$.

3.3.3. - Método de Levenberg-Marquardt

Este método introduz uma restrição ao critério de minimização, para superar a instabilidade do Método de Gauss. Fundamentado no critério dos mínimos quadrados ponderados, a fórmula iterativa tem a expressão:

$$\mathbf{b}^{(k+1)} = \mathbf{b}^{(k)} + [\chi^{T(k)} \mathbf{W} \chi + \lambda^{(k)} \Omega_m^{(k)}]^{-1} \chi^{T(k)} \mathbf{W} (\mathbf{Y} - \eta^{(k)}(\beta)) \quad (3.13)$$

Sendo $\lambda^{(k)}$ um escalar positivo chamado de parâmetro amortecedor, k é o sobrescrito que indica o número da iteração e Ω_m a matriz diagonal de termos positivos, que é igualada aos termos diagonais da matriz $(\chi^T \mathbf{W} \chi)$ definida por:

$$\Omega_m = \text{diag} [C_{11} \ C_{22} \dots C_{pp}] \quad (3.14)$$

Onde C_{jj} são os elementos da diagonal. Se $\lambda \Omega_m$ é grande comparado a matriz $(\chi^T \mathbf{W} \chi)$, esta não precisa ser não singular no início das iterações e o método tende ao Método Descendente Excessivo, isto é, um passo muito pequeno é tomado na direção do gradiente negativo. O parâmetro λ é então gradualmente reduzido quando o procedimento de iteração avança para a solução do problema de estimação do parâmetro e então o método tende ao Método de Gauss. O parâmetro λ é automaticamente aumentado se os erros que geram a instabilidade da solução de um problema mal posto são aumentados.

CAPÍTULO IV

MODELAGEM MATEMÁTICA

Este capítulo apresenta o problema físico de uma experiência Flash para a determinação da condutividade térmica de materiais líquidos, pastosos e em forma de géis. O balanço de energia em uma cápsula cilíndrica é realizado e o sistema de equações diferenciais que representam os procedimentos experimentais são apresentados. O problema direto é resolvido através do método de diferenças finitas.

4.1 PROBLEMA DIRETO

O problema trata de um processo de aquecimento de uma amostra de um produto líquido, pastoso ou em forma de gel confinado em uma cápsula de alumínio cilíndrica de pequenas dimensões. De tal sorte que, a amostra fique situada entre duas camadas de um produto com propriedades termofísicas conhecidas. Assim o sistema é tratado como um problema de condução de calor em 03(três) camadas. A cápsula é exposta a um pulso laser de curta duração, e as propriedades dos parâmetros que regem o aquecimento são independentes da temperatura. Assim, para resolver o problema de difusão de calor pela amostra, tem-se que resolver uma equação diferencial parabólica linear para cada camada do sólido. Na interface entre as camadas, é admitida a existência de continuidade do fluxo de calor e a resistência térmica de contato entre as camadas é desprezível. Em complemento, a amostra se encontra inicialmente a temperatura constante e após a perturbação térmica as perdas ocorrem por convecção e radiação. Podemos observar o esquema da cápsula de alumínio, contendo a amostra em estudo, na Figura 4.1, a seguir.

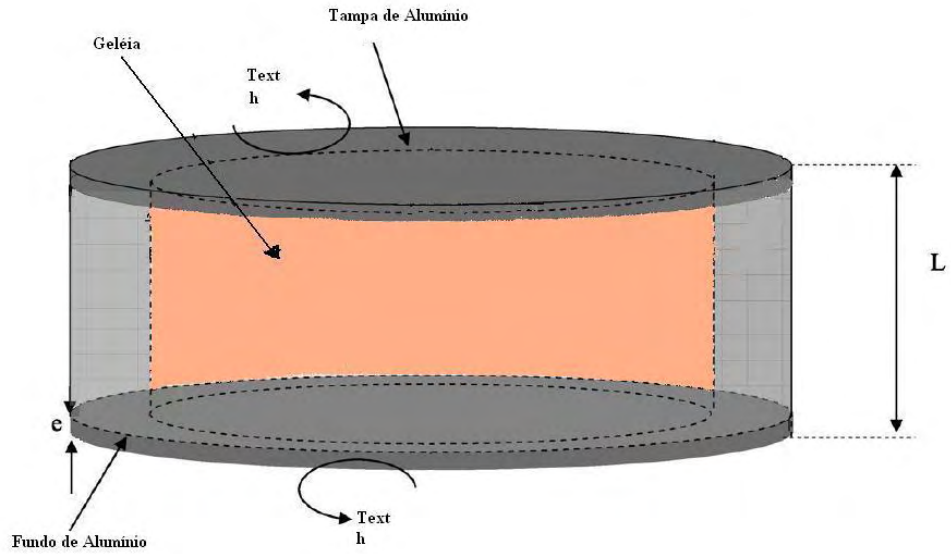


Figura 4.1 - Esquema da cápsula de alumínio onde a amostra é confinada.

4.2 BALANÇO DE ENERGIA

O balanço de energia em um corpo submetido a uma transferência de calor transiente é governada pela equação da energia relativa à variação da temperatura local para os divergentes dos fluxos de calor.

$$\dot{E}_e + \dot{E}_g - \dot{E}_s = \dot{E}_{arm} \quad (4.1)$$

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = -\Delta(\vec{q}_t) = -[\Delta(\vec{q}_r) + \Delta(\vec{q}_c) + \Delta(\vec{q}_{conv})] \quad (4.2)$$

Onde:

ρ - Densidade (kg m^{-3})

C_p - Calor específico ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)

T - Temperatura (K)

t - Tempo (s)

$\Delta \vec{q}_t$ - divergente do fluxo de calor total (W m^{-2})

$\Delta \vec{q}_r$ - divergente do fluxo de calor por radiação (W.m^{-2})

$\Delta \vec{q}_c$ - divergente do fluxo de calor por condução (W.m^{-2})

$\Delta \vec{q}_{conv}$ - divergente do fluxo de calor por convecção (W.m^{-2})

Na Figura 4.2, apresenta-se o esquema do balanço de energia para a amostra em estudo. A transferência total de calor entre as superfícies externas para o ambiente e suas vizinhanças pode ser resumida em um único coeficiente de transferência de calor combinado h_c , que leva em conta as perdas de calor por convecção e radiação:

$$h_c = h_{conv} + h_{rad}.$$

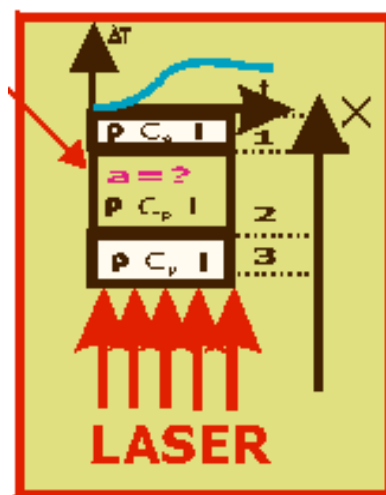


Figura 4.2 - Esquema físico da amostra submetida ao pulso térmico de curta duração.

Considerando desprezível a transferência de calor por convecção no interior da amostra, a equação da energia que governa a difusão de calor em cada uma das 03(três) camadas dada por:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = -\Delta(q_{cond}) \quad (4.3)$$

Consideramos a distribuição de temperatura na amostra unidimensional na direção axial e material isotrópico, homogêneo e de propriedades termofísicas constantes a equação da energia toma a forma:

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (4.4)$$

4.3 . FORMULAÇÃO MATEMÁTICA

O problema físico direto, aqui considerado, trata de determinar a distribuição teórica da temperatura de uma amostra composta de n-camadas quando submetida a uma experiência Flash para estimação da difusividade térmica de uma amostra de geléia de acerola. A experiência consiste em confinar a amostra entre duas camadas de um mesmo metal e submeter-la a uma perturbação térmica através de um pulso de curta duração em uma face (anterior) e registrar a evolução temporal da temperatura na face oposta (posterior). Aqui, o sistema físico é tratado como um problema de condução de calor transiente, multicamadas, unidimensional. A formulação matemática consiste, portanto, de uma equação de condução de calor para cada camada do domínio físico as quais são apresentadas a seguir:

$$\frac{1}{\alpha_1} \frac{\partial T_1(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial^2 T_1(x,t)}{\partial x^2}, \quad 0 < x < a, \text{ Camada 1} \quad (4.5)$$

$$\frac{1}{\alpha_2} \frac{\partial T_2(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial^2 T_2(x,t)}{\partial x^2}, \quad b < x < c, \text{ Camada 2} \quad (4.6)$$

$$\frac{1}{\alpha_3} \frac{\partial T_3(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial^2 T_3(x,t)}{\partial x^2}, \quad c < x \leq L, \text{ Camada 3} \quad (4.7)$$

As condições de contornos e inicial são aquelas concernentes ao Método Flash que considera perdas por convecção e radiação e despreza as tensões superficiais entre a amostra e a superfície metálica. Um corpo de prova de espessura L, inicialmente

isotérmico é submetido a um pulso de energia de curta duração, formando um disco de $r = R$ sobre a face perturbada. As faces do corpo de prova estão sujeitas as perdas térmicas por convecção e radiação. O coeficiente de troca de calor combinado (radiação + convecção) é considerado constante no tempo e uniformes sobre as faces.

Condição Inicial

$$T(x, 0) = T_i, \quad \forall x \text{ em } t = 0 \quad (4.8)$$

Condições de contorno

$x = 0, t > 0$

$$-k_1 \frac{\partial T_1(x, t)}{\partial x} = Q(t) - h_{lc} (T_{1(0, t)} - T_\infty) \quad (4.9)$$

Nas interfaces das camadas admite-se que há continuidade do fluxo de calor e que a resistência térmica de contato entre as camadas é desprezível, então as condições de contornos nas interfaces são representadas por:

$x = a, t > 0$

$$k_1 \frac{\partial T_1(x, t)}{\partial x} = k_2 \frac{\partial T_2(x, t)}{\partial x} \quad (4.10)$$

$x = b, t > 0$

$$k_2 \frac{\partial T_2(x, t)}{\partial x} = k_3 \frac{\partial T_3(x, t)}{\partial x} \quad (4.11)$$

E na face posterior, considerando as perdas por convecção e radiação ($h_c = h_{conv} + h_{rad}$), então a condição de contorno apresenta-se da seguinte forma:

$x = c, t > 0$

$$-k_3 \frac{\partial T_3(x, t)}{\partial x} = h_{3c} (T_{3(x, t)} - T_\infty) \quad (4.12)$$

onde:

k_1 e k_3 é a condutividade térmica do alumínio ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)

k_2 é a condutividade térmica da amostra ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)

T_∞ Temperatura do ambiente externo (K)

h_{rad} Coeficiente de transferência de calor radiativa ($\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$)

h_{conv} Coeficiente de transferência de calor convectivo ($\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$)

h_c Coeficiente global de transferência de calor ($\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$)

$Q(t)$ Energia do Flash (J)

O problema descrito pelas equações (4.5 – 4.12) fornece a formulação matemática completa para o problema de condução com 3(três) camadas para um meio homogêneo e isotrópico com contato íntimo entre as camadas.

4.4 SOLUÇÃO DO PROBLEMA

A determinação numérica do perfil teórico da temperatura transiente é obtida escrevendo a equação de conservação da energia de forma apropriada para cada um dos pontos nodais de temperatura desconhecida, inclusive na superfície posterior. Aqui o sistema foi caracterizado em termos de uma rede nodal e o sistema de equações (4.1 – 4.12) foi aproximado para uma forma em diferenças finitas (INCROPERA e DEWITT, 2003). A seguir são mostradas as equações de diferenças finitas deduzidas diretamente do sistema de equações original, para os pontos nodais no interior do domínio, para as interfaces das camadas e para as condições de contornos.

Nodo no interior

$$\frac{\partial T_i(x,t)}{\partial t} = \alpha_i \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial T_i(x,t)}{\partial x} \right) \quad \text{Equação Principal} \quad (4.13)$$

Resolvendo numericamente o lado direito da Equação (4.13), temos:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{m-1/2} = \frac{T_m - T_{m-1}}{\Delta x} \quad (4.14)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{m+1/2} = \frac{T_{m+1} - T_m}{\Delta x} \quad (4.15)$$

Então:

$$\left. \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right|_m \cong \frac{\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{m+1/2} - \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{m-1/2}}{\Delta x} = \frac{T_{m+1} - 2T_m + T_{m-1}}{\Delta x^2} \quad (4.16)$$

Discretização em relação ao tempo

A discretização do tempo é representada em termos das diferenças nas temperaturas associadas com o tempo futuro (p+1) e o anterior (p). Assim os cálculos devem ser realizados em tempos sucessivos separados pelo intervalo Δt . Logo, para $t = p\Delta t$:

$\left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|_m = \frac{T_m^{p+1} - T_m^p}{\Delta t} \rightarrow$ Aproximação por diferenças avançadas para a derivada em relação ao tempo.

Foi utilizada a forma explícita da equação de diferenças finitas para integrar a temperatura em relação ao tempo. Assim, a equação da energia toma a forma:

$$\frac{T_m^{p+1} - T_m^p}{\Delta t} = \alpha_i \frac{T_{m+1}^p - 2T_m^p + T_{m-1}^p}{\Delta x^2} \quad (4.17)$$

Em termo do tempo adimensional e resolvendo para a temperatura nodal no tempo futuro (p+1) e chamando $Fo_i = \frac{\alpha_i \Delta t}{\Delta x^2}$, temos:

$$T_m^{p+1} = Fo_i T_{m-1}^p + (1 - Fo_i) T_m^p + Fo_i T_{m+1}^p \quad (4.18)$$

Onde o subscrito i refere-se a i -ésima camada e varia de $i = 1, 2, n$.

As temperaturas nodais desconhecidas para o tempo futuro são determinadas exclusivamente pelas temperaturas nodais conhecidas no tempo anterior.

Nas interfaces das camadas admite-se que há continuidade do fluxo de calor e que a resistência térmica entre as camadas é desprezível, então obtém-se:

$x = 0$, aplicando o balanço de energia no nó do contorno, temos:

$$Q(t) + \frac{k}{\Delta x} (T_{m+1}^p - T_m^p) - h_c (T_m^p - T_\infty) = \rho c p \frac{\Delta x}{2} \frac{T_m^{p+1} - T_m^p}{\Delta t} \quad (4.19)$$

Resolvendo para a temperatura superficial no instante futuro, temos:

$$T_m^{p+1} = \frac{2\Delta t}{\rho c p \Delta x} Q(t) + \frac{2\Delta t k}{\rho c p \Delta x^2} T_{m+1}^p - \frac{2\Delta t k}{\rho c p \Delta x^2} T_m^p - \frac{2\Delta t h_c}{\rho c p \Delta x} T_m^p + \frac{2\Delta t h_c}{\rho c p \Delta x} T_\infty + T_m^p. \quad (4.20)$$

Sabendo que:

$$\frac{2h_c \Delta t}{\rho c p \Delta x} = 2 \left(\frac{h_c \Delta x}{k} \right) \left(\frac{\alpha \Delta t}{\Delta x^2} \right) = 2Bi_c Fo \quad (4.21)$$

Temos:

$$T_m^{p+1} = (1 - 2Fo_1 - 2Bi_c Fo) T_m^p + 2Fo_1 T_{m+1}^p + 2Bi_c Fo T_\infty + \frac{2\Delta t}{\rho_1 c p_1 \Delta x} Q(t) \quad (4.22)$$

$x = a$, interface das camadas 1 e 2, temos:

$$\frac{k_1}{\Delta x} (T_{m-1}^p - T_m^p) - \frac{k_2}{\Delta x} (T_{m+1}^p - T_m^p) = \rho_1 c p_1 \frac{\Delta x}{2} \frac{(T_m^{p+1} - T_m^p)}{\Delta t_1} + \rho_2 c p_2 \frac{\Delta x}{2} \frac{(T_m^{p+1} - T_m^p)}{\Delta t_2} \quad (4.23)$$

Rearranjando, temos:

$$T_m^{p+1} = (2Fo_1 + D)T_{m-1}^p + (2 - 2Fo_1 - D + E + 2Fo_2 + F + G)T_m^p + (-E - 2Fo_2)T_{m+1}^p \quad (4.24)$$

$x = b$, interface das camadas 2 e 3, temos:

$$\frac{k_2}{\Delta x} (T_{m-1}^p - T_m^p) - \frac{k_3}{\Delta x} (T_{m+1}^p - T_m^p) = \rho_2 c p_2 \frac{\Delta x}{2} \frac{(T_m^{p+1} - T_m^p)}{\Delta t_2} + \rho_3 c p_3 \frac{\Delta x}{2} \frac{(T_m^{p+1} - T_m^p)}{\Delta t_3} \quad (4.25)$$

Rearranjando, temos:

$$T_m^{p+1} = (2Fo_2 + H)T_{m-1}^p + (2 - 2Fo_2 - H + I + 2Fo_3 + J + L)T_m^p + (-I - 2Fo_3)T_{m+1}^p \quad (4.26)$$

Onde:

$$D = \frac{2k_1 \Delta t_2}{\rho_2 c p_2 \Delta x^2} \quad E = \frac{2k_2 \Delta t_1}{\rho_1 c p_1 \Delta x^2} \quad F = \frac{\rho_1 c p_1 \Delta t_2}{\rho_2 c p_2 \Delta t_1}$$

$$G = \frac{\rho_2 c p_2 \Delta t_1}{\rho_1 c p_1 \Delta t_2} \quad H = \frac{2k_2 \Delta t_3}{\rho_3 c p_3 \Delta x^2} \quad I = \frac{2k_3 \Delta t_2}{\rho_2 c p_2 \Delta x^2}$$

$$J = \frac{\rho_2 c p_2 \Delta t_3}{\rho_3 c p_3 \Delta t_2} \quad L = \frac{\rho_3 c p_3 \Delta t_2}{\rho_2 c p_2 \Delta t_3}$$

$x = c$, superfície da camada 3, temos:

$$-\frac{k_3}{\Delta x} (T_{m-1}^p - T_m^p) - h_c (T_m^p - T_\infty) = \rho c p \frac{\Delta x}{2} \frac{T_m^{p+1} - T_m^p}{\Delta t} \quad (4.27)$$

Resolvendo para a temperatura superficial no instante futuro, temos:

$$T_m^{p+1} = -2Fo_3 T_{m-1}^p + (1 + 2Fo_3 - 2Bi_c Fo_3)T_m^p + 2Bi_c Fo_3 T_\infty \quad (4.28)$$

A rede nodal é estabelecida com as equações em diferenças finitas apropriada para cada nodo, assim a distribuição de temperatura pode ser determinada.

4.5 VALIDAÇÃO DO MODELO

Para demonstrar a aplicabilidade do presente método, um problema direto de condução de calor é resolvido com o objetivo de obter a evolução temporal da temperatura transiente, nas fronteiras de um sistema. O problema trata da simulação de uma experiência FLASH na qual um corpo-de-prova constituído de 03(três) camadas metálicas é submetido a um pulso laser de curta duração em uma face e os valores da evolução temporal da temperatura teórica, no centro da face oposta a perturbação térmica é calculada numericamente através da solução do sistema de equações algébricas obtidas da aplicação do método de diferenças finitas.

O sistema multicamadas ensaiado tem como geometria um cilindro composto de três camadas, assim constituído: Alumínio puro – ferro – Alumínio puro. As dimensões das amostras e as propriedades termodinâmicas e de transporte necessárias para a solução do problema direto são mostradas a seguir:

Tabela 4.1: Valores das Propriedades ($T = 300K = 27^{\circ}C$)

Material	Espessura [mm]	Densidade [kg/m ³]	Calor Específico [J/kg.K]	Difusividade térmica [W/m.K]
Ferro Armco	2.5	7870	452	20.7E-6
Alumínio puro	1.25	2702	903	97.1E-6
Alumínio puro	1.25	2702	903	97.1E-6

Foram utilizadas as seguintes condições para a resolução do código computacional :

Pontos Nodais: Camada 1: 50

Camada 2: 25

Camada 3: 25

Passo do Tempo: 1 ms

Coeficiente de transferência de calor combinado radiação + convecção: 100 W/m².K

Temperatura do ar: 30 °C.

Temperatura ambiente: 30 °C.

Temperatura Inicial: 30 °C

Um pulso de laser tem uma largura de pulso finito e tem uma distribuição de intensidade, que influencia a distribuição de temperatura na amostra.

O modelo matemático utilizado no software NETZSCH LFA WINDOWS é dado pela Equação 4.29:

$$\phi(t) = \begin{cases} 0 & , \text{para } delay < t < 0 \\ \left[1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) \right] \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right) & , \text{para } 0 < t \leq t_{end} \\ \left[1 - \exp\left(\frac{-t_{end}}{\tau_1}\right) \right] \exp\left(\frac{-t_{end}}{\tau_2}\right) \exp\left(\frac{-(t-t_{end})}{\tau_3}\right) & , \text{para } t_{end} < t \leq t_{final} \end{cases} \quad (4.29)$$

τ_1 descreve o aumento da intensidade do pulso de laser

τ_2 descreve a dependência da intensidade máxima

t_{end} é o ponto final do decaimento rápido

τ_3 descreve o decaimento rápido.

As constantes de tempo são determinadas automaticamente para ajustar o pulso.

Duração do Pulso: 0.5 ms

Tempo total: 3000 ms

O método explícito foi utilizado para resolver o problema transiente. Neste contexto, os nodos situados no contorno que envolve a transferência de calor por convecção e radiação são mais restritivos do que aqueles situados no interior, então requer passos de tempo menores. Além disso, a escolha do passo de tempo também é influenciada pela difusividade térmica dos materiais que formam a parede composta. Portanto, a condição mais restritiva foi usada na determinação do valor máximo permitido para o passo de tempo quando o problema transiente é resolvido pelo método explícito.

O modelo numérico desenvolvido para a identificação da condutividade térmica da amostra leva em conta a transferência de calor em cada camada. Infelizmente, no momento, poucos resultados na modelagem da transferência de calor condutiva em

materiais compostos com geometrias complexas estão disponíveis na literatura. Além disso, a maior parte destas obras apresentam condições de contorno térmico e de tempo, que são visivelmente diferentes das encontradas durante a medição FLASH. Conseqüentemente, a validação do nosso modelo só poderia ser feita considerando o caso da transferência de calor transiente em um material homogêneo.

A solução para o perfil de temperatura reduz-se ao de uma solução de um sistema de equações algébricas. Temos então um sistema de equações que precisa ser resolvido para a temperatura em cada incremento de tempo. Considerando que o termo de perdas radiativas nos contornos pode ser linearizado, por conseguinte, um coeficiente de troca de calor por convecção e radiação pode ser utilizado. O sistema de equações vem a ser linear e com uma matriz tridiagonal (A) não singular.

Nesse trabalho, o sistema de equações é resolvido pelo método linha por linha, também conhecido como método TDMA ou Algoritmo de Thomas para encontrar o campo de temperatura. O código computacional aplicado ao problema desenvolveu-se em ambiente de programação Fortran 90, a partir de rotinas pré-programadas do NUMERICAL RECIPES (PRESS *et al.*, 1992). Fez-se uma adequação do código de modo a representar a situação física em análise.

A Fig.4.3, mostra a evolução temporal da temperatura nas duas faces da amostra. A linha azul mostra a evolução transiente da temperatura na superfície perturbada pelo laser. Note que a queda da temperatura é instantânea para os primeiros passos do tempo, isso ocorre devido à absorção da energia proveniente do pulso laser. Enquanto, a temperatura da superfície oposta tem elevação da temperatura mais lenta devido ao fluxo condutivo entre as duas superfícies. Isso é típico de um problema transiente no meio em que não existe geração de energia.

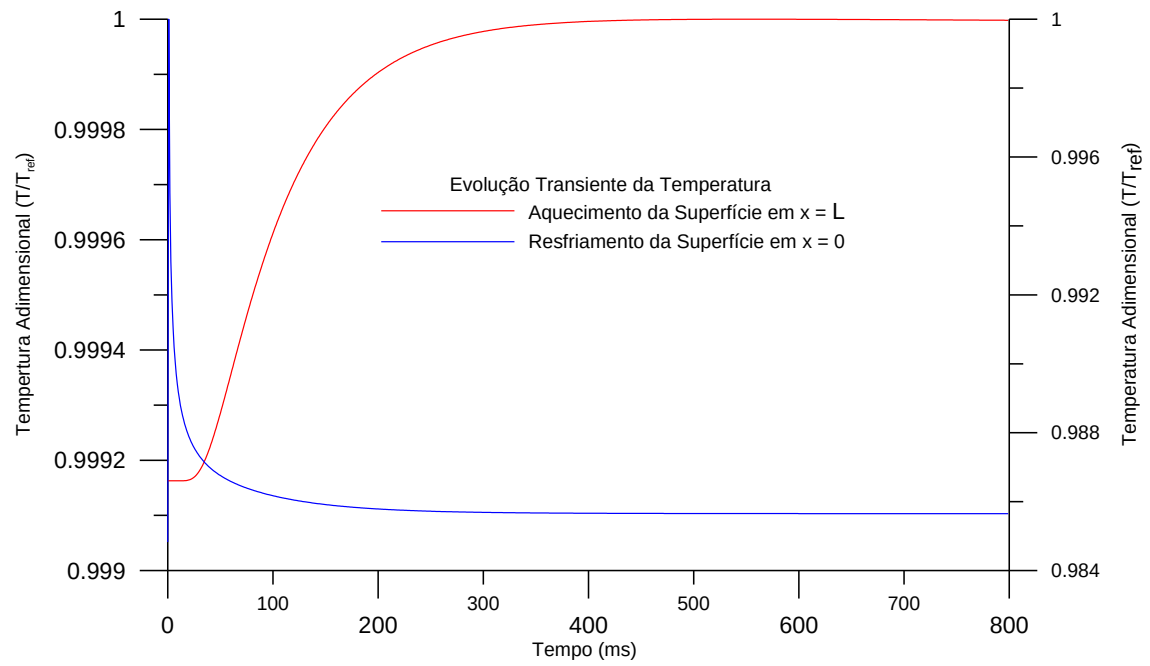


Figura 4.3: Evolução temporal da temperatura nas faces anterior e posterior da amostra.

CAPÍTULO V

MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os procedimentos e métodos experimentais adotados na fabricação, caracterização físico-química e na estimação das propriedades termofísicas da geléia de acerola, bem como, especificação do equipamento (LFA 457/2/G) usado para estimação da condutividade térmica. Finalmente, introduz o programa de análise de dados (PROTEUS) que dispõe de diversos modelos matemáticos que permite o cálculo do comportamento transiente da face posterior da amostra durante uma experiência Flash, inclusive, o modelo de condução em três camadas que inclui as perdas de calor por convecção e radiação durante o ensaio flash.

5.1 AMOSTRAS

As amostras utilizadas para a determinação das propriedades termofísicas foram geléias de acerola, fabricada no LTA – Laboratório de Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal da Paraíba – Centro de Tecnologia.

As Normas Técnicas Relativas a Alimentos e Bebidas, constante na resolução nº 12 de 24 de Julho de 1978, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde, define que geléia de fruta é o produto obtido pela cocção, de frutas, inteiras ou em pedaços, polpa ou suco de fruta, com açúcar e água e concentrado até consistência gelatinosa, podendo sofrer a adição de glicose ou açúcar invertido. Ela não pode ser colorida nem aromatizada artificialmente, sendo tolerado a adição de acidulantes e pectina, caso necessário, para compensar qualquer deficiência do conteúdo natural de acidez da fruta e/ou de pectina. A consistência deve ser tal que, quando extraída de seu recipiente,

seja capaz de se manter no estado semi-sólido. A cor e o cheiro devem ser próprios da fruta de origem, sendo que o sabor deve ser doce, semi-ácido de acordo com a fruta de origem (BRASIL, 1978).

As geléias de frutas são classificadas em:

Comum - quando preparadas numa proporção de 40 partes de frutas frescas, ou seu equivalente, para 60 partes de açúcar. As geléias de marmelo, laranja e maçã podem ser preparadas com 35 partes de frutas, ou seu equivalente à fruta fresca, e 65 partes de açúcar.

Extra - quando preparadas numa proporção de 50 partes de frutas frescas, ou seu equivalente, para 50 partes de açúcar.

A geléia de fruta é utilizada em pães e bolachas ou empregada no recheio de bolo e artigos de confeitaria. No Brasil, as geléias apresentam grande importância comercial para a indústria de conservas de frutas. Nos países europeus, este produto assume um papel de destaque, tanto sob o aspecto de consumo quanto de qualidade (SILVA *et al.*, 2006; SOLER, 1991). O processamento industrial de frutas absorve grande parte da colheita, o que favorece o consumo destas durante o ano todo, além de reduzir o desperdício de alimentos (SILVA *et al.*, 2006; MELO *et al.*, 1999).

Processamento da amostra

São considerados elementos básicos para a elaboração de uma geléia, os componentes: frutas, pectina, ácido, açúcar e água. Uma combinação adequada deles, tanto na qualidade como na ordem de colocação durante o processamento, irá definir a qualidade de uma geléia.

A obtenção da geléia consiste na concentração/cozimento de uma massa constituída pela matéria-prima, açúcar, ácido e pectina, que por ação do calor é transformada no produto.

Para a formação correta do gel, deveser existir: equilíbrio entre a concentração de pectina (entre 0,5 e 2,0%) com ótimo de 1% (depende da pectina); quantidade de açúcar (entre 64 e 71%) com ótimo em torno de 67,5 e acidez com pH entre 2,7 a 3,6, com ótimo de 3,2.

O processamento da geléia de acerola tem início com a aquisição dos materiais, como as frutas e o açúcar e segue de acordo com o fluxograma a seguir.

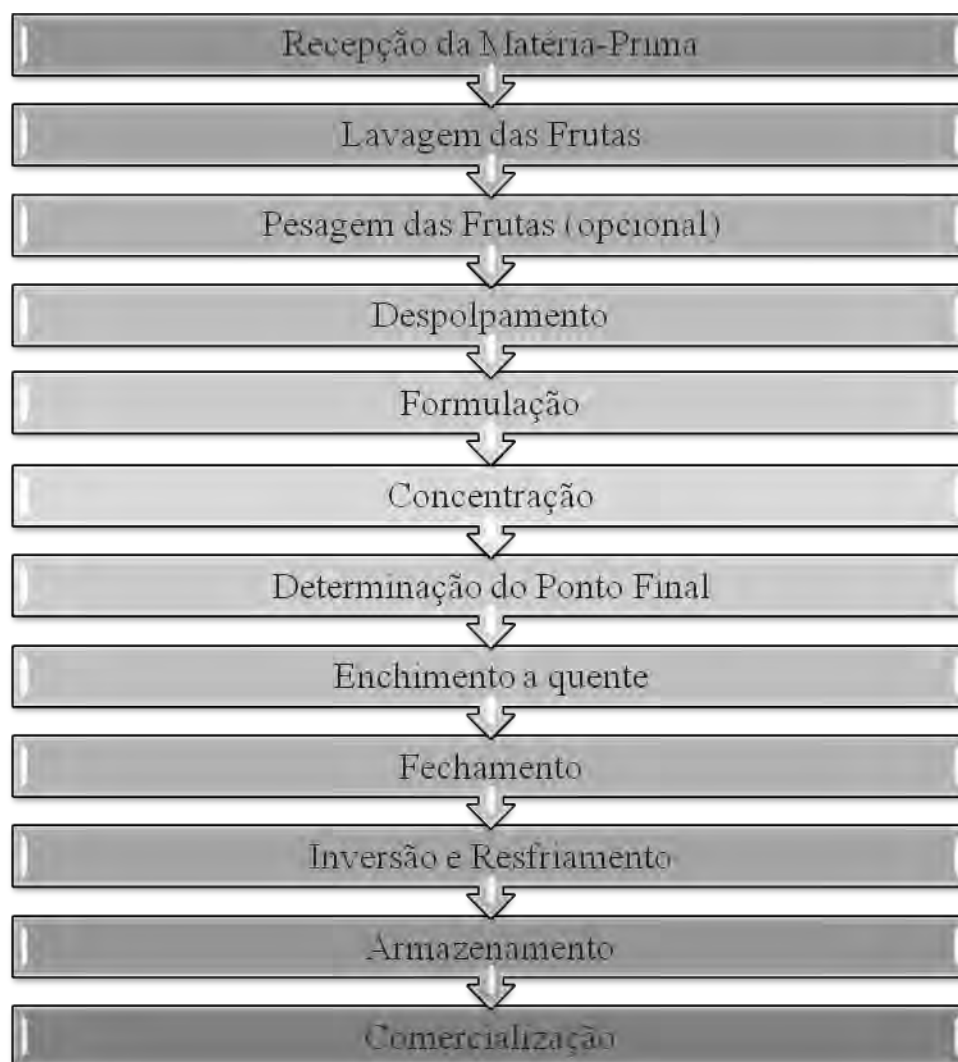


Figura 5.1: Fluxograma de fabricação da geléia de acerola

A descrição das principais etapas é feita a seguir.

- **Recepção da matéria-prima:**

Na recepção da matéria-prima, as frutas estragadas, atacadas por insetos e fungos ou germinadas são separadas.

- **Lavagem**

A lavagem permite remover sujidades e contaminantes que se encontram junto com as frutas. Pode ser efetuada mecanicamente ou por processo manual. O método mais utilizado consiste na imersão das frutas com água limpa e clorada. No nosso caso, os frutos

ficaram em imersão em água clorada por 10 minutos e depois foram lavados com água potável.

- Despolpamento

O despolpamento é realizado utilizando despolpadeiras. A despolpadeira é um equipamento com pás que se movem a grande velocidade, forçando a fruta desintegrada a passar através de peneiras, objetivando a separação da polpa dos caroços e da casca. No nosso trabalho foram utilizados uma despolpadeira rotativa de 750rpm com malha de 0,5mm e um extrator batedor de nylon. Após a extração da polpa, a mesma foi coada em tecido de algodão.

- Formulação

A formulação varia com o tipo de matéria-prima. A matéria-prima para a elaboração do doce deve conter suficiente pectina e ácido para formar um bom gel. O açúcar pode ser adicionado sob forma sólida ou em xarope.

Neste trabalho, foram realizados diversos testes, tendo em vista encontrar a formulação que resultasse na geléia de melhor qualidade do ponto de vista visual e de rigidez e uniformidade da estrutura que está ligada diretamente com as concentrações de açúcar e de pectina. Dentre os testes realizados, escolhemos três formulações: a primeira formulação contendo 60% de polpa e 40% de açúcar com 1% de pectina adicionada em forma de xarope (pectina + açúcar + água), a segunda foi uma geléia extra (50% de polpa, 50% de açúcar) com a adição de 1% de pectina adicionada em forma de pó e a terceira também uma geléia extra com adição de apenas 0,5% de pectina na forma de pó.

A ordem de adição dos ingredientes foi a seguinte: colocou-se o açúcar no tacho cozinhador/concentrador, adicionou-se a metade da polpa, ligou-se o fogo, no início da ebulição ($\approx 90-100^{\circ}\text{C}$) adicionou-se o xarope pectínico ou a pectina em pó, quando começou novamente a ebulição adicionou-se a outra metade da polpa.

- Concentração

É um dos passos mais importantes na elaboração de doces. A concentração do doce até o Brix desejado é feita através da cocção em fervura, que tem também, a finalidade da dissolução do açúcar no suco e a sua união com a pectina e o ácido para formar o gel.

Durante a cocção são também destruídos os fungos, os microrganismos e as enzimas presentes, dando melhores condições de conservação ao produto.

A duração da cocção é variável, dependendo do tipo e tamanho do tacho, do tipo de aquecimento, do volume da mistura e, principalmente, da temperatura. De qualquer forma, deve-se adequar os parâmetros acima com o tipo de doce que está sendo processado, de forma que o tempo de fervura seja o mínimo possível. Visto que o aquecimento prolongado pode causar alterações sensoriais (sabor e cor), inversão excessiva da sacarose e hidrólise da pectina, dificultando ou mesmo impedindo que o gel seja formado.

- Determinação do ponto final

O ponto final é crucial e de difícil observação, é o momento de retirar a geléia do aquecimento com a certeza de que ela formará um gel, pode ser verificado pelo índice de refração, pela determinação da temperatura de ebulição e pelo teste da colher. O uso do refratômetro é mais aconselhado, podendo-se fazer uma leitura direta ou então encontrar o índice de refração e daí procurar o teor correspondente de sólidos solúveis. Uma concentração de 65 a 75% de sólidos totais depois do resfriamento é a desejável.

Neste trabalho, utilizou-se o refratômetro, que mede a concentração dos sólidos em °Brix, de forma precisa, o ponto final para todas as formulações foi entre 67 e 68°Brix.

- Enchimento a quente, fechamento e inversão

A operação de envase, assim como as outras, deve ser feita de maneira asséptica, para evitar a contaminação do produto por microrganismos. Os potes utilizados para acondicionar a geléia devem ser lavados e esterilizados, o que além de facilitar a limpeza evita o choque térmico. As tampas de metal, internamente envernizadas e providas de anéis vedantes podem ser aplicadas nos vidros, os quais possuem um acabamento na borda que permite o fechamento hermético e a subsequente esterilização do espaço livre.

No processo de enchimento a quente, é necessário proceder a inversão dos recipientes logo após o fechamento para esterilização do espaço livre e resfriamento suficiente para formar um vácuo parcial. As geléias devem ser deixadas nesta posição por apenas 3(três) ou 4(quatro) minutos, para que se consiga fazê-las voltar a posição original. O resfriamento deve ser rápido e a água de resfriamento deve ser devidamente clorada, evitando recontaminação (TOCCHINI, NISIDA, DE MARTIM, 1995).

- **Armazenamento**

Devido ao alto teor de sólidos solúveis e baixo pH, geléias em geral podem permanecer armazenadas à temperatura ambiente, sendo que a vedação das embalagens contribui muito com este aspecto. O tempo máximo de armazenamento e comercialização não deve ser superior a 6(seis) meses. Após este prazo o produto não apresenta mais uma coloração adequada, a cor tende ao marrom devido à degradação de antocianinas e outras reações de caramelização. Para se conservar a qualidade visual do produto recomenda-se que prazo de comercialização não seja superior a 3 meses.

Para verificar a questão da vida-de-prateleira do produto, que segundo VITALI e QUAST (2004) é o tempo em que um alimento pode ser conservado em determinadas condições de temperatura, umidade relativa, luz, etc., sofrendo pequenas, mas bem estabelecidas alterações que são, até certo ponto, consideradas aceitáveis pelo fabricante, pelo consumidor e pela legislação alimentar vigente, realizou-se um estudo da estabilidade da geléia de acerola por 180 dias, onde foram avaliadas as características visuais e físico-químicas, também foram realizadas análises microbiológicas de bolores e leveduras para os tempos de 60, 90 e 180 dias.

5.1.2 Caracterização Físico-Química

A fruta, a polpa e as geléias de acerola foram caracterizadas físico-quimicamente com o objetivo de se obter padrões para a comparação do produto *in natura* com o produto pós- processamento e também para que pudéssemos fazer uso dos resultados no cálculo das propriedades térmicas através das equações empíricas.

Foram determinados os teores de umidade, cinzas, sólidos solúveis, atividade de água, acidez total titulável, pH e ácido ascórbico de acordo com os procedimentos descritos a seguir, todos os procedimentos seguiram a metodologia da AOAC ou do INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Essas análises foram feitas em triplicata e o resultado foi expresso como a média dos valores.

- **Umidade** - A umidade foi determinada utilizando um método por secagem em estufa. Este método é o mais utilizado em alimentos e está baseado na remoção da água por aquecimento, onde o ar quente é absorvido por uma camada muito fina do alimento e é então conduzido para o interior por condução.

- **Cinzas** – a determinação do teor de cinzas foi realizada no LAQA – Laboratório de Análises Químicas de Alimentos, por aquecimento do produto a 550°C, de acordo com a metodologia descrita pelo INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1985).
- **Sólidos solúveis** - A determinação dos sólidos solúveis nos frutos foi feita no LTA – Laboratório de Tecnologia de Alimentos, utilizando os refratômetros manuais do tipo **N-1E** e **N-3E**.
- **Atividade de água** - A determinação de atividade de água foi feita no LTA – Laboratório de Tecnologia de Alimentos, utilizando um aparelho analisador de atividade de água (AquaLab modelo Cx-2 da marca Decagon).
- **Acidez total titulável** – A determinação da acidez total titulável foi realizada no LAQA – Laboratório de Análises Químicas de Alimentos, de acordo com a metodologia descrita pelo INSTITUTO ADOLFO LUTZ (1985).
- **pH** - A determinação de atividade de água foi feita no LAQA – Laboratório de Análises Químicas de Alimentos, utilizando um pHmetro.
- **Ácido Ascórbico** - A determinação do teor de ácido ascórbico foi realizada no LBA – Laboratório de Bioquímica de Alimentos, utilizando o método padrão da AOAC (1995), modificado por BENASSI & ANTUNES (1988), que substituíram a solução de extração padrão (ácido metafosfórico) por ácido oxálico. As diluições foram feitas diretamente em ácido oxálico a 2%.

5.2 ESTIMATIVA DAS PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS

O comportamento dos alimentos submetidos a processos térmicos é determinado, em grande parte, por suas propriedades termofísicas. O conhecimento das propriedades termofísicas: densidade, calor específico, condutividade e difusividade térmica, é de grande importância, para o dimensionamento de equipamentos utilizados para o controle

dos processos que envolvem transferência de calor, além de promover o uso eficiente de plantas e equipamentos já existentes.

As propriedades termofísicas dos alimentos têm sido amplamente estudadas, modelos de predição e novos métodos de determinação são propostos, revisões são realizadas e um grande número de produtos tem suas propriedades determinadas, mas alguns modelos matemáticos consideram os alimentos e seus constituintes de maneira simplificada. Sabemos que a maioria dos produtos são misturas complexas de muitos compostos químicos que interagem entre si. Mesmo assim, modelos baseados num único componente podem dar resultados de precisão razoável, em certos casos (SILVA, 1997).

A seguir serão descritos os procedimentos utilizados na estimativa das propriedades termofísicas da geléia de acerola.

5.2.1 Massa Específica

Realizou-se uma ampla revisão na literatura e constatou-se a inexistência de equações preditivas para geléias, entretanto muitas das equações encontradas são utilizadas para alimentos em geral. Neste trabalho, a estimativa da massa específica foi realizada através de três equações preditivas encontradas na literatura (ALVARADO e ROMERO, 1989; CONSTENLA *et al.*, 1989 e RAMOS e IBARZ, 1989) e para as temperaturas de 25 a 80°C. Essas equações foram propostas para polpas e sucos de frutas, suco de pêssgo e suco clarificado de maçã, respectivamente, e levam em consideração a variação dessa propriedade com a temperatura e com o teor de sólidos solúveis (°Brix). As expressões matemáticas para predição de propriedades são modelos, muitas vezes, não muito precisos, mas abrangentes e rápidos. Dessa forma, esses métodos são de grande utilidade quando se deseja estimar propriedades termofísicas na ausência de dados experimentais.

CONSTENLA *et al.* (1989), concluíram que a massa específica do suco clarificado de maçã pode ser comparada à de soluções de açúcares, pois o mesmo possui diferentes quantidades de açúcares dissolvidos (glicose, frutose e sacarose), sais e ácidos orgânicos.

Também determinou-se a massa específica da geléia através do método picnométrico, na temperatura de 25°C.

5.2.2 Calor Específico

A estimativa do calor específico também foi realizada através de duas equações preditivas encontradas na literatura para as temperaturas de 25 a 80°C. A primeira dessas equações foi proposta por MANOAR *et al.*, (1991) para suco de tamarindo e leva em consideração a variação do calor específico com a temperatura e com o teor de sólidos solúveis. A segunda correlação empírica foi proposta para sucos e xaropes por WATSON apud PEACOCK, (1995) e também consideram a variação dessa propriedade com a temperatura e com o teor de sólidos solúveis (°Brix).

5.2.3 Difusividade e Condutividade térmica

A estimativa da difusividade e da condutividade térmica foi feita através de duas técnicas. Em primeiro lugar, através do uso de correlações empíricas encontradas na literatura (RIEDEL, 1969, MARTENS, 1980 e RENAUD, 1990), para difusividade térmica, essas equações foram propostas para alimentos em geral e consideram a sua variação com: a temperatura, o conteúdo de gel, a difusividade térmica e a fração mássica da água (RIEDEL, 1969; 1983, CONSTENLA *et al.*, 1989). Para a condutividade térmica, essas equações foram propostas para suco de frutas, leite e soluções de açúcar e suco clarificado de maçã, respectivamente, e consideram a variação da condutividade térmica com a temperatura, com a fração mássica da água e com a fração mássica dos sólidos e com o teor de sólidos solúveis da amostra a ser analisada.

Em segundo lugar, um método padrão ASTM (ASTM 1461-01, 2001), denominado de Método Flash. Esse método consiste de uma técnica que ajusta o perfil de temperatura teórico obtido a partir de um modelo termocinético com o perfil de temperatura experimental obtido através da perturbação térmica, de curta duração, de uma amostra a qual se quer medir as propriedades térmicas.

A condutividade térmica da geléia de acerola foi determinada pelo Micro-Flash LFA 457, a partir da equação:

$$k(T) = \rho(T)c_p(T)\alpha(T) \quad (5.3)$$

onde: α é a difusividade térmica (m^2/s), k é a condutividade térmica (W/mK), ρ é a massa específica (kg/m^3) e c_p é o calor específico (J/kgK). A partir das propriedades térmicas estimadas (massa específica, calor específico e difusividade térmica) da polpa e da geléia de acerola a condutividade térmica é diretamente determinada.

5.2.3.1 Método Flash

O LFA 457/2/G é um instrumento utilizado para medir difusividade térmica, calor específico e condutividade térmica de metais, grafite, revestimentos, compósitos, cerâmicas, polímeros, líquidos e outros materiais, numa faixa de temperatura de 20 a 1100°C, baseado no método Flash. A fonte de energia para gerar o aumento de temperatura na amostra é um laser de alta potência. O LFA 457 usa um detector de InSb-IR na faixa de comprimento de onda de 2000 a 5500 nm, resfriado por nitrogênio líquido, que permite uma leitura de temperatura rápida e sem contato direto com a amostra. Um forno integrado (aquecedor) mantém a temperatura da amostra estável durante a medida. O aquecedor é integrado ao suporte da amostra, que tem uma massa térmica baixa, permitindo altas taxas de aquecimento/resfriamento. As medidas de temperatura da amostra são feitas no suporte por um termopar. Um Chiller Julabo é usado para auxiliar o controle de temperatura do forno.

O laser emite uma energia de 15 J por pulso, no único comprimento de onda de 1064 nm. O software também permite que o comprimento do pulso de energia seja ajustado em 0.5 a 1 ms. A Figura 5.1 mostra um esquema do equipamento, o LFA 457, que consiste dos seguintes elementos constitutivos, como mostrado na Figura 5.2: unidade de medição com forno, detector infravermelho; controlador da unidade de medição; fonte de alimentação para o sistema de laser e sistema de aquisição de dados e um software de análises de dados denominado de PROTEUS.

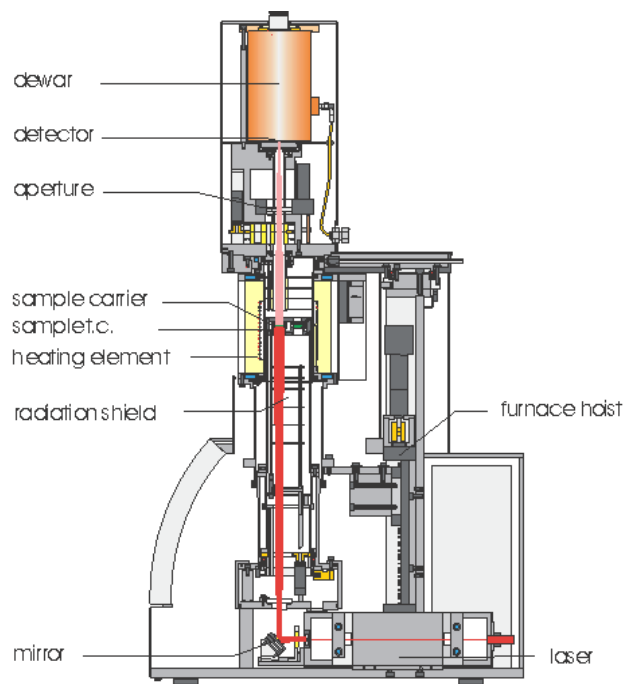


Figura 5.1 - Netzsch Microflash LFA 457



Figura 5.2 - Netzsch Microflash LFA 457 operando no LAMET

O suporte da amostra permite testes em até três amostras diferentes, conforme mostrado na Figura 5.3.



Figura 5.3 - Suporte das amostras

Cada amostra é movida automaticamente para a posição de medida. O posicionamento é controlado pelo software de controle. O suporte da amostra usa peças intercambiáveis para amostras cilíndricas com diâmetro de 12.7 mm que foi a utilizada para desenvolvimento do trabalho e 25.4 mm. Para esse estudo, foi necessário utilizar uma cápsula especialmente projetada para esse fim, conforme mostrado na Fig. 5.4. Ela consiste em um recipiente para alojar a geléia, de forma que a análise das propriedades termofísicas seja considerada como a de um material de três camadas, ou seja, a primeira camada é o corpo da cápsula constituído de alumínio, a camada intermediária é a geléia de acerola e a terceira camada é a tampa da cápsula constituída de alumínio. As propriedades termofísicas de pelo menos duas camadas devem ser conhecidas, assim como o calor específico da camada cuja difusividade térmica se deseja determinar.



Fig. 5.4 Cápsula para a determinação das propriedades termofísicas de líquidos

A espessura ideal da amostra depende da faixa de difusividade térmica. A tabela abaixo mostra as espessuras de amostras possíveis de acordo com a faixa de difusividade térmica.

Tabela 5.1 – Espessura da amostra para a determinação das propriedades termofísicas de matérias líquidas e pastosas.

Faixa de Difusividade Térmica	Possíveis Espessuras da Amostra (mm)
Matérias de baixa difusividade, por exemplo, polímeros ($0.01-1\text{mm}^2/\text{s}$)	0,05 a 3
Matérias de média difusividade, por exemplo, cerâmicos ($1-50\text{mm}^2/\text{s}$)	0.5 a 5
Matérias de alta difusividade, por exemplo, cobre ($50-1200\text{mm}^2/\text{s}$)	1 a 5

O equipamento é controlado pelo software Micro Flash, a partir desse software, todos os parâmetros do teste são selecionados. Primeiro, define-se qual tipo de material está localizado em cada posição do suporte de amostra, entrando com o valor da espessura, do lado (se a amostra de seção quadrada) ou do diâmetro (caso seja de seção circular), da massa específica, calor específico, coeficiente de expansão térmica e da espessura da amostra e o modelo matemático para o cálculo da difusividade, Figuras 5.5 a 5.8. Definidas as amostras, o próximo passo é definir os parâmetros do teste.

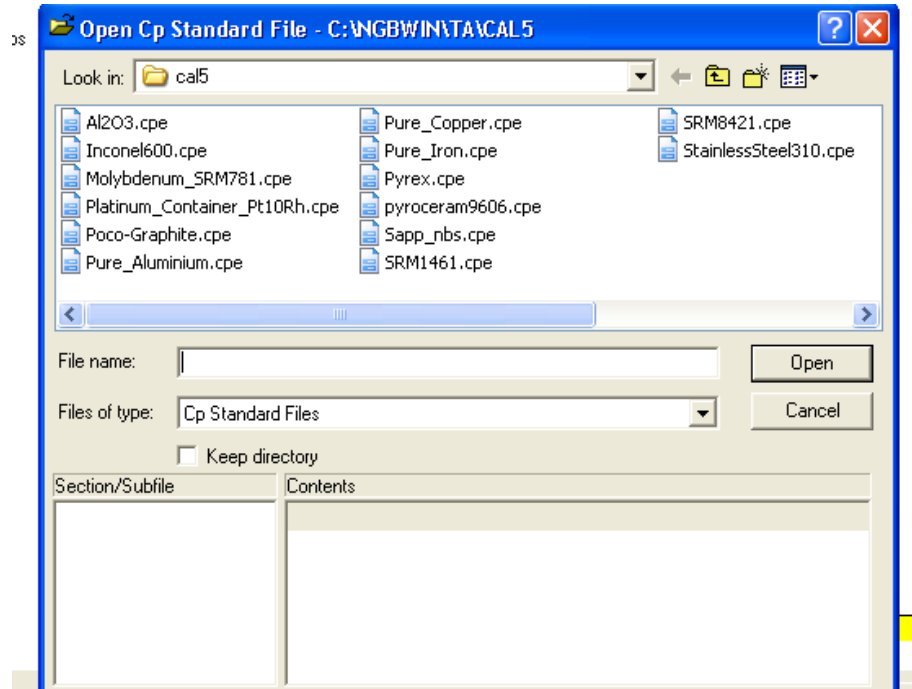


Figura 5.5 - Banco de dados do software

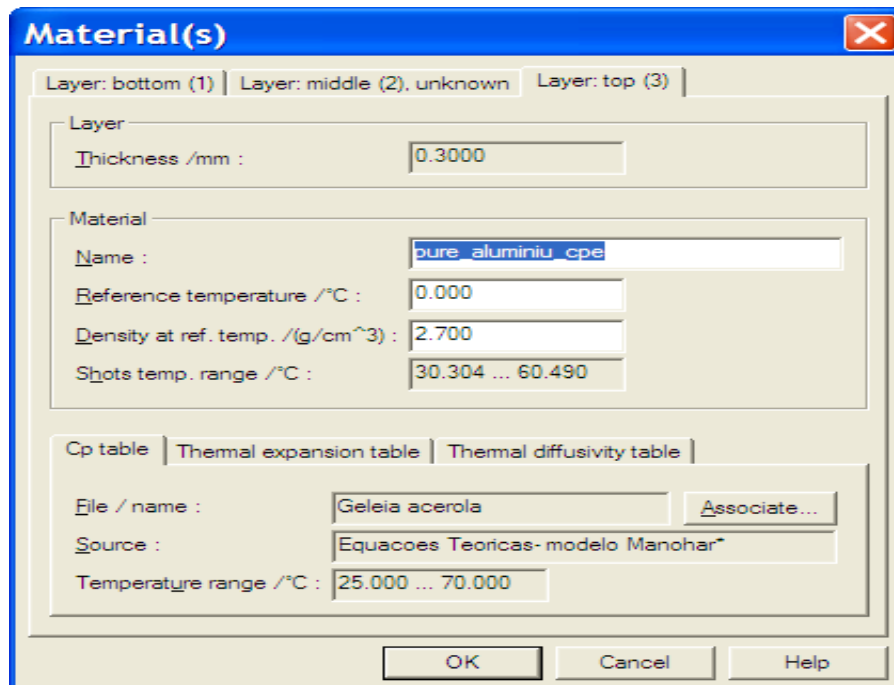


Figura 5.6 – Parâmetros termofísicos do material

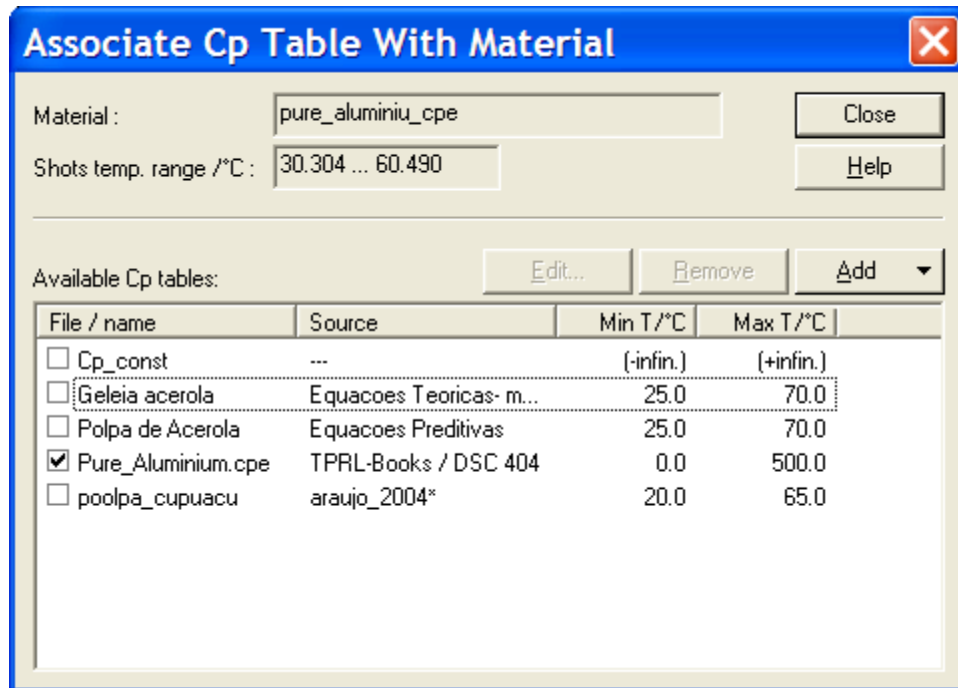


Figura 5.7 - Propriedades conhecida da amostra e do porta-amostra

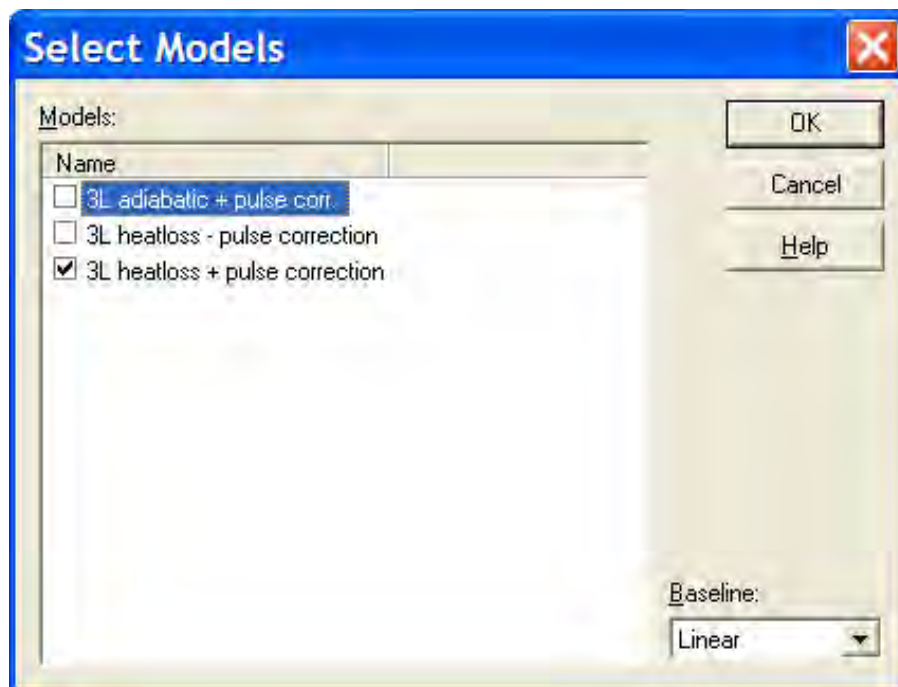


Figura 5.8 - Tela para a escolha do modelo usado no cálculo de α

A sequência de operação do equipamento consiste de:

- Colocar nitrogênio líquido no sensor de IR;
- Ligar os estabilizadores de tensão;
- Ligar o LFA 457;
- Colocar a amostra;
- Ligar o Controlador do LFA;
- Ligar a potência do laser;
- Ligar o computador;
- Ligar o circulador e começar o teste, devendo ser respeitado um tempo de 1 hora para que todo o equipamento atinja o equilíbrio.

A preparação da unidade de medida LFA-457 Micro Flash para realização do ensaio consiste de:

Passo 1 - Entrar com a identificação dos parâmetros tais como identidade da amostra, operador, o nome do Laboratório, tipo de detector infravermelho e programa de calibração da temperatura (Fig. 5.9);

Passo 2 - Entrar com os diferentes parâmetros do modelo – nome, tipo de revestimento, diâmetro, tipo do modelo, material, espessura (Fig. 5.10);

Passo 3 – Definir as condições iniciais do ensaio – ganho do amplificador, duração da aquisição do sinal, voltagem do laser, escolha do filtro de transmissão (Fig. 5.11).

Passo 4 – Definir um programa de temperatura de ensaio (Fig.5.12);

Passo 5 – Definir as condições finais – definir a temperatura de segurança, desligar o forno após o final do teste (Fig. 5.13).

Passo 6 – Análise de resultados através do Programa de Proteus que possui modelos matemáticos para a análise dos dados (Fig.5.14);

Passo 7 – Emissão de relatórios. (Fig. 5.15);

Measurement Definition

General

Autosampler 2

General

Sample

Initial

Initial Conditions

Temperature Steps

0

1

2

3

4

5

6

7

8

Final Conditions

Sample carrier LFA 457 SIC 3-samples

Identity geleia_acerola_I

Operator zaqueu

Laboratory LAT

Detector InSb

Temperature Calibration File C:\ngbw\initial\cal5\Tcalzero.tcx

Select

< Back Next > OK Cancel Help

Figura 5.9 - Tela de Programa de Ensaio do LFA 457

Measurement Definition

Autosampler Position Sample

2

Sample carrier LFA 457 SIC 3-samples

Name geleia_acerola

Coating grafite

Diameter 12.700 mm

Sample Type Triple layer

Model Cowan + pulse correction

Baseline Type Linear

Top Layer

Material pure_aluminiu_cpe

Thickness 0.3000 mm

Middle Layer - unknown

Material acerola_I

Thickness 0.4000 mm

Bottom Layer

Material pure_aluminiu_cpe

Thickness 0.3100 mm

Enter name of the sample

< Back Next > OK Cancel Help

Figura 5.10 - Parâmetros de entrada para o ensaio experimental

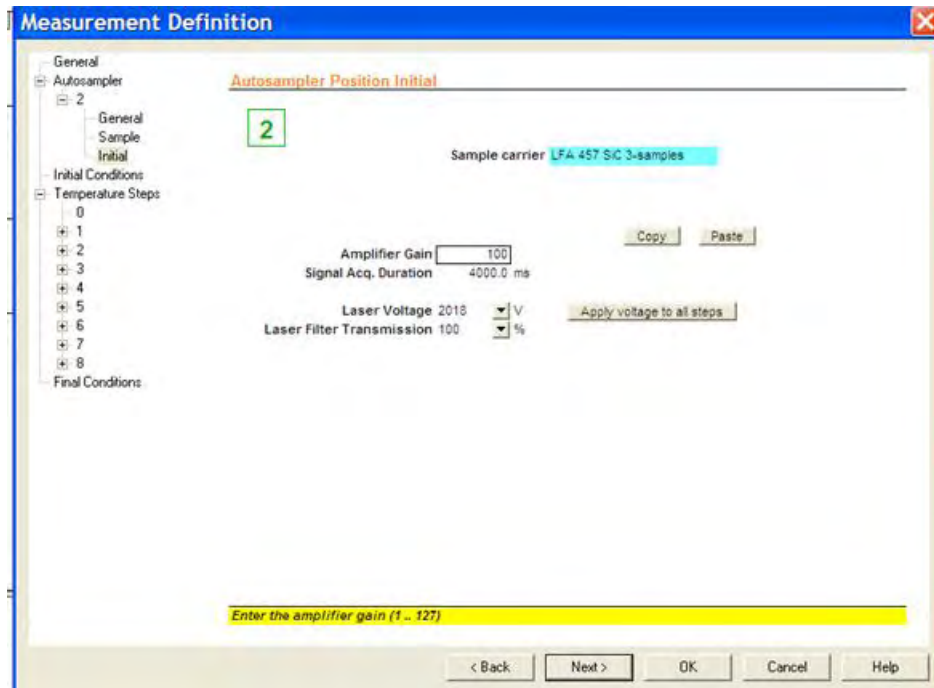


Figura 5.11 – Condições iniciais do ensaio

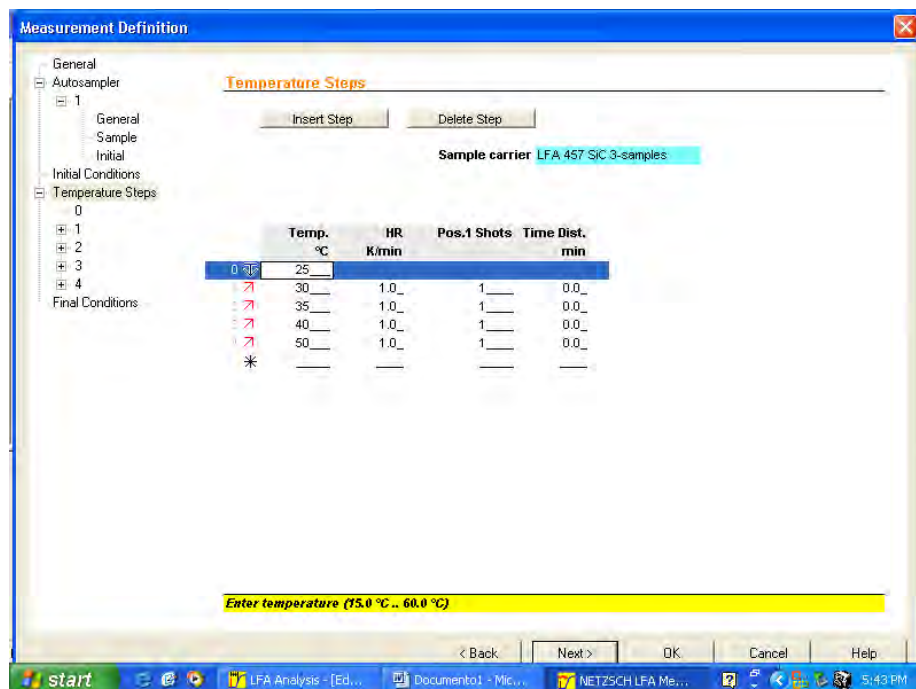


Figura 5.12 - Programação das temperaturas dos testes

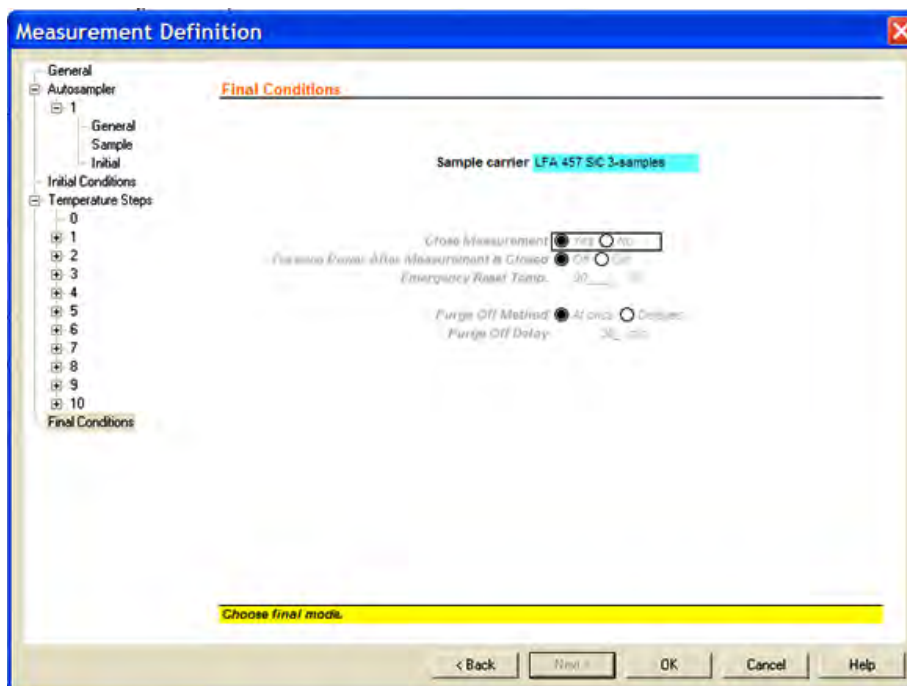


Figura 5.13 – Condições finais do ensaio

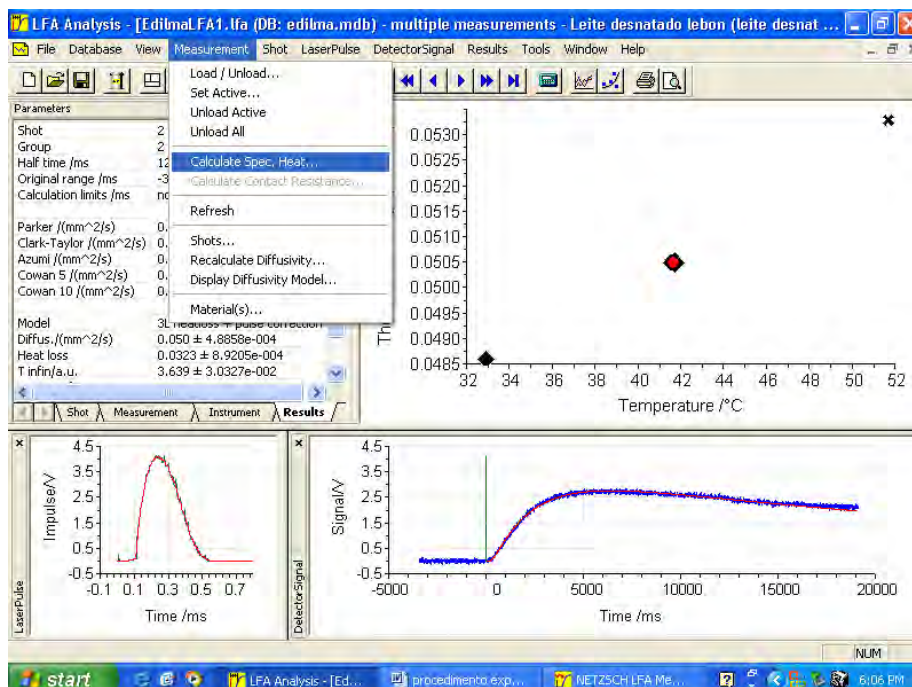


Figura 5.14 - Registros do sinal da elevação da temperatura da face posterior, energia do pulso térmico e da difusividade térmica.

LFA Database - [mirtes.mdb]

ActionDatabaseViewToolsHelp

</

Figura 5.15 - Tabela de resultados das difusividades térmicas estimadas.

Uma das condições que influenciam o experimento é o tempo de pulso comparável com o tempo da difusão de calor. O pulso de energia tem uma duração curta, mas finita. Se a duração do pulso for próxima do tempo necessário para o aquecimento da amostra, deve-se fazer uma correção de pulso. No software Proteus, esta correção de pulso pode ser levada em conta, de acordo com LECHNER e HAHNE (1993), com a seguinte aproximação:

$$\text{pulso} = \begin{cases} 0 & \text{para } t < \text{delay} \\ [1 - \exp(-t / \tau_1)] \exp(-t / \tau_2) & \text{para } \text{delay} \leq t \leq t_{\text{end}} \\ [1 - \exp(-t_{\text{end}} / \tau_1)] \exp(-t_{\text{end}} / \tau_2) \exp[-(t - t_{\text{end}}) / \tau_3] & \text{para } t_{\text{end}} < t \end{cases} \quad (5.1)$$

onde τ_1 , τ_2 , e τ_3 , são as constantes de tempo automaticamente determinado para ajustar o pulso, *delay* é o espaço de tempo entre o começo da medida e o começo do pulso de energia. O aumento do impulso de laser é determinado pela constante τ_1 , o decaimento pela constante τ_2 . O parâmetro t_{end} determina o ponto no tempo do decaimento rápido, que acontece com a constante de tempo τ_3 .

O software de análise de dados do LFA dispõe de uma rotina para estimar a difusividade térmica baseada no método de identificação de parâmetro e utiliza o método de Levenberg-Marquardt.

A solução da equação de condução de calor em multicamadas e unidimensional, necessária para determinar a temperatura teórica na face oposta do modelo, foi resolvida analiticamente por Hartmann *et al.* E a expressão que permite o cálculo da elevação da temperatura na face oposta é dada por:

$$T(l_2, t) = \frac{T_\infty}{\sqrt{(\lambda_1 \cdot \rho_1 \cdot c_1)}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{\mathcal{G}_1} + \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \sqrt{\frac{a_1}{a_2} \mathcal{G}_2}} + 2 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\exp(-\beta_k \cdot t / \mathcal{G}_2)}{G - F(k)} \right\} \quad (5.2)$$

$$F(k) = \sqrt{(\lambda_2 \cdot \rho_2 \cdot c_2)} \cdot \left\{ \text{sen}(\beta_k X) \text{sen}(\beta_k) + \frac{\beta_k}{\sqrt{\mathcal{G}_2}} \cdot \left(\sqrt{\mathcal{G}_2} \cos(\beta_k) \text{sen}(\beta_k X) + \sqrt{\mathcal{G}_1} \text{sen}(\beta_k) \cos(\beta_k X) \right) \right\} \quad (5.3)$$

$$G = \cos(\beta_k X) \cos(\beta_k) \cdot \left(\sqrt{\mathcal{G}_1} + \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \sqrt{\frac{a_1}{a_2} \mathcal{G}_2} \right) - \text{sen}(\beta_k X) \text{sen}(\beta_k) \cdot \left(\sqrt{\mathcal{G}_2} + \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \sqrt{\frac{a_1}{a_2} \mathcal{G}_1} \right) \quad (5.4)$$

Onde:

$\mathcal{G}_i$ tempo de execução da onda de temperatura na camada i

a_i difusividade da camada com o índice i

c_i calor específico da camada i

d_i espessura da camada i

e_i condutividade térmica da camada i

η_i densidade da camada i

β_k uma raiz positiva da equação:

$$\sin(\beta_k X) \cdot \cos(\beta_k) - \frac{\sqrt{\lambda_2 \cdot \rho_2 \cdot c_2}}{k} \cdot \frac{\beta_k}{\sqrt{g_2}} \sin(\beta_k) \cdot \sin(\beta_k X) + \sqrt{\frac{\lambda_2 \cdot \rho_2 \cdot c_2}{\lambda_1 \cdot \rho_1 \cdot c_1}} \sin(\beta_k) \cdot \cos(\beta_k X) = 0 \quad (5.5)$$

$$X \sqrt{\frac{g_1}{g_2}}$$

5.2.3.2 Cápsula de alumínio para confinamento da amostra de produtos líquidos ou pastosos.

O método Flash clássico não pode ser aplicado a materiais líquidos ou pastosos, porque requer uma amostra de determinada forma e dimensão fixas. Assim, foi necessário desenvolver um recipiente em que a amostra a ser testada pode ser introduzida e sua difusividade térmica medida.

Nesse trabalho, foi utilizada uma célula para medição da difusividade térmica de geléia de acerola. A célula consiste de uma cavidade cilíndrica com corpo e tampa de alumínio. As propriedades termofísicas do alumínio que compõe a célula são: condutividade térmica ($k_{Al}=237 \text{ W/m/K}$), densidade ($\rho_{Al} = 2702 \text{ kg/m}^3$), calor específico ($C_{pAl}= 903 \text{ J/kg/K}$) e difusividade térmica do alumínio ($\alpha_{Al} \approx 97,1 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$). O esquema apresentado na Figura 5.16 representa fisicamente o corpo de prova utilizado na experiência. As camadas 1 e 3 são de alumínio, com todas as propriedades conhecidas, e a camada 2 é a geléia de acerola com difusividade térmica desconhecida.

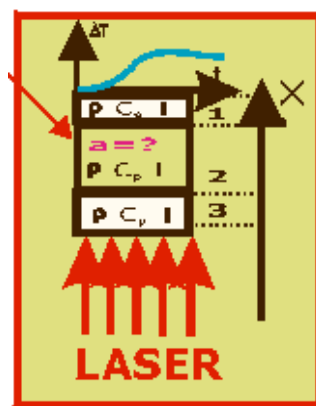


Figura 5.16 – Esquema do modelo matemático utilizado

CAPÍTULO VI

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos na caracterização físico-química da fruta, polpa e geléia de acerola e os resultados da determinação das propriedades termofísicas da polpa e da geléia de acerola.

6.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

Na Tabela 6.1 é apresentada a caracterização físico-química da fruta, da polpa e das geléias de acerola utilizadas por este trabalho. Estas determinações foram feitas em triplicata e os resultados mostrados correspondem à média dos valores obtidos.

Tabela 6.1 – Caracterização Físico-Química da fruta, polpa e geléias de acerola

Parâmetro	Fruta	Polpa	Geléia 1	Geléia 2	Geléia 3
Umidade (%)	92,9±2,3	94,13±2,7	38,88±3,6	30,61±2,5	32,64±1,7
Cinzas (%)	0,36±0,08	0,31±0,07	0,30±0,05	0,25±0,04	0,18±0,02
Sólidos Solúveis (°Brix)	6,8	6,6	67	69,6	68
Atividade de Água (adimensional)	0,988±0,01	0,988±0,01	0,818±0,04	0,794±0,07	0,792±0,03
Acidez Total Titulável (% de ácido cítrico)	0,394±0,04	0,331±0,03	0,372±0,05	0,355±0,07	0,380±0,04
Ph	4,14±0,01	3,87±0,02	4,28±0,01	3,55±0,02	3,72±0,02
Ácido Ascórbico (mgA.A./100mL sol.)	1656,8±20,0	1466,88±25,0	906,15±30,4	976,58±23,8	984,75±18,6

Os valores obtidos para a fruta, apresentados na Tabela 6.2, são próximos aos encontrados por VENDRAMINI e TRUGO (2000), sendo que o valor da umidade, ácido ascórbico, acidez total titulável e pH foram superiores e os valores dos sólidos solúveis foram inferiores. Isto pode ser explicado devido às características físico-químicas de um alimento que variam de região para região, pois dependem de vários fatores como clima e solo.

Tabela 6.2 – Comparação da Caracterização Físico-Química da acerola

Parâmetro	Obtidos	Referência*
Umidade (%)	92,9±2,3	92,4
Ácido Ascórbico ((mgA.A./100mL sol.)	1656,8±20,0	1074
Sólidos Solúveis (°Brix)	6,8	9,2
Acidez Total Titulável (mL de NaOH 0,1N/100g)	56,28±1,04	34,4
pH	4,14±0,01	3,7

* VENDRAMINI e TRUGO (2000)

Na Tabela 6.3, apresenta-se a comparação da caracterização físico-química para a polpa de acerola fresca e observa-se que o valor da acidez total titulável obtido foi bastante inferior ao encontrado por BRASIL *et al.* (2007) e por MACIEL *et al.* (2009). Enquanto o valor do pH determinado é bastante superior aos encontrados por estes mesmos autores. Quanto ao teor de ácido ascórbico, observa-se certa discrepância entre os valores determinados, isto provavelmente se deve ao intervalo de tempo entre a obtenção da polpa e a determinação dessa propriedade.

Tabela 6.3 – Comparação da Caracterização Físico-Química da polpa de acerola

Parâmetro	Obtidos	Referência 1*	Referência 2*
Ácido Ascórbico (mgA.A./100mL sol.)	1466,88±25,0	612,08	1969
Sólidos Solúveis (°Brix)	6,6	ND	6,8
Acidez Total Titulável (g de ácido cítrico/100g)	0,331±0,03	1,4	0,97
pH	3,87±0,02	3,3	3,0

1* BRASIL *et al.*,(2007), 2* MACIEL *et al.*,(2009), ND = Não Determinado

Quanto a geléia de acerola, pode-se observar que os valores de pH e sólidos solúveis determinados, foram superiores ao resultados de MACIEL *et al.* (2009), enquanto os valores do teor de ácido ascórbico e acidez total titulável foram inferiores aos encontrados por estes mesmos autores.

Tabela 6.4 – Comparação da Caracterização Físico-Química da geléia de acerola*

Parâmetro	Obtidos	Referência**
Ácido Ascórbico ((mgA.A./100mL sol.)	976,58±23,8	1317
Sólidos Solúveis (°Brix)	68	64
Acidez Total Titulável (g de ácido cítrico/100g)	0,380±0,04	2,9
pH	3,72±0,02	3,4

* Formulação 3, ** MACIEL *et al.*, (2009)

Uma análise das Tabelas (6.1 – 6.4) nos permite afirmar que a acerola é rica em vitamina C (ácido ascórbico), e que mesmo após a transformação da fruta em polpa ou geléia o valor desse constituinte continua elevado. Este fato torna-se relevante, porque segundo LIMA (2004), além da vitamina, o ácido ascórbico é importante por sua ação antioxidante e estimulação do sistema imunológico, dentre outros benefícios à saúde (que estão sendo investigados) tais como, a inibição de compostos N-nitrosos causadores de câncer no estomago.

A determinação do conteúdo de ácido ascórbico é muito importante, pois além de seu papel fundamental na nutrição humana, sua degradação pode favorecer o escurecimento não enzimático e causar aparecimento de sabor estranho. Além disso, o ácido ascórbico é um importante indicador, pois sendo a vitamina mais termo lábil, sua presença no alimento, indica que, provavelmente, os demais nutrientes também estão sendo preservados (UDDIN *et al.*, 2002).

6.2. – PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS

São apresentados, neste capítulo, os resultados obtidos para as propriedades termofísicas da polpa e da formulação 3 da geléia de acerola, determinadas empiricamente e experimentalmente, os dados referentes as formulações 1 e 2 encontram-se no anexo.

6.2.1. – Massa Específica

No presente tópico são apresentados os valores estimados para a massa específica da polpa e da geléia de acerola, utilizando 3(três) equações preditivas apresentadas no capítulo 1 e também o valor médio obtido através do método picnométrico, esses valores podem ser vistos Nas Tabelas. (6.5) a (6.7).

Tabela 6.5 – Valores da massa específica estimados na temperatura de 25°C

Massa específica (Kgm ⁻³)				
Produto	Alvarado e Romero, 1989	Constenla <i>et al.</i> , 1989	Ramos e Ibarz, 1989	Experimental
Polpa	1023,87	1030,28	1021,95	1028,45
Geléia 1	1302,31	1343,85	1335,35	1274,65
Geléia 2	1314,30	1361,74	1351,05	X
Geléia 3	1306,92	1350,86	1341,36	X

É necessário ressaltar que a geléia 1 foi formulada com 60% de polpa e 40% de açúcar e 1% de pectina e o teor de sólidos solúveis final foi de 67°Brix, a geléia 2 foi formulada com 50% de polpa e 50% de açúcar, 1% de pectina e teor de sólidos solúveis final de 69,6°Brix e a geléia 3 foi formulada com 50% de polpa e 50% de açúcar, 0,5% de pectina e apresentou teor de sólidos solúveis final de 68°Brix.

A tabela 6.5 apresenta os valores da massa específica da polpa e das três formulações da geléia de acerola, estimados pelas equações preditivas e determinados experimentalmente na temperatura de 25°C. Observa-se que os valores teóricos para a polpa obtidos através das equações de ALVARADO e ROMERO (1989) e RAMOS e

IBARZ (1989), situaram-se abaixo do valor experimental, este fato esta de acordo com LIMA *et al.* (2003) que observou esse mesmo comportamento para polpa de umbu.

Observa-se através da tabela 6.5, que o aumento do teor de sólidos solúveis faz com que a massa específica da geléia aumente, o que esta de acordo com o estudo de SOUZA (2008).

Pode-se notar, também, que os valores obtidos com o uso das equações empíricas encontradas na literatura, são próximos dos valores obtidos experimentalmente, mostrando que tais equações podem, na ausência de dados experimentais, serem utilizadas para a predição das massas específicas dos produtos aqui estudados nas concentrações e temperaturas utilizadas.

Através da Tabela 6.6, observa-se que os valores da massa específica obtidos através das correlações empíricas para a polpa de acerola, nas temperaturas de 30 a 80°C, variaram de 993,4 á 1028,93 kgm⁻³, este fato está de acordo com os valores encontradas na literatura para polpas de frutas tais como: polpa de umbu (LIMA *et al.*, 2003), polpa de manga espada (JÚNIOR *et al.*, 2007a) que foram entre 1052,61 a 1063,39 kgm⁻³ e de 1009,38 kgm⁻³ a 1055,73 kgm⁻³, respectivamente.

Tabela 6.6 – Valores da massa específica (kgm⁻³) calculada através de equações propostas na literatura para a polpa de acerola (6,6°Brix)

Temperaturas (°C)						
Modelos	30	40	50	60	70	80
Alvarado e Romero, 1989	1022,45	1019,36	1015,46	1010,21	1003,06	993,40
Constenla <i>et al.</i> , 1989	1028,93	1025,32	1021,08	1016,02	1010,44	1004,24
Ramos e Ibarz, 1989	1019,37	1014,22	1009,06	1003,91	998,75	993,60

Na Tabela 6.7, apresentam-se os valores da massa específica para a formulação 3 da geléia de acerola, obtidos através das equações propostas em literatura para as diferentes temperaturas. Observa-se que ocorre um decréscimo da massa específica com o aumento da temperatura, o que esta relacionado à expansão volumétrica sofrida devido ao aumento do fornecimento de energia ao sistema o que faz as moléculas vibrarem com velocidades maiores, ficando cada vez mais afastadas umas das outras. Este fato esta de acordo com RAMOS e IBARZ (1998), CEPEDA e VILLARÁN (1999), PEREIRA *et al.* (2002),

LIMA *et al.*, (2003), JÚNIOR *et al.* (2007a) e SOUZA (2008), que estudaram o comportamento da massa específica com o aumento da temperatura para suco e purê de pêssgo, suco de maçã, polpa de açaí, polpa de umbu, polpa de manga espada e polpas e néctares de pequenos frutos, respectivamente.

Os valores obtidos para a massa específica da geléia de acerola através das equações empíricas na faixa de temperatura de 25°C a 80°C, ficaram entre 1276,46 a 1349,00 Kg^m⁻³, valores superiores aos encontrados por MOURA *et al.* (2006) para soluções modelos de geléias e doces em massa (no intervalo de 1082,73 à 1174,28 Kg^m⁻³) e por MOURA *et al.* (2008) para geléias e doces em massa light de goiaba e morango (entre 1136,57 à 1148,96 Kg^m⁻³).

Tabela 6.7 – Valores da massa específica (kg^m⁻³) calculadas através de equações propostas na literatura para a geléia 3 (68°Brix)

Temperaturas (°C)						
Modelos	30	40	50	60	70	80
Alvarado e Romero, 1989	1305,50	1302,41	1298,51	1293,27	1286,11	1276,46
Constenla <i>et al.</i> , 1989	1349,00	1344,26	1338,71	1332,07	1324,75	1316,62
Ramos e Ibarz, 1989	1338,79	1333,63	1328,48	1323,32	1318,17	1313,01

6.2.2. – Calor Específico

Neste tópico são apresentados os valores estimados para o calor específico da polpa e da geléia de acerola, utilizando-se dois modelos teóricos.

Na Tabela 6.8 apresentam-se os valores do calor específico da polpa de acerola, estimados através das equações empíricas. Obteve-se valores entre 4,014 a 4,087 Jg⁻¹°C⁻¹, estes estão na mesma faixa dos encontrados por SILVA (2008), entre 3,26 à 4,05 Jg⁻¹°C⁻¹ para polpa de jaca, e são superiores aos valores encontrados por LIMA *et al.* (2003) (3,21 à 3,67 Jg⁻¹°C⁻¹) e ARAUJO *et al.* (2004) (3,13 à 3,24 Jg⁻¹°C⁻¹), para polpa de umbu e polpa de cupuaçu, respectivamente.

Tabela 6.8 – Valores do calor específico ($\text{Jg}^{-1}\text{°C}^{-1}$) calculados através de equações propostas na literatura para a polpa de acerola (6,6°Brix)

Temperaturas (°C)							
Modelos	25	30	40	50	60	70	80
Manoar et al., 1991	4,023	4,025	4,029	4,032	4,036	4,039	4,043
Watson apud Peacock, 1995	4,014	4,022	4,039	4,053	4,066	4,078	4,087

Na Tabela 6.9 apresentam-se os valores do calor específico para a terceira formulação da geléia de acerola, estimados através das correlações empíricas encontradas na literatura, obteve-se valores entre 2,166 a 2,899 $\text{Jg}^{-1}\text{°C}^{-1}$. Estes valores estão na mesma faixa dos encontrados por MOURA *et al.* (2006) e (2008) para soluções modelos de geléias e doces em massa (entre 2,94 e 3,3 $\text{Jg}^{-1}\text{°C}^{-1}$) e geléias e doces em massa light (entre 2,88 e 3,37 $\text{Jg}^{-1}\text{°C}^{-1}$).

Tabela 6.9 – Valores do calor específico ($\text{Jg}^{-1}\text{°C}^{-1}$) calculados através de equações propostas na literatura para a geléia 3 (68°Brix)

Temperaturas (°C)							
Modelos	25	30	40	50	60	70	80
Manoar et al., 1991	2,166	2,186	2,233	2,281	2,328	2,375	2,415
Watson apud Peacock, 1995	2,594	2,623	2,681	2,736	2,788	2,840	2,899

Analisando as Tabelas 6.8 e 6.9, pode-se observar que o calor específico apresenta comportamento inverso a massa específica quanto à temperatura, ou seja, é diretamente proporcional a temperatura para os produtos aqui estudados. Verifica-se também que os valores estimados para a polpa são maiores do que os valores estimados para a geléia, evidenciando a grande influência da umidade na determinação desse parâmetro, visto que a água apresenta o maior valor de calor específico (em torno de $4,2\text{Jg}^{-1}\text{°C}^{-1}$) em relação a todos os outros componentes do alimento. Segundo LEWIS (1987) e SILVA (2008), devido às características únicas das ligações de hidrogênio, a água apresenta um calor específico bastante elevado em relação a outras substâncias, conseqüentemente, o calor específico de um produto alimentício é significativamente afetado pela quantidade de água

presente e seu estado físico. RIBEIRO *et al.* (2002) determinou experimentalmente este parâmetro para a fruta de acerola e obteve um valor de $3,7115 \text{Jg}^{-1} \text{°C}^{-1}$, que é um valor intermediário para os aqui encontrados.

6.2.3. – Difusividade térmica

Agora, serão apresentados os valores estimados para a difusividade térmica da polpa e da geléia de acerola, utilizando três modelos teóricos encontrados na literatura (RIEDEL, 1969; MARTENS, 1980 e RENAUD, 1990) e também os valores experimentais médios obtidos através do método Flash.

Devido a ausência na literatura de valores das propriedades termofísicas para os produtos de acerola, utilizou-se nesse trabalho, para a determinação experimental da difusividade térmica através do método Flash, valores de calor específico calculados empiricamente pela equação de MANOAR *et al.* (1991) e o valor da massa específica determinado experimentalmente pelo método picnométrico, para a polpa e a geléia de acerola. Esse procedimento teve como objetivo, testar a viabilidade do método Flash para medir a difusividade térmica de produtos líquidos e em gel.

Nas Tabelas 6.10 (para polpa) e 6.11 (para a geléia) são apresentados os valores da difusividade térmica estimados pelos modelos teóricos. Os valores estimados pelas equações preditivas para a polpa de acerola (Tabela 6.10) estão na faixa de valores entre 1 e $2 \times 10^{-7} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$, que é a mesma encontrada por diversos autores para polpas de frutas, entre eles: BHOWMIK & HAYAKAWA (1979), ALVARADO (1994), SIMÕES (1997) e LIMA *et al.* (2003), estudando polpa de maçã e tomate, polpa de mamão, polpa de manga e polpa de umbu, respectivamente.

Tabela 6.10 – Valores empíricos da difusividade térmica ($\text{m}^2 \text{s}^{-1} \times 10^{-7}$) para a polpa de acerola (6,6°Brix)

Temperaturas (°C)							
Modelos	25	30	40	50	60	70	80
Riedel, 1969	1,44	1,46	1,49	1,53	1,55	1,58	1,60
Martens, 1980	1,40	1,41	1,44	1,47	1,50	1,53	1,56
Renaud, 1990	1,43	1,44	1,45	1,46	1,47	1,48	1,49

Analisando a Tabela 6.11, pode-se ver que os valores empíricos para a geléia de acerola, situaram-se entre 1,07 à 1,37 $\text{m}^2\text{s}^{-1} \times 10^{-7}$ que estão na mesma faixa dos encontrados experimentalmente por MOURA *et al.* (2006), MOURA *et al.* (2008) e BETTA *et al.* (2009), para soluções modelos de geléias e doces em massa, geléias e doces em massa light e geléia de damasco, respectivamente.

Tabela 6.11 – Valores empíricos da difusividade térmica ($\text{m}^2\text{s}^{-1} \times 10^{-7}$) para a geléia 3 (68°Brix)

Temperaturas (°C)							
Modelos	25	30	40	50	60	70	80
Riedel, 1969	1,07	1,08	1,09	1,10	1,11	1,12	1,13
Martens, 1980	1,05	1,06	1,09	1,12	1,15	1,18	1,26
Renaud, 1990	1,31	1,31	1,32	1,33	1,34	1,36	1,37

Na determinação da difusividade térmica através do método Flash, o modelo escolhido no equipamento Flash foi o modelo em 3(três) camadas com perda de calor, por considerarmos o mais realista uma vez que considera eventuais perdas por convecção, permitindo obter resultados mais precisos para a difusividade térmica.

Realizou-se uma série de ensaios com o objetivo de se medir a difusividade e a condutividade térmica da polpa e da geléia de acerola. Os ensaios para a polpa de acerola foram realizados no intervalo de temperatura de 30 a 60°C, com 5(cinco) repetições para cada temperatura conforme mostrado na Figura 6.1. Nesta figura podemos ver os parâmetros das medidas, tais como a identificação da amostra, laboratório, operador, data da análise, modelo, material das camadas, diâmetro da amostra, bem como o horário e a temperatura de cada tiro, o valor da difusividade calculado e o desvio padrão, a voltagem e a duração de cada tiro.

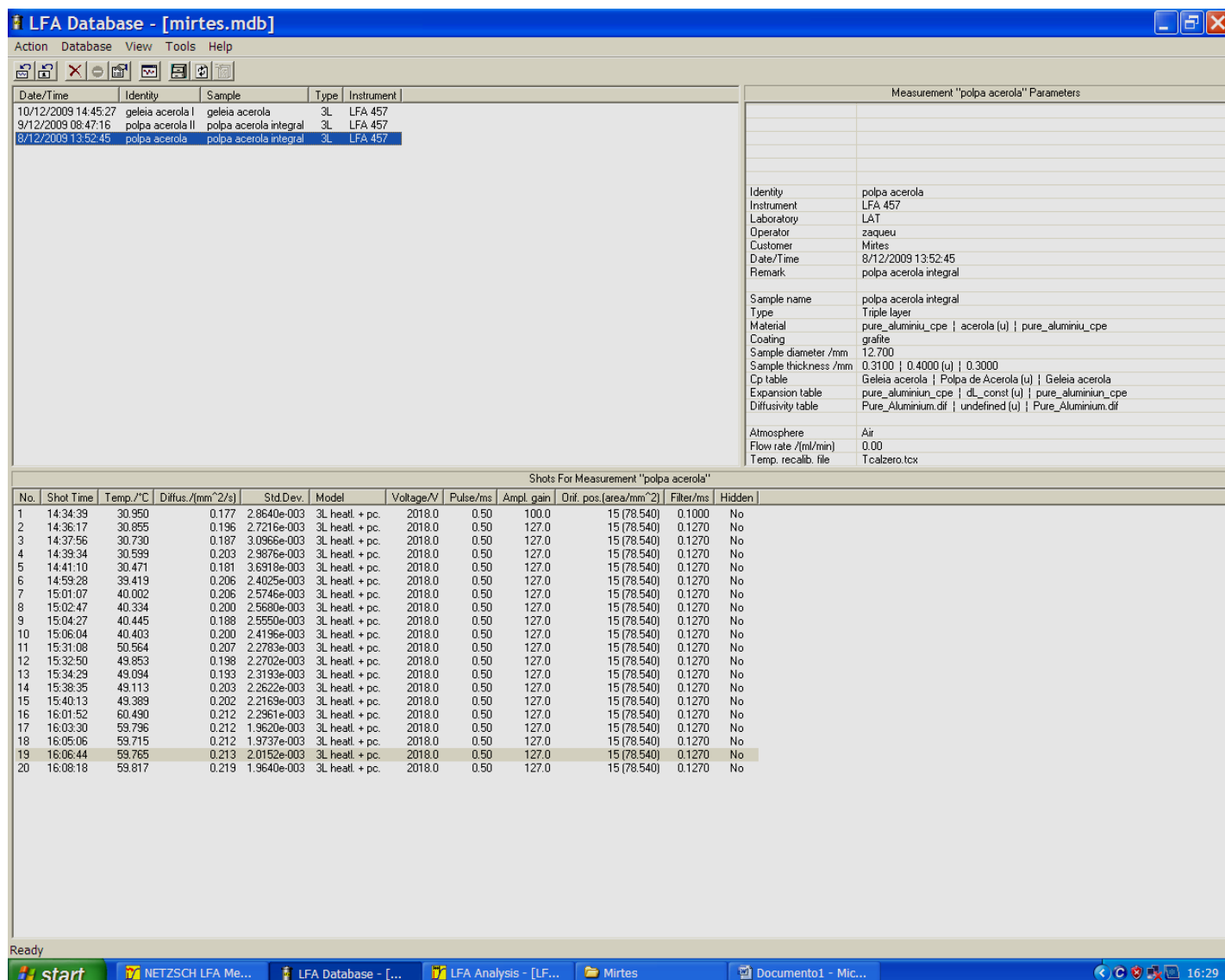


Figura 6.1 – Relatório obtido através do método Flash para a polpa de acerola

Observa-se que os valores experimentais da difusividade térmica obtidos para a polpa de acerola, variaram entre $1,77$ a $2,19 \text{ m}^2\text{s}^{-1} \times 10^{-7}$, que estão próximos aos valores encontrados na Literatura para produtos semelhantes. Pode-se notar também que os valores do desvio padrão se encontram na faixa de $1,9620$ à $3,6918 \times 10^{-3}$, o que torna o método bastante confiável.

Na Figura 6.2, o gráfico central representa os valores médios da difusividade e da condutividade térmica para a polpa de acerola, obtida através do método Flash. O gráfico inferior esquerdo mostra a duração do pulso de energia liberado para perturbar

termicamente a amostra com objetivo de criar um gradiente de temperatura entre as duas faces da cápsula. Acrescente-se que a área abaixo da curva representa a energia total liberada pelo pulso térmico.

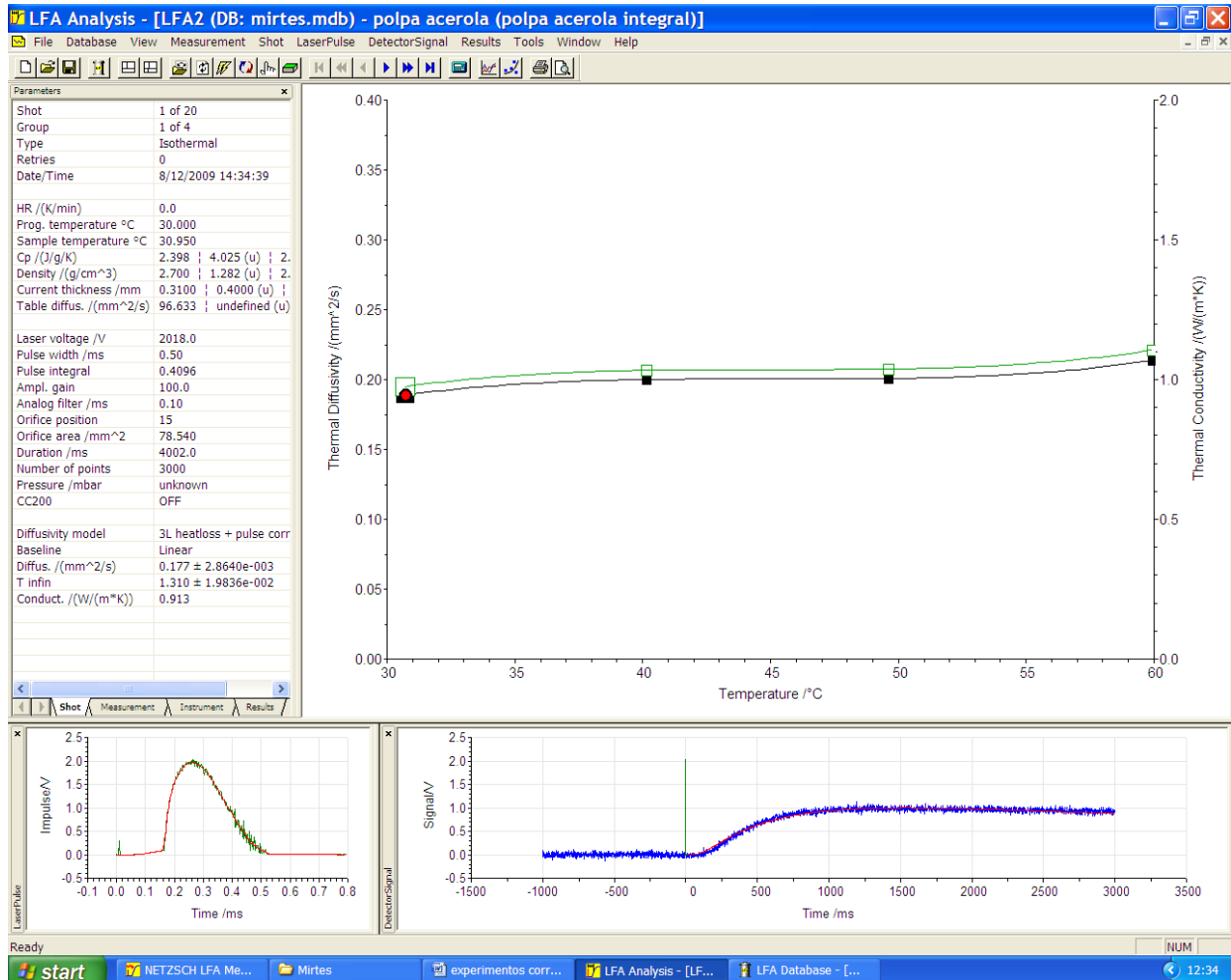


Figura 6.2 – Resultados médios obtidos através do método Flash para a polpa de acerola

O gráfico inferior direito mostra a evolução da temperatura transiente no centro da superfície oposta a perturbação térmica. A linha azul representa a evolução transiente da temperatura experimental medida e a linha vermelha a temperatura teórica calculada da solução da equação de energia utilizando a difusividade térmica medida na experiência Flash. As curvas que ilustram a duração do pulso são concernentes apenas a temperatura de 30,950 °C. Assim, pode-se observar que a temperatura teórica é perfeitamente consistente com a temperatura experimental medida.

Nesta figura também são apresentados os dados utilizados no cálculo das propriedades pelo Equipamento Flash, tais como: o número de pulsos, a temperatura

programada, a temperatura real dos pulsos, o valor do calor específico e da densidade informados inicialmente, as espessuras das camadas, a voltagem do laser, o modelo utilizado no cálculo da difusividade térmica, entre outros dados.

Para a geléia de acerola, os ensaios foram realizados na faixa de 30 a 80°C e para testar a reprodutibilidade ou grau de concordância entre os resultados de medições sucessivas dos valores estimados, em cada temperatura de referência, foram feitos 10 (dez) medidas da difusividade térmica. As tabelas 6.12 e 6.13 mostram os valores medidos da difusividade térmica e o desvio padrão indicativo do grau de reprodutibilidade obtido na série de ensaios.

Os resultados numérico dispostos nas Tabelas 6.12 e 6.13, nos permite visualizar que existem valores medidos da difusividade que são fisicamente inconsistentes para a natureza do produto, ou seja, a difusividade térmica deve crescer com a temperatura. Neste contexto, se faz necessário expurgar os ensaios que apresentam comportamento contrário ao esperado fisicamente.

Os resultados do desvio padrão mostram que o menor grau de reprodutibilidade ocorre nas temperaturas de 50 e 70°C, respectivamente 0.00341 e 0.00451. Os fatores que podem afetar a reprodutibilidade das medidas durante os ensaios estão associados:

- A falta de controle das condições de testes (mudança de temperatura, mudança de umidade, etc.) no Laboratório Análise Térmica que podem afetar a sensibilidade dos instrumentos de medidas e controles de temperaturas;
- Acumulo de sujeiras nas lentes que protegem o sensor de temperatura;
- Mudança nas temperaturas de medidas;
- O Nível de ruído na rede de fornecimento de eletricidade, constatado no sinal que mede a evolução da temperatura;
- As variações da tensão na rede de fornecimento de eletricidade que interfere diretamente na quantidade de energia que é liberada no pulso térmico característico da experiência flash. Em consequência, o evolução da temperatura transiente teórica que depende da magnitude, duração e distribuição do pulso sobre a superfície irão induzir erros experimentais na estimação da difusividade térmica.

Tabela 6.12 – Valores experimentais da difusividade térmica nas temperaturas de 30 à 50°C

Temperatura de Referência (°C)	Ensaio	Temperatura (°C)	Difusividade Térmica (mm ² s ⁻¹)	Valor médio	Desvio Padrão
30.0	1	31.230	0.111	0.121	0.00244
	2	31.246	0.132		
	3	31.258	0.121		
	4	31.302	0.120		
	5	31.341	0.128		
	6	31.365	0.120		
	7	31.360	0.106		
	8	31.378	0.127		
	9	31.400	0.125		
	10	31.439	0.121		
40.0	1	40.807	0.132	0.131	0.00254
	2	40.959	0.129		
	3	39.937	0.140		
	4	39.424	0.132		
	5	39.056	0.151		
	6	39.188	0.083		
	7	39.641	0.135		
	8	39.790	0.132		
	9	39.907	0.134		
	10	40.002	0.143		
50.0	1	49.203	0.130	0.129	0.00341
	2	48.787	0.142		
	3	49.450	0.138		
	4	49.783	0.131		
	5	49.751	0.121		
	6	49.499	0.129		
	7	49.167	0.141		
	8	49.359	0.126		
	9	49.535	0.115		
	10	49.610	0.114		

Tabela 6.13 – Valores experimentais da difusividade térmica nas temperaturas de 60 à 80°C

Temperatura de Referência (°C)	Ensaio	Temperatura (°C)	Difusividade Térmica (mm ² s ⁻¹)	Valor médio	Desvio Padrão
60.0	1	60.501	0.130	0.144	0.00166
	2	59.219	0.140		
	3	59.211	0.134		
	4	59.203	0.146		
	5	59.562	0.130		
	6	59.711	0.130		
	7	59.857	0.140		
	8	59.946	0.136		
	9	60.027	0.140		
	10	60.095	0.142		
70.0	1	70.518	0.132	0.139	0.00431
	2	69.697	0.144		
	3	69.751	0.138		
	4	69.700	0.135		
	5	69.703	0.137		
	6	69.833	0.144		
	7	69.922	0.142		
	8	70.014	0.141		
	9	70.084	0.139		
	10	70.134	0.140		
80.0	1	80.026	0.146	0.148	0.00188
	2	80.196	0.147		
	3	80.068	0.144		
	4	80.198	0.146		
	5	80.205	0.151		
	6	80.218	0.152		
	7	80.262	0.141		
	8	80.274	0.151		
	9	80.288	0.151		
	10	80.304	0.152		

Na Figura 6.3, apresenta-se o gráfico obtido pelo equipamento FLASH para os valores médios da difusividade e condutividade térmica da geléia de acerola, após serem expurgados os valores dos ensaios que apresentavam comportamento inverso ao esperado.

No canto superior esquerdo da figura encontramos os valores da difusividade térmica determinadas através de 5(cinco) modelos disponíveis no software de análise e também a escolha do modelo que apresenta o melhor valor.

O programa de análise considera as diversas fontes de erro das medições: incertezas relacionadas com a medição, temperatura, tempo, correção de pulso, incertezas concernentes as dimensões e as propriedades da cápsula. Isto nos permitiu estimar o desvio padrão que foi da ordem de grandeza de 10^{-3} .

Os valores médios encontrados experimentalmente através do método Flash para a geléia de acerola (jelly) situaram-se entre 0,124 a 0,148 mm^2s^{-1} , valores superiores, porém próximos aos encontrado por BETTA *et al.* (2009) para geléia de damasco (jam), que foi de $0,122 \pm 0,005 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$, considerando que os produtos apresentam composição diferentes, o teor de umidade, por exemplo foi de 49,38% para a geléia de damasco e entre 30 e 39% para a geléia de acerola, além do que o termo “jam” é usado para geléias feitas de frutas inteiras, esmagadas ou picadas, é um produto consistente e macio, enquanto o termo “jelly” refere-se a geléias feitas de suco ou polpa de frutas que são claras e brilhantes e firmes. Podemos observar que os valores teóricos obtidos através das correlações empíricas de RIEDEL (1969) e de MARTENS (1980), situam-se abaixo dos valores experimentais, comportamento semelhante ao encontrado por LIMA *et al.* (2003).

MOURA *et al.* (2006) encontraram valores entre 1,34 e 1,489 $\text{m}^2\text{s}^{-1} \times 10^{-7}$ para soluções modelos de geléias e doces em massa e MOURA *et al.* (2008) encontraram valores no intervalo de 1,118 a 1,51 $\text{m}^2\text{s}^{-1} \times 10^{-7}$ para geléias e doces em massa light. Sendo assim, tanto os valores empíricos quanto os valores experimentais encontrados por este trabalho, encontram-se na mesma faixa dos valores encontrados na Literatura.

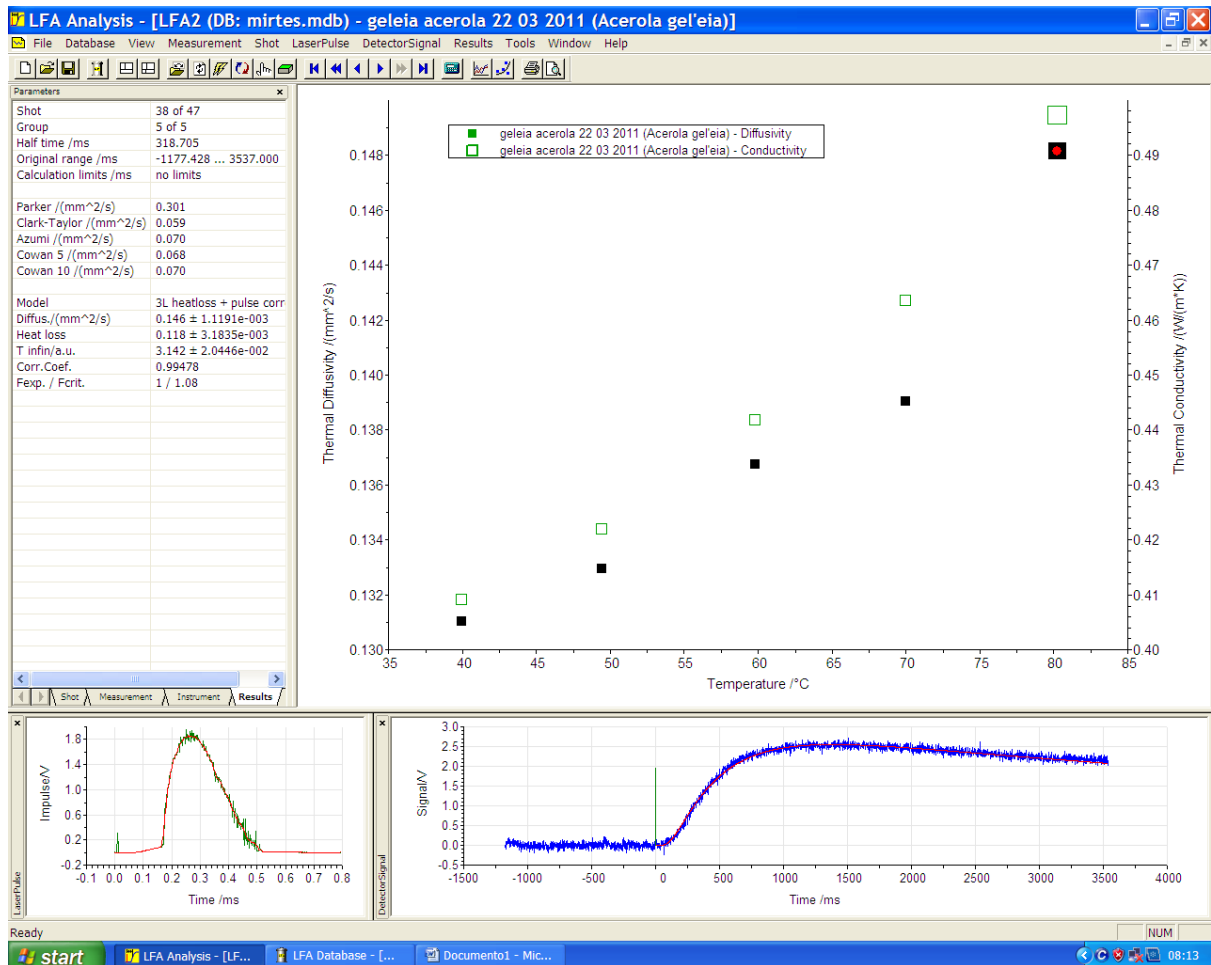


Figura 6.3 – Resultados médios obtidos através do método Flash para a geléia de acerola

6.2.4. – Condutividade térmica

Neste tópico, serão apresentados os valores estimados para a condutividade térmica da polpa e da geléia de acerola, utilizando dois modelos teóricos e também os valores experimentais médios obtidos através do método Flash.

Podemos observar através da Tabela 6.14 que o valor da condutividade térmica obtida através das equações empíricas para a polpa de acerola se encontram na faixa de 0,570 a 0,657 $\text{Wm}^{-1}\text{°C}^{-1}$, valores próximos aos valores encontrados na literatura para polpas e sucos de frutas. LIMA *et al.* (2003) encontrou valores na faixa de 0,499 à 0,588 $\text{Wm}^{-1}\text{°C}^{-1}$ para polpa de umbu, MATTOS (2007) encontrou valores médios de 0,583 $\text{Wm}^{-1}\text{°C}^{-1}$ para polpa de acerola.

Os valores obtidos para a condutividade térmica da polpa de acerola através do método Flash estão no intervalo de 0,913 à 1,1 $\text{Wm}^{-1}\text{°C}^{-1}$. Conforme visto na Figura 6.2, estes valores são superiores aos encontrados na literatura para produtos similares, e também aos valores empíricos encontrados por este trabalho.

Tabela 6.14 – Valores empíricos da condutividade térmica ($\text{Wm}^{-1}\text{°C}^{-1}$) para a polpa de acerola (6,6°Brix)

Temperaturas (°C)							
Modelos	25	30	40	50	60	70	80
Riedel, 1969	0,570	0,594	0,608	0,620	0,631	0,642	0,651
Constenla, 1989	0,594	0,599	0,611	0,623	0,634	0,645	0,657

Na Tabela 6.15 serão apresentados os valores da condutividade térmica estimados pelos modelos teóricos. Os valores estimados pelas equações preditivas para a geléia de acerola estão entre 0,375 e 0,437 $\text{Wm}^{-1}\text{°C}^{-1}$, que são na mesma faixa dos valores encontrados por MOURA *et al.* (2006 e 2008), para produtos similares.

Tabela 6.15 – Valores empíricos da condutividade térmica ($\text{Wm}^{-1}\text{°C}^{-1}$) para a geléia 3

Temperaturas (°C)							
Modelos	25	30	40	50	60	70	80
Riedel, 1969	0,386	0,390	0,399	0,407	0,415	0,422	0,428
Constenla, 1989	0,375	0,381	0,392	0,403	0,414	0,426	0,437

Os valores experimentais médios obtidos através do método Flash situaram-se entre 0,384 e 0,497 $\text{Wm}^{-1}\text{°C}^{-1}$, para a geléia de acerola. Observa-se que os valores experimentais encontrados foram próximos aos valores encontrados através das equações preditivas, sabemos que a condutividade térmica, como todas as propriedades termofísicas, é grandemente influenciada pela composição química do alimento e pelas condições de processamento. Como não foram encontradas na literatura consultada equações preditivas para geléias, utilizamos as equações utilizadas para suco de frutas, leite e solução de açúcar (RIEDEL, 1969) e suco clarificado de maçã (CONSTENLA *et al.*, 1989), observando que estas equações permitem a estimativa aproximada da difusividade térmica quando os dados experimentais não estão disponíveis.

MOURA *et al.* (2006) encontraram valores entre 0,446 e 0,546 para soluções modelos de geléias e doces em massa e MOURA *et al.* (2008) encontraram valores entre 0,37 e 0,548 para geléias e doces em massa light, portanto podemos afirmar que tanto os valores obtidos pelo uso das equações empíricas quanto os valores obtidos pelo método Flash, para a geléia de acerola, apresentam boa concordância com os encontrados na literatura.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Conclusões

O interesse por alimentos com atributos funcionais, como é o caso da acerola por seu elevado teor de ácido ascórbico, justifica maiores esforços de se estudar o potencial do uso industrial de frutas regionais. A geléia de acerola apresentou características favoráveis para o consumo e certamente representa uma opção a mais ao pequeno produtor e a fruticultura brasileira.

O estudo apresentado tratou da aplicação do método Flash na estimativa das propriedades termofísicas de produtos alimentícios, em especial da geléia de acerola.

Inicialmente foi realizada pesquisa bibliográfica a cerca de outros trabalhos relacionados ao tema envolvido, e foi constatada que existia uma necessidade de se avançar no estudo da caracterização térmica de alimentos em géis e pastosos.

Definiu-se e fabricou-se o produto a ser estudado termofisicamente.

Equações preditivas foram usadas para estimar as propriedades termofísicas da geléia.

Testes experimentais foram realizados no equipamento Flash, para verificar a viabilidade da aplicação desse método a géis alimentícios e materiais pastosos.

Os modelos, disponíveis no programa de análise de dados, levam em consideração a influência da cápsula sobre a temperatura da face posterior e requer o conhecimento das dimensões e composição da amostra.

Nesse estudo, o procedimento de estimação foi baseado em um modelo de difusão de calor transiente em três camadas, o modelo de Cowan foi usado para identificar a difusividade térmica.

Comparações entre os valores estimados através das equações empíricas e dos métodos experimentais foram realizadas.

O presente estudo mostra que o método FLASH foi utilizado com sucesso para amostras líquidas e em forma de géis, o que indica a possibilidade de então ser utilizado para se estimar com precisão a difusividade térmica, a condutividade térmica e o calor específico para uma gama de outros produtos líquidos, géis e pastosos.

Foi feita a implementação do modelo matemático com o uso do Fortran, para determinar o perfil transiente teórico da distribuição de temperatura para a amostra confinada entre camadas de alumínio.

Os resultados foram apresentados em termos da difusividade térmica e da condutividade térmica. Os resultados foram comparados com os valores encontrados na literatura para produtos similares já que não existe na literatura resultados para o mesmo produto.

O trabalho permitiu disponibilizar valores para condutividade térmica e difusividade térmica de géis de acerola para alimentar códigos de cálculos para dimensionamento de processos industriais.

Perspectivas

Sugere-se como perspectivas de avanço na qualidade deste trabalho a inclusão de fatores relevantes ao entendimento do processo físico, tais como:

- ✓ A realização de experimentos no equipamento FLASH para a estimativa da difusividade térmica, condutividade e do calor específico para outros materiais géis e pastosos;
- ✓ Resolver um problema inverso de condução de calor para identificação dos parâmetros do modelo teórico;
- ✓ Realizar um estudo de sensibilidade aos parâmetros para identificar a influência de cada parâmetro na evolução temporal da temperatura.
- ✓ Desenvolver um modelo matemático que represente a transferência de calor fisicamente mais realista, ou seja, multicamadas, cilíndrico e bidimensional, incluindo perdas por convecção, radiação e eventuais presença de efeitos convectivos, tensões superficiais entre o produto e as superfícies da cápsula.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVARADO, J. D., ROMERO, C. H., 1989, “Physical properties of fruits: I-II. Density and viscosity of Juice as function of soluble solids content and temperature”, *Latin American Applied research*, v. 19, n.15, pp. 15–21.
- ALVARADO, J.D., 1994, “Propriedades Físicas de frutas: IV Difusividade y conductividad térmica efectiva de pulpas”. *Latin American Applied Research*, v.24, pp.41-47.
- AOAC – Association of Official Analytical Chemists, 1995, *Official Methods of Analysis*, v.2, 16 ed., Washington.
- ARAÚJO, J. L.; QUEIROZ, A. J. M.; FIGUEIREDO, R. M. F., 2004, “Propriedades Termofísicas da polpa de cupuaçu com diferentes teores de sólidos”, *Ciencia Agrotecnologica*, v. 28, n. 1, pp. 126-134.
- ASTM, E 1461-01, Standard Test Method for Thermal Diffusivity by the Flash Method,
- BLACKWEL, J. H., 1954, “A Transient-Flow Method for Determination of Thermal Constants of Insulating Materials in Bulks”, *Journal of Applied Physics*, v. 25, 2, pp.137-144.
- BECK, J. V.; ARNOUD, K. J., 1977, *Parameter Estimation in Engineering and Science*. New York: John Wiley & Sons.
- BECK, J. V.; WOODBURY, K. A., 1998, “Introductory Article – Inverse Problems and Parameter Estimation: Integration of Measurements and Analysis”, *Meas. Sci. Technol.*, v.9, pp.839-847.
- BENASSI, M.T.; ANTUNES, A.J., 1988, “A Comparison of Meta-phosphoric and oxalic acids as extractant solutions for the determination of vitamin C in selected vegetables”. *Arquivos de Biologia e Tecnologia*, v. 31, n. 4, pp.507-513.
- BETTA, G., RINALDI, M.; BARBANTI, D.; MASSINI, R., 2009, “A Quick Method for Thermal Diffusivity Estimation: Application to Several Foods”, *Journal of Food Engineering*, n. 91, pp. 34-41.

- BHOWMIK, S.R.; HAYAKAWA, K., 1979, "A New Method for determining the apparent thermal diffusivity of thermally conductive food". *Journal of Food Science*, v.44, n.2, pp.469-474.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Resolução n. 12 do CNNPA**. Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos, de 24 de julho de 1978.
- BRASIL, I.M.; TELES, K.H.; OLIVEIRA, G.S.F.; MAIA, G.A.; FIGUEIREDO, R.W., 2007, "Physicochemical Changes During extraction and Concentration of acerola juice (*Malpighia emarginata* D.C) using Pectinases and Clarifying Agents". *Brazilian Journal of Food Technology*, v.10, n.4, pp.266-270.
- CARBONERA, L.; CARCIOFI, B. M.; HUBER, E.; LAURINDO, J. B., 2003, "Determinação Experimental da Difusividade Térmica de uma Massa de Tomate Comercial", *Brazillian Journal of Food Technology*, v. 6, n. 2, pp. 285–290.
- CAPE J. and LEHMAN, g. 1963, "Temperature and Finite Pulse-Time Effects in the Flash Method for Measuring Thermal Diffusivity", *Journal Applied Physics*, v. 34, n. 7, pp. 1909-1913.
- CEPEDA, E.; VILLARAN, M.C., 1999, "Density and viscosity of *Malus floribunda* Juice as a function of concentration and temperature". *Journal of Food Engineering*, v. 41, n.2, p-p.103-107.
- CHOY, Y.; OKOS, M. R., 1983, "The thermal properties of tomato Juice concentrates", *Transactions of the ASAE*, v. 1, n. 26, pp. 305–311.
- CLARK III, L. and TAYLOR, R., 1975, "Radiation Loss in the Flash Method for Diffusivity", *Journal Applied Physics*, v. 46, n. 2, pp. 714-719.
- CONSTENLA, D. T.; LOZANO, J. E.; CRAPISTE, G. H., 1989, "Thermophysical properties of clarified apple juice as a function of concentration and temperature", *Journal of Food Science*, v. 54, n. 3, pp. 663–668.
- COQUARD, R.; PANEL, B., 2009, "Adaptation of the FLASH Method to the Measurement of the Thermal Conductivity of Liquids or Pasty Materials", *International Journal of Thermal Sciences*, v. 48, pp. 747–760.
- COWAN, R., 1961, "Proposed Method of Measuring Thermal Diffusivity at High Temperature", *Journal Applied Physics*, v. 32, n. 7, pp. 1363-1369.
- COWAN, R., 1963, "Pulse Method of Measuring Thermal Diffusivity at High Temperatures", *Journal Applied Physics*, v. 34, n. 4, pp. 926-927.

- FONSECA, H. M., 2007, *Caracterização Termofísica de Nanofluidos*, Dissertação (Mestre em Ciências de Engenharia Mecânica), COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- FONTANA, A. J., VARITH, J., IKEDIALA, J., REYES, J. , WACKER, B., 1999, “Thermal properties of selected foods using a dual needle heat-pulse sensor”, ASAE/CSAE-SCGR Annual International Meeting, Toronto Canada.
- HWANG, M.P.; HAYAKAWA, K., 1979, “A specific heat calorimeter for foods”, *Journal of Food Science*, v. 44, n. 2, p. 435- 448.
- IAL – Instituto Adolfo Lutz, 1985, *Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos químicos e físicos para Análises de Alimentos*, 3 ed., v.1, São Paulo.
- INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P., 2003, *Fundamentos de Transferência de Calor e Massa*. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.
- JARAMILLO-FLORES, M. E.; HERNANDEZ-SANCHEZ, H., 2000, “Thermal Diffusivity of Soursop (*Annona muricata* L.) pulp”, *Journal of Engineering*, v. 46, n. 2, pp. 139-143.
- JÚNIOR, E. E. D.; QUEIROZ, A. J. M.; FIGUEIREDO, R. M. F., 2007a, “Determinação e Elaboração de Modelos de Predição da Massa Específica da Manga Espada”. *Revista Educação Agrícola Superior*, v. 22, n.1, pp.39-42.
- JÚNIOR, E. E. D.; QUEIROZ, A. J. M.; FIGUEIREDO, R. M. F., 2007b, “Determinação da Difusividade Térmica da polpa de Manga Espada”. *Revista Educação Agrícola Superior*, v. 22, n.1, pp.43-46.
- KAZARIAN, E. A., HALL, C. V., 1965, “Thermal properties of grains”. *Transactions of the ASAE*, v. 8, n. 1, pp.33–48.
- LAMB, J., 1976, “Influence of Water on the Thermal properties of foods”. *Chemistry and Industry*, v.24, pp.1046-1048.
- LAZARD, M.; ANDRÉ, S.; MAILLET, D., 2004, “Diffusivity Measurement of semi-transparent media: Model of the coupled Transient Heat Transfer and Experiments on glass, silica glass and zinc selenide”, *International Journal Heat Mass Transfer*, v. 47, pp. 477-487.
- LECHNER, T.; HAHNE, E., 1993, “Finite Pulse Time Effects in Flash Diffusivity Measurements”, *Thermochimica Acta*, v. 218, pp. 341-350.
- LEWIS, M. J., 1987, “Physical Properties of Foods and Food Processing Systems”, Chichester, England:Ellis Horwood.

- LEWIS, M. J., 1993, "Propriedades físicas de los alimentos y de los sistemas de processado", *Zaragoza: Acribia*, 494p.
- LIMA, I. J. E.; QUEIROZ, A. J. M.; FIGUEIREDO, R. M. F., 2003, "Propriedades termofísicas da polpa de Umbu". *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, Campina Grande, Especial, n.1, pp.31-42.
- LIMA, A.C., 2004, *Estudo para a agregação de valor aos produtos de caju: Elaboração de formulações de fruta e castanha em barras*. Tese (doutor em Tecnologia de Alimentos), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Unicamp, Campinas, SP.
- MACIEL, M.I.S.; MELO, E.A.; LIMA, V.L.A.G.; SILVA, W.S.; MARANHÃO, CM.C.; SOUZA, K.A., 2009, "Características Sensoriais e Físico-Químicas de geléias mistas de manga e acerola". *Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos*, v. 27, n.2, pp.247-256.
- MANOHAR, B.; RAMAKRISHN, P.; UDAYASANKAR, K., 1991, "Some physical properties of tamarind (*Tamarindus indica* L.) juice concentrates", *Journal of Food Engineering*, v.13, n. 4, pp. 241-258.
- MARTENS, T., 1982, *Mathematical model of heat processing in flat containers*. Ph. D. Thesis. Katholeike University, Leuven, Belgium, 1980. Apud: Singh, R.P. Thermal Diffusivity in Food Processing, *Food Technology*, v.36, n.2, pp.87-91.
- MATTOS, J.S., 2007, *Banco de Dados de Propriedades Termofísicas de Produtos Hortícolas*. Dissertação (Mestre em Engenharia Agrícola), Universidade Estadual de Campinas, SP.
- MEHLING, H.; HAUTZINGER, G.; NILSSON, O.; FRICKE, R.J., 1998, "Thermal Diffusivity of semitransparent materials determined by the Laser-Flash Method Applying a New Analytical Model" *International Journal Thermophysics*, v. 19, n. 3, pp. 941-949.
- MÉLO, E.A.; LIMA, V.L.A.G.; NASCIMENTO, P.P., 1999, "Formulação e avaliação físico-química e sensorial de geléia mista de pitanga e acerola". *Boletim CEPPA*, v.17, n.1, pp.33-44.
- MENDONÇA, S. L. R., 2003, *Transferência de Calor em frutas submetidas a tratamento térmicos: modelagem e estimação da difusividade térmica*. Tese de D.S.c., UFPB, João Pessoa, PB, Brasil.
- MOHSENIN, N. N., 1980, *Thermal Properties of Foods and Agricultural Materials*. New York, NY. Gordon and Breach Pub. Inc. 407p.

- MOTA, R.V., 2007, “Características Químicas e Aceitabilidade de geléias de Amora-preta de baixo teor de sólidos solúveis”, *Brazilian Journal of food Technology*, v. 10, n. 2, p. 116-121.
- MOURA, S.C.S.R.; FRANÇA, V.C.L.; LEAL, A.M.C.B., 2003, “Propriedades termofísicas de soluções modelo similares a sucos Parte I”, *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 23, n. 1, p. 62-68.
- MOURA, S.C.S.R.; ALMEIDA, M.E.M.; ANJOS, V.D.; VISSOTTO, F.Z.; FEFIM, D.A., 2006, “Propriedades Físico-Químicas e Termofísicas de soluções modelo de geléias e doces em massa”, XX SBCTA – Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Curitiba – Paraná.
- MOURA, S.C.S.R.; PRATI, P.; ORMENESE, R.C.; VISSOTTO, F.Z.; RAFACHO, M., 2008, “Avaliação da aplicação de hidrocolóides em doces cremosos e geléias light”, Anais do XXI SBCTA – Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Belo Horizonte.
- NACHTIGALL, A. M.; SOUZA, E. L.; MALGARIM, M. B.; ZAMBIAZI, R. C., 2004, “Geleias Light de Amora-preta”, *Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos*, v. 22, n. 2, pp. 337-354.
- NETZSCH, instruments Inc., Gerätebau GmbH: Instruction Manual LFA 457 MicroFlash™, 2008.
- OLIVEIRA, S.D.; CAMARGO, D.; MACHADO, P.P.; BORGES, S. V., 2001, “Condutividade Térmica do suco de laranja”, *Revista Brasilia de Produtos Agroindustrias*, v. 3, n. 1, pp. 101-104.
- OLIVEIRA, E.P., 2009, *Estimação da Difusividade Térmica de Iogurtes Comerciais – Aplicação do Método FLASH*. Dissertação (Mestre em Engenharia Mecânica), Universidade Federal da Paraíba, UFPB, João Pessoa, PB.
- OLIVEIRA, A.S.S., 2010, *Estudo Teórico Experimental da Dinâmica de Temperatura no interior de uma cavidade cilíndrica*. Tese (Doutor em Engenharia Mecânica), Universidade Federal da Paraíba, UFPB, João Pessoa, PB.
- ÖZİŞİK, M. N., 1993, *Heat Conduction*. 2 ed. New York, John Wiley & Sons.
- ÖZİŞİK, M.N., ORLANDE, H.R.B., 2000, *Inverse Heat Transfer: Fundamentals and Applications*, Taylor & Francis, New York.

- PARKER, W., JENKINS, R., BUTLER, *et al.*, 1961. "Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity and Thermal Conductivity", *Journal Applied Physics*, v. 32, 9, pp. 1679-1684.
- PEACOCK, S., 1995, "Predicting physical properties of factory juices and syrups", *International Sugar Journal*, v. 97, n. 1162, p. 571-577.
- PEREIRA, E. A.; QUEIROZ, A. J. M.; FIGUEIREDO, R. M. F., 2002, "Massa específica de polpa de açaí em função do teor de sólidos totais e da temperatura", *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 6, n. 2, pp. 526-530.
- PINHEIRO, G. S., 2004, *Propriedades Físicas, Termofísicas e Físico-Químicas de Purê de Banana Adicionado de Açúcar*, Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos), Universidade Federal de Lavras (UFLA), Lavras, Brasil.
- PRESS, W. H., TEIKOLSKY, S. A., VETTERLING, W. T. and FLANNERY, B. P., 1992, *Numerical Recipes in Fortran, The Art of Scientific Computing*, New York, Cambridge University Press, p. 963.
- RAMOS, A. M.; IBARZ, A., 1998, "Density of juice and fruit puree as a function of soluble solids content and temperature", *Journal of Food Engineering*, v. 35, n. 1, pp. 57-63.
- REMI, B.; DEGIOVANNI, A., 2005. "Parameters Estimation and Measurement of Thermophysical properties of Liquids", *International Journal Heat Mass Transfer*, v. 48, pp. 4103-4120.
- RENAUD, T., 1990. *Mesure et Modélisation de la Conductivité et de la Diffusivité thermiques des produits alimentaires congelés et non congelés*. Thèse de Doctorat, Lyon I, France.
- RIBEIRO, V.S.; SOBRAL, M.C.; ALMEIDA, M.M.; SILVA, G.F., 2002, "Propriedades Físicas de Produtos Agrícolas". *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, v.4, n.1, pp.1-6.
- RIEDEL, L., 1969, "Measurements of thermal diffusivity of foodstuffs rich in water", *Kaltetechnik- Klimatisierung*, v. 21, n. 11, pp. 315-316.
- RODRIGUES, G.V; MARCHETTO, O.; WENDHAUSEN, P.A.P, *Análises Térmicas*, (Apostila da disciplina: Caracterização de Materiais III, do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Santa Catarina), disponível em: <http://www.materiais.ufsc.br/Disciplinas/EMC5733/Apostila.pdf>.

- SASSI, M.B.H.; SANTOS, C.A.C.; SILVA, Z.E.; GURGEL, J.M.; JUNIOR, J.P.A., “Heat conduction models for the transient hot wire technique”, *High Temperatures-High Pressures*, v.38, pp.97-117.
- SIEBEL, J.E., 1982, “Specific heat of various products”. *Ice Refrig.*, v. 2, pp. 256-257.
- SILVA, Z. E. da, 1997, “*Transfers Couplés Conduction-Radiation: Application de la Méthode Flash aux Milieu Semi-transparentes*”, **Tese**. D.Sc., INSA, Lyon, France.
- SILVA, S.B., 1997, *Propriedades Termofísicas de polpa de abacaxi*. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil.
- SILVA, P. T.; LOPES, M.L.M.; VALENTE MESQUITA, V. L., 2006, “Efeito de Diferentes Processamentos Sobre o Teor de Ácido Ascórbico em Suco de Laranja Utilizado na Elaboração de Bolo, Pudim e Geléia”, *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 26, n.3, pp. 678-682.
- SILVA, N. M. C., 2008, *Propriedades Termofísicas e Comportamento Reológico da polpa de Genipapo (Genipa americana L.)*. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos), Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, UESB, Itapetinga, Bahia, Brasil.
- SILVA, C. K. F. da, 2010, *Estimação de Parâmetros de Secagem de Alimentos – Formulação de Luikov e uso da Transformada Integral Generalizada*, tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB.
- SIMÕES, R.M., 1997, *Propriedades Termofísicas da polpa de manga*. Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil.
- SINGH, R. P.; HELDMAN, D. R., 1998, *Introducción a la Ingeniería de los alimentos*. Zaragoza: Acribia, 544p.
- SOLER, M.P., 1991, *Industrialização de geléias*. Campinas: ITAL [Manual Teórico, n.17].
- SOUZA, D., 2008, *Estudo das Propriedades Físicas de Polpa e Néctares de Pequenos Frutos*, Dissertação de Mestrado (Mestre em Engenharia), Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS, Brasil.
- SOUZA, M.A., 2008, *Determinação das Propriedades termofísicas de Polpas de Frutas Tropicais: jaca (Artocarpus Heterophilus Lamk) e umbu (Spondias Tuberosa Arr.*

- Cam.), Dissertação (Mestre em Engenharia de Alimentos), Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga, Bahia, Brasil.
- TELIS-ROMERO, J.; TELIS, V.R.N.; GABAS, A. L.; YAMASHITA, F., 1998, “Thermophysical properties of brasilian orange juice as affected by temperature and water content”, *Journal of Food Engineering*, v. 38, n.1, pp. 27–40.
- TOCCHNI, R.P.; NISIDA, A.L.A.C; DE MARTIN, Z.J., 1995, “Industrialização de polpas, sucos e néctares de frutas”. *Manual ITAL*, Campinas, pp. 44-63.
- UDDIN, M.S.; HAWLADER, M.N.A.; DING, L.; MUJUMDAR, A.S., 2002, “Degradation of ascorbic acid in dried guava during storage”. *Journal of Food Engineering*, v.51, n.1, p.21-26.
- VALENTAS, K. J.; ROTSTEIN, E.; SINGH, R. P., 1997, *Handbook of food engineering practice*. CRC press, New York.
- VAN GELDER, M. A., 1998, *Thermistor based method for measurement of thermal conductivity and thermal diffusivity of moist food materials at high temperatures*. Thesis (Doctor of Philosophy in Biological Systems Engineering) – Virginia Polytechnic Institute, State University, Blacksburg.
- VENDRAMINI, A.L.; TRUGO, L.C., 2000, “Chemical Composition of Acerola Fruit (Malpighia puniceifolia L.) at Tree Stages of Maturity’. *Food Chemistry*, v.71, pp.195-198.
- VIANA, A.D., 2010, *Propriedades Termofísicas e Comportamento Reológico da Polpa de Cupuaçu (Theobroma grandiflorum) em Diferentes Concentrações e Temperaturas*, Dissertação (mestre em Engenharia de Alimentos), Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga – Bahia – Brasil.
- VILAS BOAS, E.V.B., 2000. *Perdas pós-colheita*. Lavras:UFLA/ FAEPE, 64p.
- VITALI, A.A.; QUAST, D.G., 2004, “Vida-de-Prateleira de Alimentos. In: MOURA, S.C.S.R.; GERMER, S.P.M. Reações de Transformação e Vida-de-Prateleira de Alimentos processados, 3ª Edição – Campinas, ITAL, cap.3, pp.49-57.
- ZURITZ, C.A.; MUNÔS PUNTES, E.; MATHEY, H.H.; PÉREZ, E.H.; GASCÓN, A.; RUBIO, L.A.; CARULLO, C.A.; CHERNIKOFF, R.E.; CABEZA, M.S., 2005, “Density, Viscosity and Coefficient of thermal expansion of clear grape juice at different soluble solid concentrations and temperatures. *Journal of Food Engineering*, v.71, pp.143-149.

ANEXOS

Nos anexos são mostrados algumas informações sobre os parâmetros térmicos das formulações 1 e 2 da geléia de acerola, calculadas empiricamente. Como também alguns dados obtidos através do método Flash.

ANEXO I

Tabela A.1: Valores da massa específica (kgm^{-3}) calculadas através de equações propostas na literatura para a geléia 1 (67°Brix)

Temperaturas (°C)						
Modelos	30	40	50	60	70	80
Alvarado e Romero, 1989	1300,89	1297,80	1293,90	1288,66	1281,50	1271,85
Constenla et al., 1989	1342,06	1337,35	1331,68	1325,22	1317,99	1309,03
Ramos e Ibarz, 1989	1332,77	1327,61	1322,46	1317,30	1312,15	1306,99

Tabela A.2: Valores da massa específica (kgm^{-3}) calculadas através de equações propostas na literatura para a geléia 2 (69,6°Brix)

Temperaturas (°C)						
Modelos	30	40	50	60	70	80
Alvarado e Romero, 1989	1312,88	1309,79	1305,89	1300,64	1293,49	1283,83
Constenla et al., 1989	1359,87	1355,09	1349,49	1342,80	1335,43	1327,23
Ramos e Ibarz, 1989	1348,47	1343,31	1338,16	1333,00	1327,85	1322,69

Tabela A.3: Valores do calor específico ($\text{Jg}^{-1}\text{°C}^{-1}$) calculados através de equações propostas na literatura para a geléia 1 (67°Brix)

Temperaturas (°C)							
Modelos	25	30	40	50	60	70	80
Manoar et al., 1991	2,352	2,371	2,414	2,456	2,499	2,542	2,579
Watson apud Peacock, 1995	2,617	2,646	2,703	2,758	2,811	2,863	2,912

Tabela A.4: Valores do calor específico ($\text{Jg}^{-1}\text{°C}^{-1}$) calculados através de equações propostas na literatura para a geléia 2 (69,6°Brix)

Temperaturas (°C)							
Modelos	25	30	40	50	60	70	80
Manoar et al., 1991	2,105	2,126	2,175	2,223	2,272	2,321	2,362
Watson apud Peacock, 1995	2,557	2,587	2,646	2,702	2,757	2,811	2,862

Tabela A.5: Valores empíricos da difusividade térmica ($\text{m}^2\text{s}^{-1} \times 10^{-7}$) para a geléia 1 (67°Brix)

Temperaturas (°C)							
Modelos	25	30	40	50	60	70	80
Riedel, 1969	1,11	1,12	1,13	1,15	1,16	1,17	1,18
Martens, 1980	1,08	1,10	1,12	1,15	1,18	1,21	1,24
Renaud, 1990	1,32	1,33	1,34	1,35	1,36	1,37	1,38

Tabela A.6: Valores empíricos da difusividade térmica ($\text{m}^2\text{s}^{-1} \times 10^{-7}$) para a geléia 2 (69,6°Brix)

Temperaturas (°C)							
Modelos	25	30	40	50	60	70	80
Riedel, 1969	1,06	1,07	1,08	1,09	1,10	1,11	1,12
Martens, 1980	1,03	1,04	1,08	1,11	1,14	1,16	1,19
Renaud, 1990	1,30	1,31	1,32	1,33	1,34	1,35	1,36

Tabela A.7: Valores empíricos da condutividade térmica ($\text{Wm}^{-1}\text{°C}^{-1}$) para a geléia 1 (67°Brix)

Temperaturas (°C)							
Modelos	25	30	40	50	60	70	80
Riedel, 1969	0,406	0,411	0,421	0,429	0,437	0,444	0,451
Constenla, 1989	0,378	0,384	0,396	0,407	0,418	0,430	0,441

Tabela A.8: Valores empíricos da condutividade térmica ($\text{Wm}^{-1}\text{°C}^{-1}$) para a geléia 2 (69,6°Brix)

Temperaturas (°C)							
Modelos	25	30	40	50	60	70	80
Riedel, 1969	0,379	0,384	0,399	0,400	0,407	0,414	0,420
Constenla, 1989	0,369	0,375	0,386	0,398	0,409	0,420	0,432

Tabela A.9: Experiência realizada para a geléia a 30°C no dia 23 de Março de 2011

Ensaio	Temperatura (°C)	Difusividade Térmica (mm^2s^{-1})	Valor médio	Condutividade térmica ($\text{Wm}^{-1}\text{°C}^{-1}$)	Valor médio	Desvio Padrão
1	31.230	0.111	0.121	0.341	0.372	0.00244
2	31.246	0.132		0.373		
3	31.258	0.121		0.405		
4	31.302	0.120		0.368		
5	31.341	0.128		0.368		
6	31.365	0.120		0.393		
7	31.360	0.106		0.326		
8	31.378	0.127		0.390		
9	31.400	0.125		0.384		
10	31.439	0.121		0.373		

Tabela A.10: Experiência realizada para a geléia a 40°C no dia 23 de Março de 2011

Ensaio	Temperatura (°C)	Difusividade Térmica (mm^2s^{-1})	Valor médio	Condutividade térmica ($\text{Wm}^{-1}\text{°C}^{-1}$)	Valor médio	Desvio Padrão
1	39.842	0.119	0.123	0.396	0.384	0.00198
2	40.615	0.136		0.361		
3	41.070	0.107		0.384		
4	40.879	0.124		0.372		
5	40.621	0.131		0.401		
6	40.321	0.118		0.368		
7	39.992	0.128		0.411		
8	39.644	0.123		0.426		
9	39.340	0.127		0.389		
10	39.444	0.116		0.335		

Tabela A.11: Experiência realizada para a geléia a 40°C no dia 24 de Março de 2011

Ensaio	Temperatura (°C)	Difusividade Térmica (mm^2s^{-1})	Valor médio	Condutividade térmica ($\text{Wm}^{-1}\text{°C}^{-1}$)	Valor médio	Desvio Padrão
1	40.807	0.132	0.131	0.412	0.409	0.00254
2	40.959	0.129		0.403		
3	39.937	0.140		0.438		
4	39.424	0.132		0.411		
5	39.056	0.151		0.471		
6	39.188	0.083		0.259		
7	39.641	0.135		0.422		
8	39.790	0.132		0.413		
9	39.907	0.134		0.417		
10	40.002	0.143		0.446		

Tabela A.12: Experiência realizada para a geléia a 50°C no dia 24 de Março de 2011

Ensaio	Temperatura (°C)	Difusividade Térmica (mm^2s^{-1})	Valor médio	Condutividade térmica ($\text{Wm}^{-1}\text{°C}^{-1}$)	Valor médio	Desvio Padrão
1	49.203	0.130	0.129	0.411	0.420	0.00341
2	48.787	0.142		0.448		
3	49.450	0.138		0.437		
4	49.499	0.129		0.410		
5	49.783	0.131		0.415		
6	49.751	0.121		0.385		
7	49.167	0.141		0.448		
8	49.359	0.126		0.412		
9	49.535	0.115		0.416		
10	49.610	0.114		0.418		

Tabela A.13: Experiência realizada para a geléia a 60°C no dia 24 de Março de 2011

Ensaio	Temperatura (°C)	Difusividade Térmica (mm^2s^{-1})	Valor médio	Condutividade térmica ($\text{Wm}^{-1}\text{°C}^{-1}$)	Valor médio	Desvio Padrão
1	60.501	0.130	0.137	0.420	0.442	0.00166
2	59.219	0.140		0.452		
3	59.211	0.134		0.431		
4	59.203	0.146		0.473		
5	59.562	0.130		0.421		
6	59.711	0.130		0.419		
7	59.857	0.140		0.452		
8	59.946	0.136		0.439		
9	60.027	0.140		0.453		
10	60.095	0.142		0.460		

Tabela A.14: Experiência realizada para a geléia a 70°C no dia 24 de Março de 2011

Ensaio	Temperatura (°C)	Difusividade Térmica (mm^2s^{-1})	Valor médio	Condutividade térmica ($\text{Wm}^{-1}\text{°C}^{-1}$)	Valor médio	Desvio Padrão
1	70.518	0.132	0.139	0.440	0.462	0.00132
2	69.697	0.144		0.479		
3	69.751	0.138		0.458		
4	69.700	0.135		0.449		
5	69.703	0.137		0.455		
6	69.833	0.144		0.480		
7	69.922	0.142		0.475		
8	70.014	0.141		0.469		
9	70.084	0.139		0.449		
10	70.134	0.140		0.466		

Tabela A.15: Experiência realizada para a geléia a 80°C no dia 24 de Março de 2011

Ensaio	Temperatura (°C)	Difusividade Térmica (mm ² s ⁻¹)	Valor médio	Condutividade térmica (Wm ⁻¹ °C ⁻¹)	Valor médio	Desvio Padrão
1	80.026	0.146	0.148	0.491	0.497	0.00188
2	80.196	0.147		0.493		
3	80.068	0.144		0.482		
4	80.198	0.146		0.490		
5	80.205	0.151		0.506		
6	80.218	0.152		0.511		
7	80.262	0.141		0.473		
8	80.274	0.151		0.507		
9	80.288	0.151		0.507		
10	80.304	0.152		0.510		

ANEXO II

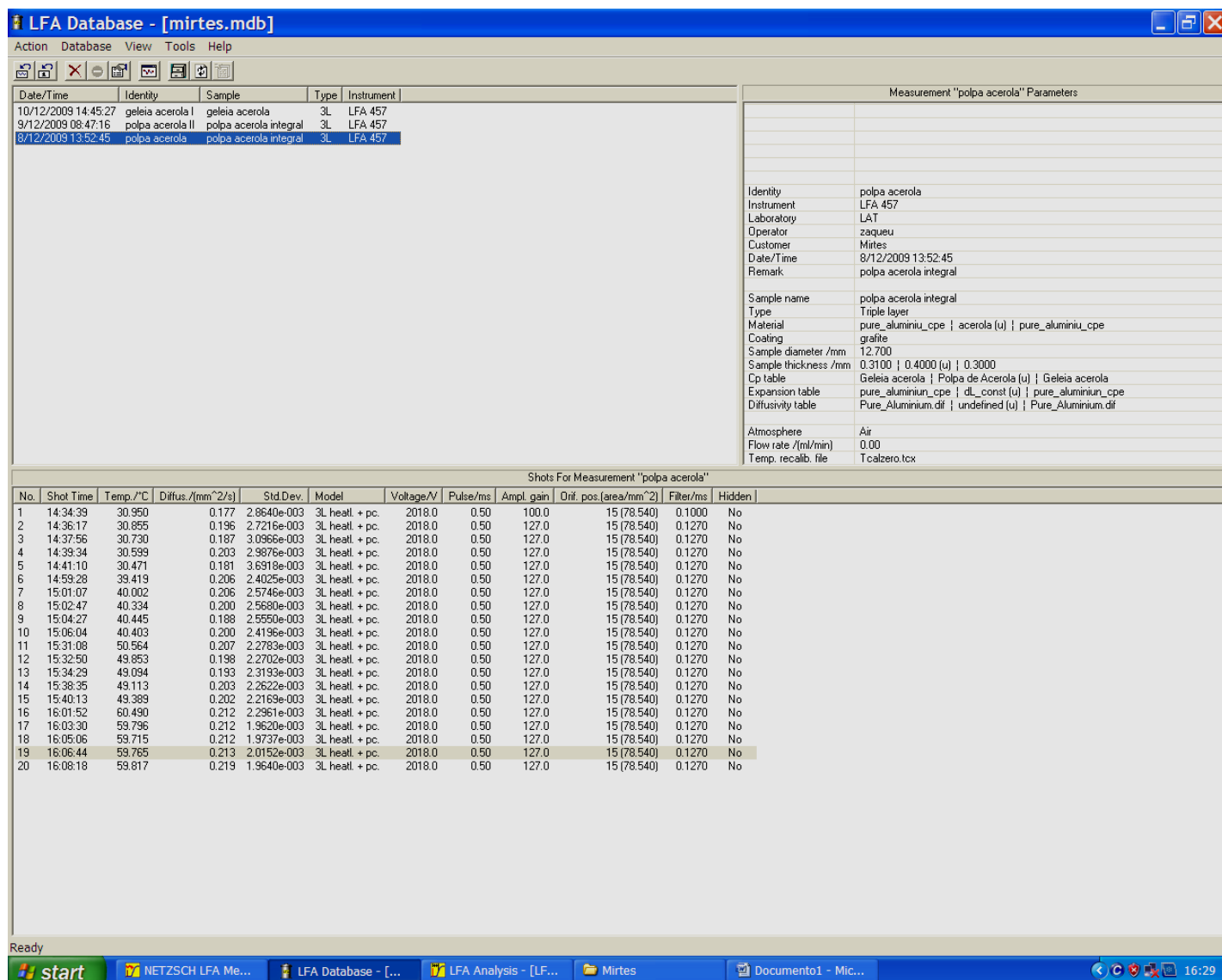


Figura A.1: Relatório obtido através do método Flash para a polpa de acerola, ensaio realizado no dia 08 de Dezembro de 2009.

Figura A.2: Relatório obtido através do método Flash para a polpa de acerola, ensaio realizado no dia 09 de Dezembro de 2009.

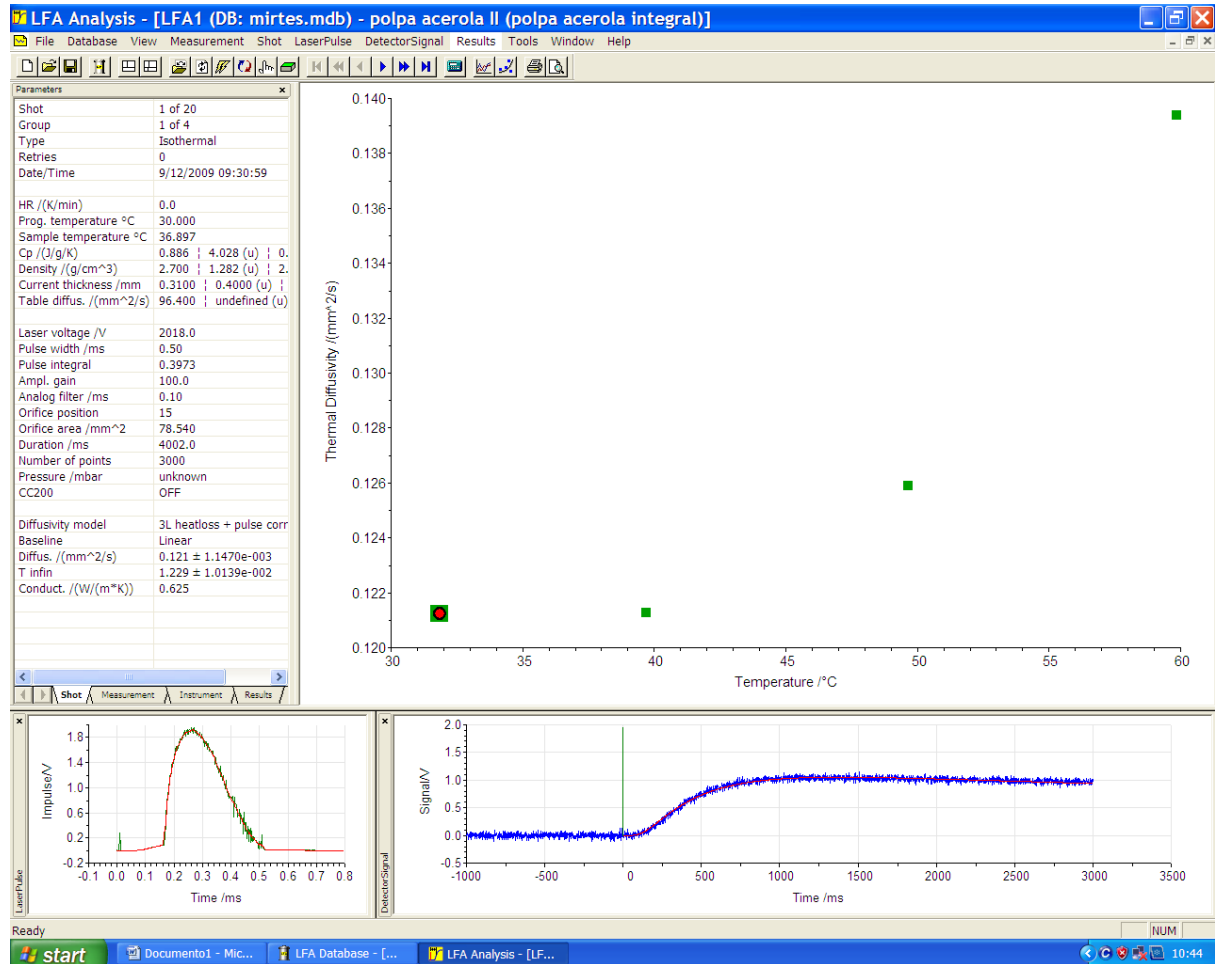


Figura A.3: Gráfico gerado com os valores médios de 5 (cinco) ensaios, no intervalo de temperatura entre 30 e 60 $^{\circ}\text{C}$, para a polpa de acerola

LFA Database - [mirtes.mdb]

ActionDatabaseViewToolsHelp

Date/Time

Identity

Sample

Type

Instrument

24/3/2011 20:12:48

geleia acerola 22 03 2011

Acerola geleia

3L

LFA 457

23/3/2011 14:22:03

geleia acerola 22 03 2011

Acerola geleia

3L

LFA 457

23/3/2011 12:10:44

geleia acerola 22 03 2011

Acerola geleia

3L

LFA 457

22/3/2011 18:50:19

geleia acerola 22 03 2011

Acerola geleia

3L

LFA 457

19/3/2011 08:44:06

geleia acerola 20 03 2011

Acerola geleia

3L

LFA 457

3/3/2011 14:49:43

Ensaio tese mites

Ensaio acerola 03 03 II

3L

LFA 457

3/3/2011 11:13:29

Ensaio tese mites

Ensaio acerola 03 03

3L

LFA 457

3/3/2011 10:29:40

Ensaio tese mites

Ensaio acerola 03 03

3L

LFA 457

2/3/2011 15:53:17

geleia acerola 2 02 03 2011

Geleia acerola 2 02 03 2011

3L

LFA 457

10/12/2009 14:45:27

geleia acerola I #02

geleia acerola

3L

LFA 457

9/12/2009 08:47:16

polpa acerola II

polpa acerola integral

3L

LFA 457

8/12/2009 13:52:45

polpa acerola

polpa acerola integral

3L

LFA 457

Measurement "geleia acerola I" Parameters

Identity

geleia acerola I

Instrument

LFA 457

Laboratory

LAT

Operator

zaqueu

Customer

Mites

Date/Time

10/12/2009 14:45:27

Remark

geleia acerola

Sample name

geleia acerola

Type

Triple layer

Material

pure_aluminium_cpe | acerola_I (u) | pure_aluminium_cpe

Coating

grafite

Sample diameter /mm

12.700

Sample thickness /mm

0.3100 | 0.4000 (u) | 0.3000

Cp table

Pure_Aluminium.cpe | Geleia acerola (u) | Pure_Aluminium.cpe

Expansion table

pure_aluminium_cpe | dl_const (u) | pure_aluminium_cpe

Diffusivity table

Pure_Aluminium.dif | acerola_I (u) | Pure_Aluminium.dif

Atmosphere

Air

Flow rate /ml/min

0.00

Temp. recals. file

Tcalzero.tcx

Beam enlargement

12.7

Laser filter

100.0

Purge gas

not used

Shot For Measurement "geleia acerola I"

No.

Shot Time

Temp./°C

Diffus./mm²/s

Std.Dev.

Model

Voltage/V

Pulse/ms

Ampl. gain

Drift_pos.(area/mm²)

Filter/ms

Hidden

1

15:16:05

30.928

0.131 1.7342e-003

3L heatl. + pc.

2018.0

0.50

100.0

15 (78.540)

0.1000

No

2

15:17:44

30.899

0.128 1.7460e-003

3L heatl. + pc.

2018.0

0.50

127.0

15 (78.540)

0.1270

No

3

15:19:21

30.824

0.128 1.5821e-003

3L heatl. + pc.

2018.0

0.50

127.0

15 (78.540)

0.1270

No

4

15:20:58

30.740

0.131 1.7657e-003

3L heatl. + pc.

2018.0

0.50

127.0

15 (78.540)

0.1270

No

5

15:55:48

40.724

0.125 1.3934e-003

3L heatl. + pc.

2018.0

0.50

127.0

15 (78.540)

0.1270

No

6

15:57:25

40.292

0.130 1.3460e-003

3L heatl. + pc.

2018.0

0.50

127.0

15 (78.540)

0.1270

No

7

15:59:03

39.843

0.131 1.3340e-003

3L heatl. + pc.

2018.0

0.50

127.0

15 (78.540)

0.1270

No

8

16:02:19

38.955

0.127 1.6575e-003

3L heatl. + pc.

2018.0

0.50

127.0

15 (78.540)

0.1270

No

9

16:27:44

50.623

0.125 1.0835e-003

3L heatl. + pc.

2018.0

0.50

127.0

15 (78.540)

0.1270

No

10

16:29:22

50.000

0.128 1.2010e-003

3L heatl. + pc.

2018.0

0.50

127.0

15 (78.540)

0.1270

No

11

16:30:56

49.325

0.124 1.1898e-003

3L heatl. + pc.

2018.0

0.50

127.0

15 (78.540)

0.1270

No

12

16:37:05

49.125

0.132 1.1306e-003

3L heatl. + pc.

2018.0

0.50

127.0

15 (78.540)

0.1270

No

13

16:59:54

60.467

0.129 1.0370e-003

3L heatl. + pc.

2018.0

0.50

127.0

15 (78.540)

0.1270

No

14

17:01:32

59.635

0.125 1.0945e-003

3L heatl. + pc.

2018.0

0.50

127.0

15 (78.540)

0.1270

No

15

17:03:10

59.358

0.129 9.8057e-004

3L heatl. + pc.

2018.0

0.50

127.0

15 (78.540)

0.1270

No

16

17:04:50

59.516

0.128 9.9058e-004

3L heatl. + pc.

2018.0

0.50

127.0

15 (78.540)

0.1270

No

17

17:06:28

59.664

0.126 9.7298e-004

3L heatl. + pc.

2018.0

0.50

127.0

15 (78.540)

0.1270

No

Ready

LFA Database - [...]

LFA Analysis - [LF...

Document1 - Mic...

Figura A.4: Dados obtidos para a formulação 1 da geleia de acerola, ensaio realizado no dia 10 de Dezembro de 2009.

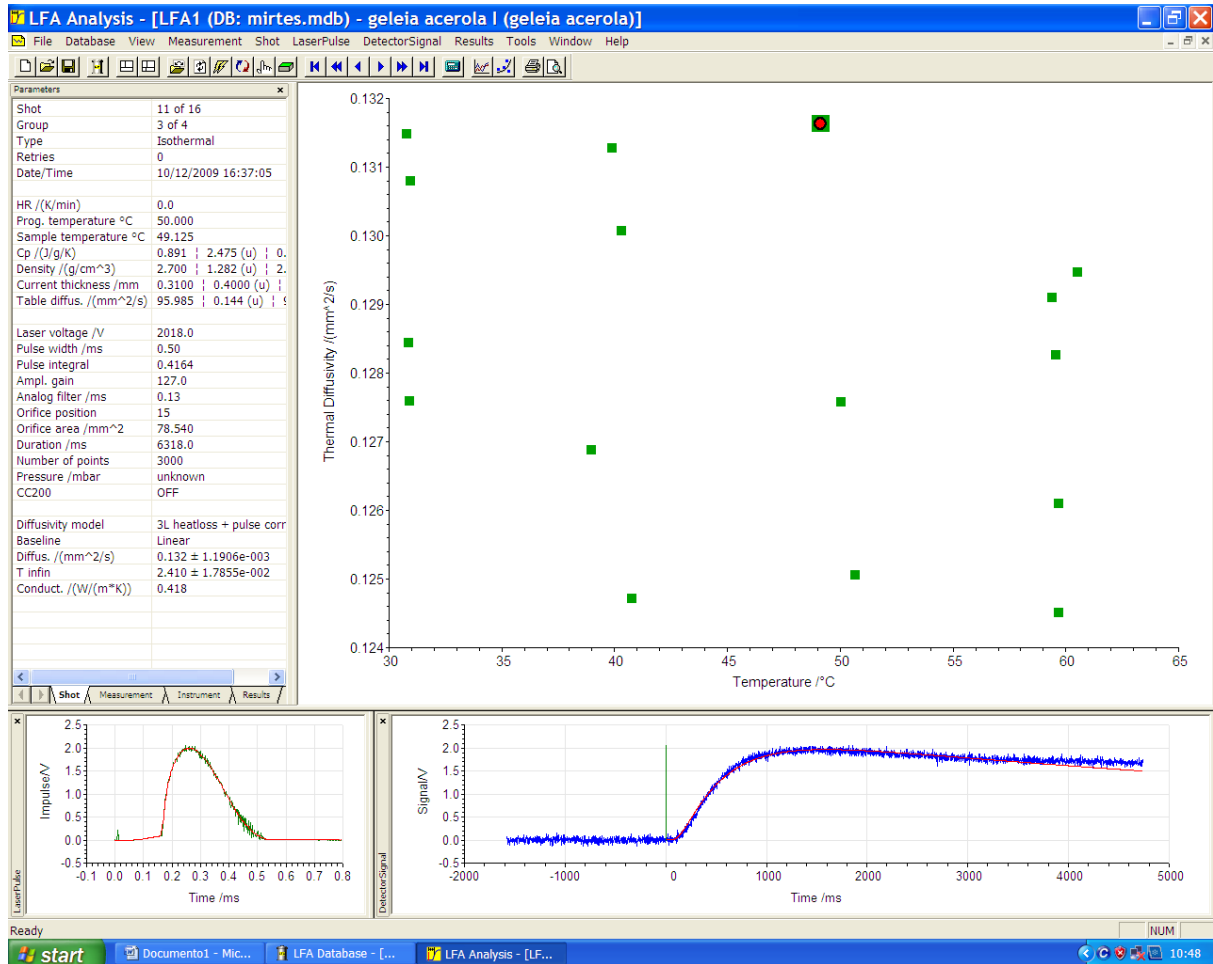


Figura A.5: Gráfico gerado com os valores de 5 (cinco) ensaios, no intervalo de temperatura entre 30 e 60 $^{\circ}\text{C}$, para a formulação 1 da geléia de acerola

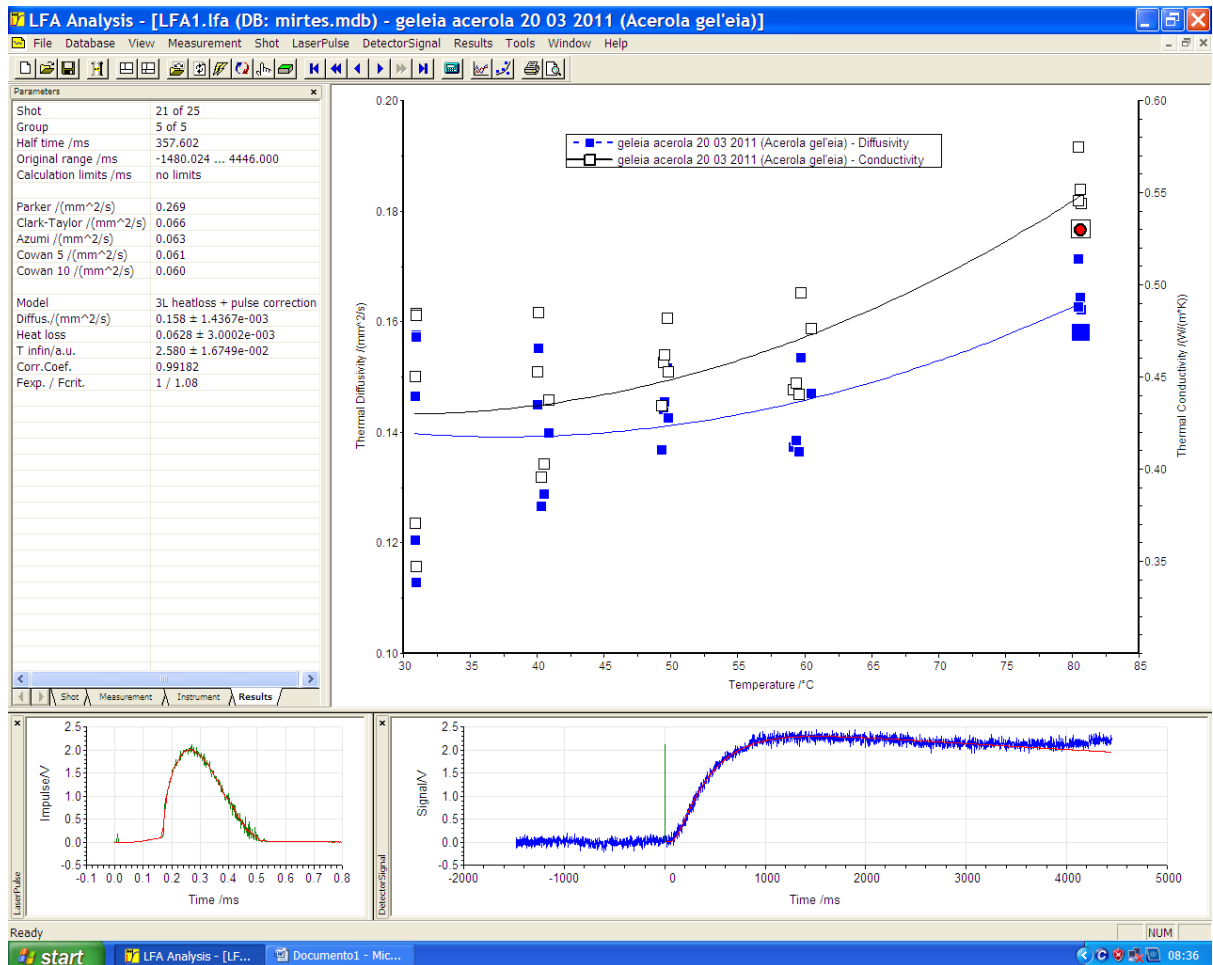


Figura A.6: Gráfico Obtido para a Formulação 3 da geléia de acerola, em análise realizada em 19 de Março de 2011.