UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

AVALIAÇÃO DO CONGELAMENTO DE SOLUÇÃO MODELO POR CONDUTIVIDADE TÉRMICA

Lena Soledad Monzón Dávila

Engenheira de Alimentos

Prof. Dr. Vivaldo Silveira Junior

Orientador - DEA - FEA - UNICAMP

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas para obtenção de título de mestre em Engenharia de Alimentos

Campinas, julho 2007.

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DA FEA – UNICAMP

M769a	Monzón Dávila, Lena Soledad Avaliação do congelamento de solução modelo por condutividade térmica / Lena Soledad Monzón Dávila. – Campinas, SP: [s.n.], 2007.
	Orientador: Vivaldo Silveira Junior Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.
	1. Condutividade térmica. 2. Congelamento. 3. Propriedades termofísicas. I. Silveira Junior, Vivaldo. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

Titulo em ingles: Freezing evaluation of model solution by thermal conductivity Palavras-chave em inglês (Keywords): Thermal conductivity, Freezing, Thermophysical properties Titulação: Mestre em Engenharia de Alimentos Banca examinadora: Alfredo de Almeida Vitali Eduardo Batista Theo Guenter Kieckbush Vivaldo Silveira Junior Data de defesa: 31/07/2007 Programa de Pós-Graduação: Programa em Engenharia de Alimentos

BANCA EXAMINADORA

Dr. Alfredo de Almeida Vitali

(ITAL)

Prof. Dr. Eduardo Agusto Caldas Batista

(DEA/FEA/UNICAMP)

Prof. Dr. Theo Guenter KieckBush

(DTF/FEQ/UNICAMP)

Prof. Dr. Vivaldo Silveira Junior

(Orientador – DEA/FEA/UNICAMP)

DEDICATÓRIA

A Deus, porque sempre esteve e estará ao meu lado. Obrigada por ter me concedido a vida.

A minha mãe Letícia e ao meu irmão Carlos, porque nunca desistiram na luta do dia a dia e porque vocês foram minha inspiração.

Às minhas madrinhas Piedad, Amélia e Isabel, obrigada pelo incentivo na minha vida profissional.

Ao meu amor Haroldo, "Gracias por el tiempo dedicado y por todo el apoyo incondicional durante esta etapa".

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Vivaldo, pela oportunidade de estudar nesta universidade, por toda a ajuda, guia e amizade durante todos estes anos que estive longe da minha família.
- Aos meus amigos que encontrei neste tempo, Arturo, Cecília, Maria Teresa, Klícia, Marcos, Raul e Douglas, porque vocês tornaram a minha vida inesquecível...obrigada!

A Izaías, por toda a paciência e porque você foi um exemplo de humildade para mim.

Aos meus amigos do laboratório, Karla, Daniel, Armando, Marcio, Silmar e Vilson,

obrigada por toda a sua disposição sempre para me ajudar.

Ao Prof. Lincoln, Parrera e Edinho, pela valorização da minha cultura.

À UNICAMP e à Faculdade de Engenharia de Alimentos pela oportunidade.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Brasil – CNPq, pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELASx	
LISTA DE FIGURASxii	
NOMENCLATURAxv	
RESUMOxvii	
ABSTRACTxviii	
1 INTRODUÇÃO1	
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
2.1 CONDUTIVIDADE TÉRMICA	
2.1.1 Princípio de Funcionamento da Sonda Linear de Aquecimento7	
2.1.2 Análise Matemática do Método da Sonda Linear de Aquecimento8	
2.2 MODELOS ESTRUTURAIS PARA A DETERMINAÇÃO DA CONDUTIVIDAD	E
TÉRMICA12	
2.2.1 Modelo Paralelo15	
2.2.2 Modelo Série16	
2.2.3 Modelo Maxwell-Eucken ou Disperso16	
2.3 TEMPERATURA DE INÍCIO DE CONGELAMENTO17	
2.3.1 Modelos empíricos para a determinação do ponto de início de congelament	0
2.4 CALOR ESPECÍFICO	
2.5 ENTALPIA	
2.6 FRAÇÃO DE ÁGUA CONGELADA	

3 MATERIAIS E MÉTODOS
3.1 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA
3.1.1 Concentração dos componentes da solução modelo
3.1.2 Acondicionamento das amostras
3.2 INSTALAÇÃO E CALIBRAÇÃO DOS SENSORES DE TEMPERATURA31
3.3 ESTABILIDADE DAS SOLUÇÕES MODELO DURANTE A REUTILIZAÇÃO33
3.4 ESPECIFICAÇÃO DOS SISTEMAS DE CONGELAMENTO
3.4.1 Taxa de congelamento médio34
3.4.2 Taxa de congelamento rápido35
3.4.3 Taxa de congelamento ultra-rápido35
3.5 DETERMINAÇÃO DA VELOCIDADE DE CONGELAMENTO
3.6 MONTAGEM DO SISTEMA DE DETERMINAÇÃO DA CONDUTIVIDADE
TÉRMICA
3.7 DIMENSIONAMENTO DA SONDA
3.8 DETERMINAÇÃO DO DIÂMETRO DA AMOSTRA40
3.9 CALIBRAÇÃO DA SONDA LINEAR DE AQUECIMENTO E DETERMINAÇÃO DA
CONDUTIVIDADE TÉRMICA EFETIVA42
3.9.1 Tratamento dos dados da condutividade térmica efetiva
3.10 TEMPERATURA DE INÍCIO DE CONGELAMENTO44
3.11 DETERMINAÇÃO DO PERÍODO DE CONGELAMENTO44
3.12 DETERMINAÇÃO DA ENTALPIA ESPECÍFICA DAS AMOSTRAS45
3.13 DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO DE ÁGUA CONGELADA48
3.14 DETERMINAÇÃO DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA

3.14.1 Determinação da condutividade térmica experimental
3.14.2 Determinação da condutividade térmica do modelo teórico51
3.15 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA ESTIMATIVA DAS PROPRIEDADES
TERMOFÍSICAS
4 RESULTADOS
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS55
4.1.1 Seleção das concentrações dos componentes puros das soluções modelo 55
4.2 CALIBRAÇÃO DOS SENSORES DE TEMPERATURA60
4.3 ESTABILIDADE DAS SOLUÇÕES MODELO PARA A REUTILIZAÇÃO60
4.4 VELOCIDADE DE CONGELAMENTO
4.5 DEFINIÇÃO DO DIÂMETRO DA AMOSTRA65
4.6 CALIBRAÇÃO DA SONDA67
4.6.1 Amperagem
4.6.2 Calor introduzido na amostra71
4.6.3 Duração do teste71
4.6.4 Inclinação da curva (m)71
4.6.5 Tempo Inicial (t _o)
4.6.6 Tempo Final (t _f)72
4.6.7 Fator de calibração da sonda72
4.7 TEMPERATURA DE INÍCIO DE CONGELAMENTO74
4.8 PERÍODO DE CONGELAMENTO76
4.9 ENTALPIA ESPECÍFICA DAS AMOSTRAS
4.10 FRAÇÃO DE ÁGUA CONGELADA

4.10.1 Comparação da fração de gelo calculada e experimental	83
4.11 CONDUTIVIDADE TÉRMICA EFETIVA	85
4.11.1 Comparação da condutividade térmica determinada pelo modelo est	rutural
e experimental	90
5 CONCLUSÕES	93
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	95
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96
8 APÊNDICE	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Modelos de predição do ponto de início de congelamento
Tabela 3.1. Propriedades termofísicas dos componentes puros da solução modelo
Tabela 3.2. Propriedades termofísicas da glicerina. 41
Tabela 3.3. Dimensões e parâmetros utilizados na simulação do modelo matemático41
Tabela 3.4. Parâmetros de entrada para o cálculo da fração mássica de gelo na temperatura
de congelamento49
Tabela 3.5. Parâmetros utilizados para o cálculo da condutividade térmica do modelo
teórico ou estrutural
Tabela 4.1. Caracterização da solução modelo
Tabela 4.2. Ponto de início de congelamento de soluções modelo constituídos por 30 % de
sacarose, 1 % de CMC e 69 % de água depois de três re-congelamentos à T= -20 \pm 1
°C62
Tabela 4.3. Velocidade da frente de congelamento da solução modelo (30% de sacarose, 1
% de CMC, 0,5 % de micro-esferas de vidro e 68,5 % de água)64
Tabela 4.4. Fator de calibração da sonda linear de aquecimento para amostras de glicerina
(glicerina 99,5% P.A., I = 0,45 A, Q = 11,03 W/m)73
Tabela 4.5. Temperatura de início de congelamento da solução modelo (30 % de sacarose,
1 % de CMC, 0,5% de micro-esferas de vidro e 68,5 % de água, T_{am} = -20 ± 1 °C)75
Tabela 4.6. Período de congelamento da solução modelo (30 % de sacarose, 1 % de CMC,
0,5 % de micro-esferas de vidro e 68,5 % de água)77
Tabela 4.7. Valores de temperaturas e massas da água como material de referência, para a
calibração do calorímetro adiabático79

- Tabela 4.9. Fração de gelo determinada pelo método calorimétrico da solução modelo (30 % de sacarose, 1 % de CMC, 0,5 % de micro-esferas de vidro e 68,5 % de água) para temperaturas do meio de 20 ± 1 °C a diferentes velocidades de congelamento.......82

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1: Diagrama esquemático do modelo paralelo15
FIGURA 2.2: Diagrama esquemático do modelo em série16
FIGURA 2.3: Diagrama esquemático do modelo Maxwell-Eucken ou Disperso16
FIGURA 2.4: Curva característica do processo de congelamento, pontos característicos de
início de congelamento da água e do alimento20
FIGURA 3.1: Disposição dos sensores de condutividade e de temperatura nas amostras32
FIGURA 3.2: Montagem experimental da sonda linear de aquecimento. 1) Sonda, 2)
Amostra cilíndrica, 3) Fonte de alimentação de corrente continua, 4) Aquisição de
dados HP4852A, 5) Microcomputador
FIGURA 3.3: Esquema da sonda linear de aquecimento
FIGURA 3.4: Período de tempo entre o início de congelamento e o final da etapa de
congelamento. Linha tracejada representa o histórico de temperatura determinada pelo
termopar na posição r1. Linha continua representa o histórico de temperatura
determinada pelo termopar na posição r ₂ 45
FIGURA 3.5: Desenho esquemático do calorímetro adiabático
FIGURA 3.6: Desenho esquemático do suporte de ferro utilizado para a embalagem da
amostra com filme de plástico47
FIGURA 3.7: Esquema do perfil de temperatura versus ln (t), para a determinação
experimental de condutividade térmica (Dawson et al.,2005)51
FIGURA 3.8: Fluxograma dos ensaios desenvolvidos54
FIGURA 4.1: Determinação do ponto de início de congelamento de soluções modelo
contendo sacarose (30%) e CMC a diferentes concentrações (0,5, 1,0 e 1,5 %) 56

FIGURA 4.2: Variação da formação da fração de gelo em relação à temperatura de
congelamento de soluções modelo contendo sacarose (10, 15, 20, 25 e 30 %) e 1 % de
CMC
FIGURA 4.3: Variação da formação da fração de gelo em relação à concentração de
sacarose (10, 15, 20, 25 e 30 %) e 1 % de CMC das soluções modelo a diferentes
temperaturas de congelamento
FIGURA 4.4: Variação da condutividade térmica efetiva em relação à concentração de
sacarose na solução modelo (1% CMC)58
FIGURA 4.5: Variação da formação da fração de gelo em relação à concentração de CMC
(0,5, 1,0 e 1,5 %) e 30 % de sacarose das soluções modelo a diferentes temperaturas de
congelamento59
FIGURA 4.6: Cinéticas de ciclos de congelamento / descongelamento da mesma solução
modelo constituída por 30 % de sacarose, 1 % de CMC e 69 % de água para de três re-
congelamentos à T= -20 °C61
FIGURA 4.7: Variação da temperatura em função do tempo de aquecimento da sonda na
posição de 20 mm distante da sonda linear de aquecimento (glicerina P.A. como
material de teste, tempo de 200 s, Q = 1,59 W, T _i = -20 °C e k = 0,274 W/mK). k
determinada por extrapolação dos valores de condutividade térmica (Apêndice A) 66
FIGURA 4.8: Histórico de temperatura para amostra de glicerina 99,5 % P.A., $T_a = 24,5$ °C
e intensidade de corrente de 0,28 A68
FIGURA 4.9: Perfil de temperatura em relação ao logaritmo natural de tempo para amostra
de glicerina 99,5 % P.A., Ta = 24,5 °C e intensidade de corrente de 0,28 A69
FIGURA 4.10: Histórico de temperatura para amostra de glicerina 99,5 % P.A. a $T_a = -20$

- FIGURA 4.11: Variação da temperatura em relação ao tempo causado pelo aquecimento da sonda inserida na amostra (congelamento no freezer vertical, $T_{am} = -20 \pm 1$ °C).......86
- FIGURA 4.13: Condutividade térmica efetiva da solução modelo (30 % de sacarose, 1 % de CMC, 0,5 % de micro-esferas de vidro e 68,5 % de água) em função da velocidade de congelamento.

NOMENCLATURA

А	Área de transferência de calor	m^2
Ce	Constante de Euler	0,57723156649
D	Diâmetro	m
Н	Entalpia específica	kJ/kg
E_1	Função matemática exponencial infinita abreviada	
М	Peso molecular dos sólidos solúveis	kg/kgmol
Q	Taxa de calor	W/m
R	Constante universal dos gases	1,987 kcal/kgmolK
R	Resistência elétrica	Ω
Т	Temperatura	K
U	Tensão	V
X^w	Fração mássica	-
X^{v}	Fração volumétrica	-
X _s	Fração mássica de sólidos solúveis	-
c	Calor específico	kJ/kgK
d	Distância entre o fio aquecedor e o ponto de interesse	m
i	Corrente	А
k	Condutividade térmica	W/mK
m	massa	kg
q	Capacidade térmica do calorímetro	kJ
r	Raio	m
t	Tempo	S
у	Constante empírica da equação 2.44	Kcal/kg°C
Z	Constante de calibração da sonda	
a', b', m', n'	Constantes matemáticas	
α	Difusividade térmica	m ² /s
β	Parâmetro operacional da sonda	
ρ	Densidade	kg/m ³
λ	Calor latente de fusão	kJ/kg
θ	Temperatura	°C

Subscritos

а	amostra
b	água ligada
С	continua
cal	calorímetro
d	dispersa
e	efetiva
eq	equilíbrio
exp	experimental
f	final
g	gelo
i	componente i
ic	inicio de congelamento
j	alimento congelado
0	inicial
р	pressão constante
ра	paralelo
pre	predito
ref	referência
S	Sólidos solúveis
se	serie
SO	sonda
W	água
wo	água não congelada

RESUMO

As propriedades termofisicas dos alimentos são requeridas para o cálculo de tempo de processamento em projetos de equipamentos para a indústria de alimentos. Os processos de congelamento exigem dados precisos das propriedades térmicas do produto, tais como condutividade térmica, fração de gelo, calor específico e entalpia. A necessidade do conhecimento do comportamento destas propriedades tem levado ao desenvolvimento de alguns modelos matemáticos para suas predições. A condutividade térmica dos alimentos é uma propriedade fortemente dependente da composição química e da temperatura do alimento. Neste trabalho compararam-se os resultados experimentais de condutividade térmica de soluções modelo congeladas em três diferentes velocidades de congelamento, utilizando o método da sonda linear de aquecimento, com os obtidos pelo modelo matemático "Maxwell-Eucken" ou disperso como função da fração de gelo contida nos alimentos. Foi obtida uma divergência com o modelo por não considerar a velocidade de congelamento. Determinou-se que a condutividade térmica é uma propriedade termofísica diretamente proporcional ao aumento da velocidade de congelamento Os valores de condutividade térmica das amostras foram calculados através da inclinação obtida da regressão linear determinada pelo perfil do logaritmo natural do tempo versus temperatura. Os resultados da condutividade térmica foram correlacionados com as velocidades de congelamento e com a fração de gelo, indicando sua dependência devido à dispersão do gelo no produto.

Palavras Chave: condutividade térmica, congelamento, propriedades termofisicas.

ABSTRACT

The thermophysical properties of foods are required to calculate freezing time in the equipments design for foods industry. Freezing process demand exacts data of product thermal properties, as thermal conductivity, ice fraction, specific heat and enthalpy. The necessity of knowledge of the behavior of these properties has led to development of some mathematical models for their prediction. Thermal conductivity of foods is a property strongly dependent of chemical composition and food temperature. In this work, the experimental thermal conductivity results of model solutions freezing in three different velocities using line source probe method have been compared with the results obtained by the Maxwell-Eucken mathematical model or disperse as a function of ice fraction contained in foods, getting a divergence of the model for not considerer freezing velocities. Model solutions were frozen in three different velocities of freezing. Was determined that the thermal conductivity is a thermophysical property directly proportional to the increase of the freezing velocity. The thermal conductivity values of samples were calculated by the angular coefficient obtained by the linear regression which was determinate by the time natural logarithmic profile versus temperature. The thermal conductivity results were correlated with freezing velocities and ice fraction, indicating its dependence due to ice dispersion in the product.

Keywords: thermal conductivity, freezing, thermophysical properties.

1 INTRODUÇÃO

Durante a produção de alimentos congelados ocorre a solidificação parcial da água livre presente, dependendo da temperatura transformando-a em gelo a uma temperatura abaixo de 0 °C, uma vez que, parte da água dos alimentos está ligada aos complexos coloidais macromoleculares pelas suas estruturas geleificantes ou fibrosas no interior das células e nos hidratos.

Uma vez que a água livre começa a se congelar, a cristalização é função da velocidade de resfriamento e da difusão da água através da membrana celular. Se a velocidade de congelamento é lenta, os núcleos de cristalização serão poucos e assim os cristais de gelo crescem amplamente, podendo provocar o rompimento das células, já que estas estão submetidas a uma pressão osmótica e perdem água por difusão através das membranas plasmáticas; em conseqüência, colapsam, quer seja parcial ou totalmente. Entretanto, se a velocidade de congelamento for maior, o número de cristais aumenta e o tamanho dos cristais de gelo diminui, evitando assim maiores danos ao produto (Do *et al.*, 2004; Delgado & Sun, 2001; Martino *et al.*, 1998).

Em síntese, um congelamento muito lento pode levar a um excessivo exudado no descongelamento e um congelamento rápido permite preservar a textura de alguns produtos. Assim, a qualidade do produto congelado é dependente do tamanho dos cristais (Do *et al.*, 2004; Li & Sun, 2002 a,b).

Na indústria de alimentos, o congelamento em túnel é um dos métodos mais comumente usados para obter uma velocidade rápida de congelamento. Uma alta velocidade de congelamento conseguida por esses métodos é relativa à condutividade térmica do produto e ao processo de transferência de calor com o meio de resfriamento.

Nesta investigação científica, o objetivo principal do projeto foi a determinação experimental da condutividade térmica aparente em função da velocidade de congelamento de soluções modelo após o processo de congelamento e compará-las com os valores estimados pelo método teórico de Maxwell-Eucken ou disperso.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CONDUTIVIDADE TÉRMICA

A condutividade térmica é uma propriedade do material que descreve o fluxo de calor sob influência de um gradiente de temperatura ao longo de uma espessura e é predita pela Primeira Lei de Fourier, conforme a Equação 2.1:

$$\frac{Q}{A} = -k\frac{dT}{dr}$$
(2.1)

onde:

Q	-	Taxa de calor (W)
A	-	área de transferência de calor (m ²)
k	-	condutividade térmica (W/mK)
Т	-	temperatura (K)
r	-	raio (m)
$\frac{dT}{dr}$	-	gradiente de temperatura em relação ao raio (K/m).

O sinal negativo da equação (2.1) indica o sentido do fluxo de calor em relação ao gradiente de temperatura.

A condutividade térmica é uma das propriedades mais importantes quando se analisa o processamento térmico de um alimento, uma vez que os tratamentos de aquecimento ou resfriamento podem causar mudanças na estrutura e nas propriedades físicas e químicas do produto (Sweat, 1986). O efeito resultante da temperatura sobre a condutividade térmica

não é facilmente estabelecido pelo emprego do conhecimento básico dos mecanismos de transferência de calor em sólidos, líquidos e gases. Assim, a condutividade térmica de alimentos depende tanto da sua composição, como de qualquer fator que afeta o fluxo de calor através do material como: a porosidade, o arranjo dos poros, a orientação das fibras em carnes congeladas (Park *et al.*, 1999), densidade, temperatura e teor de umidade (Mohsenin, 1980).

Para a análise de transferência de calor durante o aquecimento ou resfriamento de produtos alimentícios, eram utilizados valores constantes ou aproximados das propriedades térmicas, as quais eram imprecisas ou simplificadas. Atualmente as técnicas permitem determiná-las com maior precisão.

Existem numerosas técnicas para determinar a condutividade térmica de produtos alimentícios que podem ser divididas em dois grandes grupos: as técnicas de medição em regime permanente e as técnicas em regime transiente.

No regime permanente, o perfil de temperaturas independe do tempo, ou seja, apresentam soluções matemáticas simples, sendo que o controle de variáveis é bastante preciso. Em desvantagens, demora-se um longo tempo para atingir o regime permanente. É necessária uma geometría definida da amostra e, no caso de alimentos com alto conteúdo de água, há presença do mecanismo de convecção. Lentz (citado por Sweat, 1973) usou este método para a medição de condutividade térmica de amostras de carnes, gorduras e géis de gelatina, mas necessitou de 1 a 2 dias para realizar a medida.

Os métodos em regime transiente são baseados na obtenção de dados do perfil de temperaturas, em um intervalo de tempo *t*. Entre os estudos em regime transiente se destacam os método de Fitch; método da fonte linear de aquecimento proposto por

Dickerson (1965); método da resposta da freqüência e o método de análise de camada conjunta (Mohsenin, 1980). Entre os métodos de medição, o método da sonda linear tem sido amplamente utilizado para produtos alimentícios, devido a sua *conveniência* – a instrumentação é de fácil transporte; *rapidez* – em pouco tempo é obtida uma medida confiável e com boa precisão; *baixo custo* – quando comparado a outros métodos que requerem equipamentos mais sofisticados e *adequado para pequenas amostras* – é possível dimensionar a sonda de acordo com o tamanho da amostra e não adequar a amostra ao aparelho (Rahman, 1995; Park *et al.*, 1997).

Assim sendo, o método da sonda linear tornou-se o mais adequado para ser desenvolvido no presente trabalho.

Karunakar *et al.* (1998) determinaram a condutividade da carne de camarão, utilizando o método da sonda, obtendo valores experimentais com precisões de até 0,01 % comparando-os com os valores preditos, para as temperaturas de congelamento de -1 °C a -30 °C.

Handami *et al.* (2003) reportam valores de condutividade térmica para amostras de materiais biológicos porosos congelados, utilizando o método da sonda e concluem que a condutividade térmica aumenta com o maior conteúdo de água e com a diminuição da porosidade e aumenta com o aumento da temperatura da amostra, mas decresce em relação às temperaturas de congelamento.

Delgado *et al.* (1997) determinaram os valores da condutividade térmica de morangos e espinafre a temperaturas de congelamento. A condutividade térmica do morango foi determinada a uma temperatura de –15,1 °C com o método da sonda, utilizando uma agulha

hipodérmica com 90 mm de comprimento e 2 mm de diâmetro externo, um termopar de cromo-constantan e uma resistência elétrica de níquel-cromo, obtendo o valor de 0,93 W/mK com um desvio padrão de 0,60 %, e para o espinafre a temperatura de -5,7 °C, o valor da condutividade térmica foi de 1,93 W/mK com um desvio padrão de 0,01 %. O valor obtido para a calibração com glicerina foi de 0,29 W/mK com um erro de 2,74 %, comparado com o valor de 0,28 W/mK obtido por Ziegler & Rizvi (1985). Ainda o autor reporta valores para a condutividade térmica da batata congelada a temperaturas de -12,7 °C e -20,5 °C, valores de 1,58 e 1,78 W/mK, sendo que os valores estimados da literatura são de 1,73 e 1,85 W/mK, indicando um desvio de -9,84 % e -3,88 %, respectivamente.

Renaud *et al.* (1992) obtiveram valores experimentais de condutividade térmica para soluções modelo de alimentos (90 % de água-10 % de sacarose, em massa) nas temperaturas de -40 °C a -10 °C, os valores de condutividade térmica variam na faixa de 1,71 W/mK a 1,83 W/mK. Valores de 0,8 W/mK a 1,7 W/mK foram reportados pelos autores para soluções de gel, para soluções contendo 50 % de sacarose e 4 % de agar e 10 % de sacarose e 4 % de agar, respectivamente. Os autores utilizaram o método da sonda linear de aquecimento com uma geração de calor de 10 W/m para amostras de formato cilíndrico de 100 mm de diâmetro. Variação máxima de temperatura de 1,5 °C para a obtenção da inclinação da curva foram atribuídas durante a obtenção dos dados experimentais das amostras congeladas. Eles determinaram também valores de condutividade térmica para géis de gelatina e géis de ovoalbumina nas temperaturas de -40 °C a 20 °C.

2.1.1 Princípio de Funcionamento da Sonda Linear de Aquecimento

O método da sonda linear de aquecimento baseia-se na dissipação fixa de calor de um fio metálico inserido na amostra, quando submetido a uma diferença de potencial elétrico constante, o que promove o aumento da temperatura do produto em função do tempo. Com a passagem da corrente elétrica, o fio se aquecerá a uma taxa constante e a temperatura adjacente à sonda é medida com um sensor de temperatura. Após um curto período de tempo, a relação entre o aumento de temperatura em regiões próximas à sonda e o tempo torna-se linear em escala mono-logarítmica e a condutividade térmica pode ser determinada. A condutividade térmica é medida somente na direção radial.

Hooper & Lepper (1950), Sweat & Haugh (1974), Gratzek & Toledo (1993), Voudouris & Hayakawa (1995) e Murakami *et al.* (1996) descreveram em seus trabalhos a sonda linear de aquecimento construída com o termopar e o fio aquecedor juntos numa mesma agulha hipodérmica. Para esta montagem, é necessário que o fio aquecedor tenha uma bitola pequena, assim como os fios constituintes do termopar.

Sweat & Haugh (1974) apontam algumas desvantagens para medir a condutividade térmica com a sonda linear, não podendo ser usada, por exemplo, para medir a condutividade térmica de líquidos não viscosos, devido às correntes de convecção que ocorrem ao redor da sonda.

O princípio da sonda linear é baseado em uma fonte de calor linear de comprimento infinito com fluxo de calor axial desprezível. A razão entre o comprimento e o diâmetro da sonda indica a validade dessa hipótese. Hooper & Lepper (1950) recomendam a razão entre o comprimento e o diâmetro da sonda de 100 para diminuir este erro. Entretanto, Sweat & Haugh (1974), comparando os resultados obtidos com sondas de razão entre o comprimento e o diâmetro de 93, 75, 46 e 31, não encontraram diferenças significativas (p < 0,1), quando testadas com glicerina. Posteriormente, Sweat (1986) estabeleceu que se essa razão fosse maior do que 25 e o erro decorrente desse fator já ficaria abaixo do erro experimental.

2.1.2 Análise Matemática do Método da Sonda Linear de Aquecimento

A teoria da técnica da sonda linear de aquecimento é baseada na condução de calor em estado transiente num meio infinito e é expressa pela seguinte equação em coordenadas cilíndricas com fluxo de calor unidimensional e propriedades constantes:

$$\frac{\partial \mathbf{T}}{\partial t} = \alpha \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \mathbf{T}}{\partial r} \right) \right)$$
(2.2)

onde:

t-tempo (s); α -difusividade térmica (m²/s); $\frac{\partial T}{\partial t}$ -variação de temperatura em relação ao tempo (K/s);

sujeita à seguinte condição inicial: em $t = 0, T = T_0$ (2.2a)

e as seguintes condições de contorno: r = 0, $\frac{r\partial T}{\partial r}\Big|_{r=0} = -\frac{Q}{2\pi k}$ (2.2b)

$$\mathbf{r} = \mathbf{R}, \qquad -k \left. \frac{r \partial \mathbf{T}}{\partial r} \right|_{r=R} = 0$$
 (2.2c)

A equação (2.2a) é uma condição inicial de uniformidade na distribuição de temperatura. A equação (2.2b) é uma condição de contorno que representa o calor fornecido pela fonte no centro da amostra cilíndrica através de um aquecedor. E a última condição de contorno (2.2c) representa a ausência de troca de calor com o ambiente.

As seguintes hipóteses também são requeridas: a fonte de calor (Q) e as propriedades térmicas também são constantes, a massa térmica do aquecedor é desprezível e a condução de calor acontece na direção radial.

A solução para a equação (2.2) é (Carslaw & Jaeger, 1959):

$$T = \frac{Q}{4\pi k} \int_{\beta^2}^{\alpha} \frac{e^{-u}}{u} du$$
 (2.3)

onde:

$$u = \frac{d^2}{4\alpha(t - t_0)} \tag{2.4}$$

O parâmetro matemático β combina a duração do teste (t), a difusividade térmica do produto (α) e a distância entre o sensor de temperatura e a fonte de calor (d) na seguinte expressão:

$$\beta = \frac{d}{2\sqrt{\alpha t}} \tag{2.5}$$

onde:

- α difusividade térmica (m²/s);
- d distância entre o fio aquecedor e o ponto de interesse (m).

A solução analítica para a equação (2.3) é (Carslaw & Jaeger, 1959):

$$T = \frac{Q}{4\pi k} E_1 \left[\beta^2 \right]$$
(2.6)

A função integral exponencial (E_I) , é uma serie infinita e pode ser expandida como (Abramowitz & Stegun, 1964):

$$T = \frac{Q}{2\pi k} \left[-\frac{Ce}{2} - \ln(\beta) + \frac{\beta^2}{2(1!)} - \frac{\beta^4}{4(2!)} + \dots \right]$$
(2.7)

onde:

Ce - constante de Euler (0,57723156649...).

Essa é a equação completa ou não-truncada (Eq. 2.7) da técnica da sonda linear de aquecimento. Essa equação porém, não é utilizada para o cálculo da condutividade térmica pela necessidade do conhecimento da difusividade térmica do material. Além disso, essa equação é muito complicada para muitas aplicações e deve ser simplificada para propósitos práticos (Murakami *et al.*, 1996).

Na prática, a sonda ou o experimento é projetado de modo que o valor do parâmetro de operação β (eq. 2.5) seja mantido pequeno. Assim, se o tempo de duração do teste e a distância entre o aquecedor e o termopar forem projetados de modo a resultar num valor de β pequeno, então β^2 e os termos de ordem maior poderão ser desconsiderados da equação 2.7, tornando-se:

$$T = \frac{Q}{2\pi k} \left[-\frac{Ce}{2} - \ln(\beta) \right]$$
(2.8)

Essa é a equação truncada para aplicação da técnica da sonda de aquecimento linear. A principal característica dessa equação é que o aumento da temperatura é linear com o logaritmo natural do parâmetro β e, portanto, a condutividade térmica pode ser determinada pela inclinação da curva. Contudo, para aplicar a equação 2.8, é necessário o conhecimento do valor da difusividade térmica do material, que geralmente não está disponível. Para contornar este problema, a equação é aplicada dentro de um intervalo de tempo (t-t_o) e a equação resultante da técnica da sonda de aquecimento linear pode ser expressa como (Van Der Held & Van Drunen, 1949, citado em Rahman, 1995):

$$\mathbf{T} - \mathbf{T}_0 = \frac{Q}{4\pi k} \left[\ln \left(\frac{t}{t_0} \right) \right]$$
(2.9)

Assim, a condutividade térmica pode ser determinada através da inclinação da curva de temperatura pelo logaritmo natural do tempo:

$$k = \frac{Q}{4\pi} \left[\frac{\ln(t/t_0)}{\mathrm{T} - \mathrm{T}_0} \right]$$
(2.10)

onde: T_o - temperatura inicial (K);

O termo t_o geralmente é arbitrariamente escolhido da curva de temperatura pelo logarítmo natural do tempo, porque é específico de cada curva.

2.2 MODELOS ESTRUTURAIS PARA A DETERMINAÇÃO DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA

A condutividade térmica é uma propriedade não aditiva que não pode ser determinada somente a partir da composição de um material (Miyakawi & Pongsawatmanit, 1994). A estrutura de um alimento tem uma influência principal na condutividade térmica dos alimentos. Os alimentos que contêm fibras exibem a condutividade térmica na direção paralela diferente às condutividades térmicas na direção perpendicular. Assim como a densidade, a porosidade tem uma influência principal na condutividade térmica de um alimento. O processo de congelamento pode, significativamente, alterar a porosidade de um material, tornando mais complicada a predição das mudanças na condutividade térmica

Tavman & Tavman (1999) determinaram a condutividade térmica de produtos como iogurte, queijo, leite e outros, concluindo que a condutividade térmica aumenta linearmente com o conteúdo de água e decresce linearmente com o conteúdo de gorduras e proteína.

Os alimentos estão constituídos por uma mistura de componentes puros tais como carboidratos, proteína, gordura, água, etc. A condutividade térmica dos componentes puros é chamada de condutividade térmica intrínseca.

A relação entre a condutividade térmica intrínseca e a fração volumétrica de cada componente é descrita pela seguinte função:

$$k_e = f(k_1, k_2, ..., X_1^{\nu}, X_2^{\nu}, ...)$$
(2.11)

onde, k_e é a condutividade térmica efetiva e k_1 , k_2 ,... são os valores da condutividade térmica intrínseca para cada componente no modelo estrutural alimentar e X_1^{ν} , X_2^{ν} , ... são as frações volumétricas de cada componente no sistema (Miyawaki & Pongsawatmanit, 1994).

As frações volumétricas de cada componente são determinadas por:

$$X_{i}^{\nu} = \frac{\frac{X_{i}^{w}}{\rho_{i}}}{\Sigma \frac{X_{i}^{w}}{\rho_{i}}}$$
(2.12)

onde X^{w} é a fração mássica de cada componente e $\sum X_{i}^{v} = 1$.

As densidades dos componentes puros da solução podem ser determinados, segundo Rahman (1995), por:

$$\rho_{carboidrat\,o} = 925,59 - 0,41757\,\mathrm{T} \tag{2.13}$$

$$\rho_{sacarose} = 1599 - 0.31057 \,\mathrm{T} \tag{2.14}$$

$$\rho_{gelo} = 916.9 - 0.1307 \text{T} \tag{2.15}$$

$$\rho_{ava} = 997, 2 - 3,144.10^{-3} \mathrm{T}$$
(2.16)

Para a comparação ou validação da proposta, as condutividades térmicas dos modelos estruturais podem ser obtidas de valores de *k*. Assim os valores para os componentes puros podem ser obtidos de Rahman (1995):

$$k (\text{água}) = 0.57109 + 0.0017625T - 6.7306.10^{-6} T^{2}$$
 (2.17)

$$k \text{ (gelo)} = 2,2196 - 0,0062489\text{T} + 1,0154.10^{-4} \text{T}^2$$
 (2.18)

$$k \text{ (proteína)} = 0,1788 + 0,0062489\text{T} + 1,0154.10^{-6} \text{ T}^2$$
 (2.19)

$$k \text{ (gordura)} = 0,1807 - 0,0027604\text{T} - 1,7749.10^{-7} \text{T}^2$$
 (2.20)

$$k \text{ (carboidrato)} = 0,2014 + 0,0013874T - 4,3312.10^{-6} T^2$$
 (2.21)

$$k \text{ (sacarose)} = 0.304 + 9.93.10^{-4} \text{ T}$$
 (2.22)

$$k \text{ (cinzas)} = 0.3296 + 0.001401 \text{T} - 2.9069.10^{-6} \text{T}^2$$
 (2.23)

No estado congelado, um sistema é composto de três fases: a fase de solução congelada, a fase solução não congelada e a fase de sólidos insolúveis.

A condutividade térmica é determinada a partir da lei de Fourier, uma vez que se pode fazer analogia entre a lei de Fourier e a lei de Ohm da eletricidade, onde o fluxo de calor Qcorresponde à corrente elétrica e a resistência térmica 1/k, é análoga à resistência elétrica. Por extensão, as resistências elétricas podem ser conectadas em paralelo ou em série e, além desses dois casos, pode-se considerar um componente disperso em outro contínuo. Os modelos série, paralelo e Maxwell-Eucken ou disperso, são os mais freqüentemente aplicados na formulação dos modelos estruturais (Rahman, 1995).

2.2.1 Modelo Paralelo

Choi & Okos (1986) propuseram um modelo geral para predizer a condutividade térmica de alimentos numa faixa de -40 °C a 150 °C. As fases do modelo estão paralelas à direção do fluxo de calor. A condutividade térmica deste modelo é calculada pela somatória do produto da condutividade térmica e a fração volumétrica de cada componente na fase. Para um sistema multifase em paralelo, conforme mostrado na Figura 2.1, a condutividade térmica efetiva é escrita como:

$$k_{pa} = \sum_{i=1}^{n} X_{i}^{\nu} k_{i}$$
 (2.24)

onde:

*k*pa - condutividade térmica paralela (W/mK); *i* - componente puro (gordura, proteína, carboidrato, água); *n* - número de componentes.



FIGURA 2.1: Diagrama esquemático do modelo paralelo.

2.2.2 Modelo Série

As fases estão em série ou perpendicular à direção do fluxo de calor, conforme mostrado na Figura 2.2, as quais fornecem uma alta resistência ao fluxo de calor. Para um sistema multifase em série a condutividade térmica é descrita como:

$$\frac{1}{k_{se}} = \sum_{i=1}^{n} \frac{X_{i}^{\nu}}{k_{i}}$$
(2.25)



FIGURA 2.2: Diagrama esquemático do modelo em série.

2.2.3 Modelo Maxwell-Eucken ou Disperso

Este modelo é resultante da combinação dos modelos paralelo e série, conforme mostrado na Figura 2.3.



FIGURA 2.3: Diagrama esquemático do modelo Maxwell-Eucken ou Disperso.

Para este modelo existe a necessidade de se estimar a fração do gelo da amostra, que varia com a temperatura de congelamento. Para esta finalidade uma vez que se conhece o ponto de inicio de congelamento faz-se uso de modelos matemáticos de predição ou experimentais. Para este modelo a condutividade térmica é descrita como:

$$k_{e} = kc \left\{ \frac{k_{d} + 2k_{c} - 2X_{d}^{v}(k_{c} - k_{d})}{k_{d} + 2k_{d} + X_{c}^{v}(k_{c} - k_{d})} \right\}$$
(2.26)

onde os subscritos se referem a:

- c fase continua;
- d fase dispersa.

Segundo estudos realizados por Renaud *et al.* (1992) e Resende (2003), o modelo Maxwell-Eucken apresentou-se o mais adequado, quando comparado aos modelos em série e paralelo.

Cabe ressaltar que no modelo de Maxwell-Eucken não é previsto o grau de dispersão dos cristais de gelo, apenas a volume de gelo formado.

2.3 TEMPERATURA DE INÍCIO DE CONGELAMENTO

A água presente nos alimentos atua como solvente de vários compostos orgânicos e inorgânicos. Quando a temperatura do alimento é gradativamente diminuída, começa a formação de cristais de gelo. Esses cristais se separam da solução e provocam a concentração cada vez maior do soluto na solução remanescente. A temperatura em que

esse fenômeno começa a acontecer é ligeiramente inferior ao ponto de congelamento da água e é definida como a temperatura de início de congelamento do alimento (Silva, 1985, citado por Hense 1990).

Propriedades térmicas podem ser consideradas praticamente constantes a temperaturas maiores do que o ponto de congelamento, mas abaixo deste ponto as propriedades mudam drasticamente, devido à formação do gelo (Pasqualone & Mastandrea, 1995).

Os alimentos, durante o congelamento, obedecem a equação de depressão do ponto de congelamento obtida a partir da lei de Raoult (Becker & Fricke, 1999). A equação do ponto de depressão de congelamento foi derivada e expressa na seguinte forma diferencial (Barlett, 1944):

$$\frac{d(\ln a_w)}{dT} = \frac{M_w \lambda}{RT^2}$$
(2.27)

onde:

 $a_{\rm w}$ - atividade de água ;

 $M_{\rm w}$ massa molecular da água (kg/kgmol);

 λ - calor latente de fusão (kJ/kg);

R - Constante universal dos gases (1,987 kcal/kgmolK)

Valores e estimativas de modelos empíricos para a determinação da temperatura de início de congelamento de alimentos, foram obtidas experimentalmente por diversos pesquisadores, considerando assim os efeitos da composição química do alimento e da temperatura.
2.3.1 Modelos empíricos para a determinação do ponto de início de congelamento

Os modelos para a predição do ponto de início de congelamento são apresentados na Tabela 2.1. (da Silva, 1996).

Tabela 2.1. Modelos de predição do ponto de início de congelamento.

Equação	Produto	Referência
Modelos Empíricos:		
$T_{ic} = 14,46 - 49,19X_{ao} + 37,07X_{ao}^{2}$	Frutas e vegetais	Chang e Tao (1981)
$T_{ic} = -152,63 + 327,35X_{ao} + 176,49X_{ao}^{2}$	Sucos	Chang e Tao (1981)
$T_{ic} = -6,001X_s + 0.409X_s^2 - 33.292X_s^3$	Soluções de sacarose	Chen e Nagy (1987)
Modelo Teórico:		
$T_{ic} = \frac{1860}{M_{w}} \left[\frac{1 - X_{s}}{1 - X_{s} + FX_{s}(0,945 + 0,419X_{s})} \right]$	Soluções de sacarose	Chen e Nagy (1987)

onde $F = M_s/M_w$.

Segundo Silva (1985) (apud Hense 1990), os métodos mais usados para a determinação da temperatura de início de congelamento são baseados em dados experimentais de tempotemperatura, entalpia-temperatura ou de osmometria crioscópica. Dentre esses métodos, o mais comumente usado é o registro gráfico dos dados experimentais de temperatura em função do tempo durante o congelamento. A relação tempo-temperatura de um produto, submetido ao congelamento pode ser esquematizada, conforme apresentado na Figura 2.4.



FIGURA 2.4: Curva característica do processo de congelamento, pontos característicos de início de congelamento da água e do alimento.

2.4 CALOR ESPECÍFICO

Em alimentos não congelados, o calor específico é relativamente constante em relação à temperatura, mas, nos alimentos congelados, diminui com a redução da temperatura de congelamento. O calor específico dos alimentos a temperaturas acima do ponto inicial de congelamento é obtido a partir da somatória ponderada dos calores específicos dos componentes puros dos alimentos:

$$c_u = \sum c_i X_i^w \tag{2.28}$$

onde: c_u é o calor específico do alimento não congelado (J/kgK).

O calor específico de alguns componentes puros são mostrados em Rahman (1995):

$$c (\text{água}) = 4,0817 - 5,3062.10^{-3}\text{T} + 9,9516.10^{-4}\text{T}^2$$
(2.29)

$$c \text{ (proteína)} = 2,0082 + 1,2089.10^{-3}\text{T} - 1,3129.10^{-6}\text{T}^2$$
 (2.30)

$$c \text{ (gordura)} = 1,9842 + 1,4733.10^{-3}\text{T} - 4,8008.10^{-6}\text{T}^2$$
 (2.31)

$$c \text{ (carboidrato)} = 1,5488 + 1,9625.10^{-3}\text{T} - 5,9399.10^{-6}\text{T}^2$$
(2.32)

$$c (\text{cinzas}) = 1,0926 + 1,8896.10^{-3}\text{T} - 3,6817.10^{-6}\text{T}^2$$
 (2.33)

Também, uma equação simples para estimativa de calor específico em alimentos não congelados foi apresentada por Chen (1985):

$$c_u = 4190 - 2300X_s - 628X_s^3 \tag{2.34}$$

Abaixo do ponto inicial de congelamento, o calor sensível é atribuído às mudanças de temperatura e o calor latente é atribuído à mudança de fase da água. O calor específico aparente e o calor latente liberado numa faixa específica de temperatura podem ser usados para o cálculo dos efeitos tanto do calor latente como do calor sensível. O calor específico para alimentos congelados pode ser determinado a partir da soma das entalpias especificas dos constituintes do alimento:

$$h = h_s X_s + h_w X_w + h_g X_g \tag{2.35}$$

O calor específico aparente, c_a , é obtido por:

$$c_{a} = \frac{\partial h}{\partial T} = c_{s}X_{s} + c_{w}X_{w} + c_{g}X_{g} + h_{w}\frac{\partial X_{w}}{\partial T} + h_{g}\frac{\partial X_{g}}{\partial T}$$
(2.36)

Schwartzberg (1976) determinou que um alto conteúdo de mistura no alimento pode ser modelado como uma solução ideal diluída e desenvolveu a seguinte equação:

$$c_a = c_u + (X_b - X_{wo})\Delta c + \frac{M_w}{M_s} X_s \left(\frac{RT_o^2}{M_w \theta^2} - 0.8\Delta c\right)$$
(2.37)

onde o termo Δc é a diferença entre o calor específico da água e do gelo, θ é a temperatura em °C.

Schwartzberg (1981) desenvolveu um método alternativo para o cálculo do calor específico do alimento abaixo do ponto inicial de congelamento:

$$c_{a} = c_{j} + (X_{wo} - X_{b}) \left[\frac{\lambda (T_{o} - T_{f})}{T_{o} - T} \right]$$
(2.38)

onde c_j é o calor específico do alimento completamente congelado (J/kgK).

A equação foi simplificada por Delgado *et al.* (1990) para o cálculo do calor específico durante o resfriamento dos alimentos:

$$c_a = a' + \frac{b'}{(T_o - T)^2}$$
 (2.39)

e durante o congelamento como:

$$c_a = m' + n'(T_o - T)$$
 (2.40)

onde os parâmetros matemáticos a', b', m' e n' são determinados pelo regressão não lineal do histórico tempo – temperatura de medidas empíricas calorimétricas. Estes parâmetros foram determinados para dois cultivares de morango por Delgado *et al.* (1990).

Uma equação simples desenvolvida para o cálculo do calor específico aparente, semelhante a de Schwartzberg (1976), foi desenvolvida por Chen (1985) como uma expansão da equação de Siebel (1892). O modelo matemático para amostras abaixo do ponto inicial de congelamento é o seguinte:

$$c_a = 1,55 + 1,26X_s + \frac{X_s R T_o^2}{M_s \theta^2}$$
(2.41)

2.5 ENTALPIA

O conteúdo de água tem uma grande influência no comportamento do calor especifico em função da temperatura. Quando um produto começa a congelar, a concentração de sólidos aumenta, estabelecendo um ponto mais baixo de congelamento para uma mudança adicional de fase. Logo, a estimativa do calor transferido durante o congelamento considera o calor específico acima do ponto inicial de congelamento para a parcela da entalpia sensível, enquanto para abaixo do ponto de inicio de congelamento o calor sensível é atribuído às mudanças de temperatura e o calor latente é atribuído à mudança de fase da água.

Equações para o cálculo da entalpia específica podem ser obtidas a partir do calor específico em relação à temperatura (Fricke & Becker, 2001):

$$c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P=cte}$$
(2.42)

onde c_p é o calor específico a pressão constante.

Succar e Hayakawa (1983) apresentaram equações empíricas para a predição da entalpia específica de alimentos congelados, derivadas da integração do calor específico aparente da equação de Schwartzberg (1981):

Para temperaturas abaixo do ponto de início de congelamento (T≤T_{ic}) a entalpia específica é dada pela seguinte equação (de Resende, 2001):

$$\mathbf{H} = \int_{T_{ref}}^{T} c_p dT = C_e \left(T - T_{ref} \right) + \frac{D_s}{(n-1)} \left[\frac{1}{\left(T_W - T \right)^{n-1}} - \frac{1}{\left(T_W - T_{ref} \right)^{n-1}} \right] + \mathbf{H}_{ref}$$
(2.43)

Para temperaturas acima do ponto de início de congelamento (*T*≥*T_{ic}*) a entalpia específica é dada por:

$$H = \int_{T_{ref}}^{T} c_{p} dT = y(T - T_{ic}) + H|_{ic}$$
(2.44)

onde $H|_{ic}$ indica o valor da entalpia específica avaliada na T_{ic} . "y" é um parâmetro matemático utilizado na predição de entalpia especifica para alimentos com diferentes conteúdos de água (Succar & Hayakawa, 1983). O termo T_{ref} é a temperatura de referência para determinações calorimétricas da entalpia de alimentos, sendo portanto, para T_{ref} de –40 °C, $H_{ref} = 0$. Succar e Hayakawa (1983) usaram a equação (2.44) para fixar uma série de dados H-T determinados experimentalmente. Observaram que os resultados da entalpia de sucos de frutas e soluções de sacarose foram subestimados quando $H_{ref} = 0$. A temperatura eutética para o sistema sacarose-água é de –14,5 °C. Se o equilíbrio é atingido, o sistema se solidifica completamente e uma mudança brusca na entalpia não é contabilizada pela equação (2.43). O termo H_{ref} torna-se então uma constante completamente empírica que é obtida extrapolando a função entalpia dada pela equação (2.43) para $T_{ref} = -40$ °C.

O método experimental do calorímetro adiabático foi utilizado com sucesso por Vagenas & Marinos-Kouris (1990) com amostras de passas de uva, obtendo um desvio padrão de 8% a um nível de 95% de confiança. Lopez-Ramos *et al.* (1993) e Rapusas & Driscoll (1995) obtiveram, respectivamente, 8% e 3% de erro experimental em relação aos valores da literatura. Este método é amplamente utilizado, devido à sua simplicidade de execução e a possibilidade de ser utilizado com amostras relativamente grandes. Este método baseia-se no balanço de energia após o equilíbrio térmico entre uma amostra de massa e temperatura conhecidas e uma quantidade de água de massa e temperatura também conhecidas, colocadas no interior de um recipiente isolado térmicamente (calorímetro).

A variação de entalpia específica total da amostra (ΔH_a) é obtida a partir do balanço de equilíbrio:

$$\Delta H_a = \frac{m_w c_{pw} (T_{eq} - T_i) + q_{cal}}{m_a}$$
(2.45)

onde q_{cal} é a capacidade térmica do calorímetro (calculada a partir da calibração, kJ).

O uso do calorímetro diferencial de varredura (DSC) é sugerido por Delgado *et al.* (1990a e 1990b) para a determinação de temperatura de início de congelamento de morangos. A temperatura é obtida, a partir das medidas do DSC, através de um método alternativo, derivado da equação do calor específico aparente para alimentos congelados, proposta por Schwartzberg (1981). O DSC, em geral, é usado para determinar os dados de entalpia dos alimentos.

2.6 FRAÇÃO DE ÁGUA CONGELADA

Durante o congelamento, a diminuição da temperatura provoca o aumento da fração de água congelada do alimento. Essa fração é tanto maior quanto menor for a temperatura a que o alimento está submetido. O acréscimo na fração de água congelada ocorre com a contínua diminuição da temperatura e conseqüente decréscimo da fração de água ligada. Esta última fração representa a água contida no alimento que está intimamente ligada a compostos do mesmo e que não pode ser separada da solução ou não pode ser congelada a uma determinada condição de temperatura (Pham, 1987).

A fração da água congelada afeta muito a condutividade térmica de materiais congelados, porque a condutividade térmica do gelo é quatro vezes maior do que da água líquida (Pongsawatmanit & Miyawaki, 1993).

Schwartzberg (1976), a partir da equação de depressão do ponto de congelamento (Eq.2.27), considera a atividade de água igual à fração molar de água em alimentos com alto teor de umidade.

Pham (1976) utiliza a equação do modelo de Schwartzberg (1976) e utiliza a seguinte equação que descreve a dependência da temperatura sobre a fração mássica de gelo:

$$X_{g} = \left(X_{w} - X_{b}\right) \left(1 - \frac{t_{ic}}{t_{i}}\right)$$
(2.46)

onde:

*X*_b - fração mássica de água ligada (kg/kg);

*X*_w - fração mássica da água total no alimento não congelado (kg/kg);

t_i - temperatura inicial da amostra (°C);

t_{ic} - temperatura de início de congelamento (°C).

A relação da fração de água livre não congelada com o ponto de início de congelamento dos alimentos foi descrita por Heldman & Lund (1992) e é apresentada como a seguinte equação:

$$\ln X_{wo}(\mathbf{T}) = \frac{\Delta H_f}{R} \left(\frac{1}{\mathbf{T}_{ic}} - \frac{1}{\mathbf{T}} \right)$$
(2.47)

A fração molar da água não congelada (X_{wo}) pode ser encontrada pela seguinte equação:

$$X_{wo}(T) = \frac{\frac{M_A(T)}{M_A}}{\frac{m_A(T)}{M_A} - \frac{m_s}{M_s}}$$
(2.48)

onde $m_A(T)$ é a massa inicial da água na amostra (kg).

Chen (1986) mostra que a fração de água congelada é uma propriedade termofísica que está baseada na temperatura inicial de congelamento do produto e na composição dos alimentos. Ele determina o conteúdo de água congelada como fração mássica de gelo:

$$x_{g} = \frac{x_{s}RT_{o}^{2}}{M_{s}L_{o}}\frac{(\theta_{o} - \theta)}{\theta_{o}\theta}$$
(2.49)

Se a temperatura de início de congelamento é conhecida e a massa molecular dos sólidos solúveis não é conhecida, esta pode ser encontrada pelas equações (2.47 e 2.48) a partir da fração molar de água não congelada.

A literatura avaliou este modelo em relação a outros, determinando este, como o modelo que produz o menor erro na predição da fração mássica de gelo (Becker & Fricke,1999).

Um método experimental utilizado para a determinação da fração mássica de gelo é o diagrama de fases construído através do método do DSC (Differential Scanning Calorimetry) ou através do método do NMR (Nuclear Magnetic Resonance). O diagrama de fases para o sistema água é considerado como um dos melhores métodos para a medição de fração de gelo em alimentos congelados em função da temperatura. No diagrama de fases são facilmente determinados os pontos de início de congelamento e os pontos de fusão a várias concentrações e temperaturas conhecidas (Pongsawatmanit & Miyawaki, 1993).

O método do calorímetro adiabático, no qual ocorre as mudanças de entalpia da fase de transição, é outra possibilidade para determinar a fração de gelo, a partir dos dados do equilíbrio térmico. O DSC é um método muito conveniente para a determinação e é utilizado a partir de dados que não entraram necessariamente em equilíbrio térmico. O NMR é outro método aprovado para a determinação da fração de gelo e a água não congelada a partir das curvas de absorção ou, diretamente, desde a indução livre do sinal *decay* (FID) (Pongsawatmanit & Miyawaki, 1993).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA

Uma alternativa comum em estudos de propriedades térmicas de alimentos é a utilização de soluções modelo para representar o alimento, tanto no cálculo de dados durante a simulação matemática das propriedades, quanto na avaliação de dados experimentais.

Neste trabalho foram preparadas três amostras de uma solução modelo, constituídas de água, sólidos insolúveis e sólidos solúveis e que possuem propriedades termofísicas conhecidas. Os componentes da solução modelo foram: a) carboxi-metil-celulose (CMC); b) sacarose, componente que simula os sólidos solúveis num alimento; c) água e d) microesferas de vidro, que simulam os sólidos insolúveis.

A Tabela 3.1 mostra as propriedades termofísicas dos componentes puros utilizados na caracterização das amostras.

Componentes	PM (kg/kg-mol)	ρ (kg/m ³)	c (J/kgK)	<i>k</i> (W/mK)
Água	18,01	Eq. 2.16	4180	Eq. 2.17
Sacarose	342,30	Eq. 2.14	Eq. 2.32	Eq. 2.22
CMC	162,1 * p	Eq. 2.13	Eq. 2.32	Eq. 2.21
Vidro	>100.000	2400	795	1,05

Tabela 3.1. Propriedades termofísicas dos componentes puros da solução modelo.

p: grau de polimerização.

3.1.1 Concentração dos componentes da solução modelo

Para a seleção das concentrações dos componentes da solução modelo a serem utilizadas, foram avaliadas as variações da fração mássica de gelo e da condutividade térmica em função das variações das quantidades de sacarose e de CMC, a fim de verificar concentrações que mais alteram as propriedades termofisicas.

Foram selecionadas as soluções aquosas contendo 1 % de CMC e 10, 15, 20, 25 e 30 % de sacarose e calculadas as condutividades térmicas intrínsecas pelas equações (2.17, 2.18, 2.21 e 2.22) e a fração de gelo pelo modelo de Chen (Eq. 2.49). Utilizando os valores das condutividades térmicas intrínsecas e os valores da fração de gelo, a condutividade térmica efetiva foi calculada aplicando o modelo matemático Maxwell-Eucken (Eq. 2.26).

Uma vez que a previsão da influência da sacarose é mais significativa para avaliação nas estimativas das propriedades termofísicas, foram então avaliadas a formação da fração mássica de gelo e a condutividade térmica de três soluções modelo compostas de água, sacarose (30 %) e CMC (0,5 %, 1 % e 1,5 %).

Devido à reduzida quantidade de CMC utilizada na preparação da solução modelo, sua umidade foi desprezada. Considerando que 30 % de sacarose em 100 g de amostra apresenta 30 g de sacarose, então, para umidade inicial da sacarose de 0,4%, existem 0,12 g de água e 29,88 g de sacarose pura. A quantidade de sacarose pura não é afetada pela umidade, por esta razão, desprezou-se também o valor da umidade da sacarose durante a preparação da solução modelo.

3.1.2 Acondicionamento das amostras

Para manter uma uniformidade de condições após a preparação das amostras nos diferentes experimentos, foi utilizada uma câmara de condicionamento (Refrigerador Brastemp, duplex, modelo 440) para a uniformização da temperatura (T câmara = 5 ± 2 °C). A amostra preparada foi colocada num recipiente de polietileno cilíndrico com dimensões de 6 cm de diâmetro e 7 cm de comprimento.

3.2 INSTALAÇÃO E CALIBRAÇÃO DOS SENSORES DE TEMPERATURA

Antes do processo de congelamento foram inseridos a sonda de condutividade térmica e os termopares de temperatura. A sonda e os termopares foram instalados previamente num suporte de formato redondo para fixar os sensores numa distância predeterminada e evitar a saída de calor pela face plana do cilindro.

Os sensores, tanto os de temperatura como os de condutividade térmica, foram instalados em posição especifica, com o objetivo de obter as melhores informações de temperatura e corrigir os possíveis desvios.

No centro geométrico da primeira amostra foi inserida a sonda de condutividade térmica como mostrado na Figura 3.1(a).

Na segunda amostra foi inserido o sensor de temperatura (Pt100) a ser aplicado no equipamento do calorímetro adiabático, utilizado paralelamente para medir a entalpia das amostras, como mostra a Figura 3.1(b).

A terceira amostra foi instrumentada com 3 sensores termopares tipo T, como mostrado na Figura 3.1 (c), distribuídos no sentido radial da amostra para levantar o histórico de temperatura, onde o objetivo é calcular a frente de congelamento.



FIGURA 3.1: Disposição dos sensores de condutividade e de temperatura nas amostras.

As distâncias predeterminadas e o modelo seguido para a construção do sistema de termopares é mostrado no Apêndice H.

Utilizando o sensor de temperatura da sonda de condutividade térmica, os termopares da frente de congelamento, do meio de congelamento e o sensor de temperatura do calorímetro, dados de temperatura foram monitorados e corrigidos segundo as equações de calibração para obtenção das curvas experimentais. O equipamento utilizado para a calibração foi um banho termostático da marca *Veb MLW Prufgearate-werk, Medingen/Sitz Freital*, modelo MK70, com recirculação. A solução utilizada como meio de imersão foi 51% de polipropilenoglicol (Volume/Volume total). Utilizou-se também termômetros padrão de -40 a 100 °C.

3.3 ESTABILIDADE DAS SOLUÇÕES MODELO DURANTE A REUTILIZAÇÃO

Esta etapa constitui em avaliar a estabilidade de soluções modelo compostas por água, sacarose e CMC, 69 %, 30 % e 1 % (m/m total da amostra) respectivamente, através da determinação da temperatura de início de congelamento para repetidos processos de congelamento e recongelamento, de forma a reutilizar as soluções modelo em ensaios de congelamento.

Foram preparadas duplicatas de amostras de 100 g da solução modelo, acondicionadas em embalagens de polietileno (dimensões de 5 \times 6 cm) e submergidas em banho termostático para a determinação do perfil de temperatura das amostras. As amostras foram congeladas a partir da temperatura ambiente até -20 °C, e subseqüentemente descongeladas à temperatura ambiente. Este processo de congelamento e descongelamento foi realizado por quatro vezes. Após o descongelamento as amostras foram re-congeladas nas condições inicias de congelamento, não houve re-agitação da solução nem troca de embalagem.

3.4 ESPECIFICAÇÃO DOS SISTEMAS DE CONGELAMENTO

Utilizaram-se quatro sistemas de congelamento com diferentes taxas de congelamento. A classificação da velocidade de congelamento utilizada foi a recomendada pelo Instituto Internacional de Refrigeração (*Recommendations for the processing and handling of frozen foods, IIR*, 1986), que divide as velocidades de congelamento como: Lento (menos de 0,05 mm/min), Médio (0,05 – 0,5 mm/min), Rápido (0,5 – 1,67 mm/min) e Ultra-rápido (mais de 1,67 mm/h).

3.4.1 Taxa de congelamento médio

Um dos equipamentos utilizados como sistema de congelamento médio ou "quick freezing" foi um freezer doméstico vertical da marca Metalfrio, modelo 280. Histórico das temperaturas no processo de congelamento das amostras foi monitorado pela aquisição de dados HP 4852A através de um termopar inserido na amostra. O freezer foi programado no *set point* como -21 ± 3 °C, para poder manter meio interno sob temperaturas de -20 ± 1 °C.

O outro equipamento utilizado como sistema de congelamento médio foi um banho termostático da marca *Veb MLW Prufgearate-werk, Medingen/Sitz Freital*, modelo MK70, Alemão, com recirculação. A solução utilizada como meio de imersão foi 51% de polipropileno-glicol (Volume/Volume total). O banho termostático foi programado com o *set point* para -21 ± 1 °C, para poder manter a solução sob temperatura de -20 ± 1 °C.

3.4.2 Taxa de congelamento rápido

O equipamento utilizado como sistema de congelamento rápido foi um gabinete de congelamento com vapor de nitrogênio liquido, marca White MartinsPraxair INC, Nro. 12055. A temperatura no interior da câmara foi mantida a -20 ± 1 °C, para lograr isto algumas vezes o *set point* foi programado como -22 ± 1 °C ou -23 ± 1 °C. A câmara possui um ventilador para a circulação interna do vapor.

A monitoração deste equipamento pode ser manual ou automático. O fechamento da válvula de alimentação de vapor de nitrogênio é automático, com referência a um sensor de temperatura no ambiente interno. Este equipamento, porém, não foi muito utilizado uma vez que pôde se obter a tendência dos resultados em função aos outros três métodos.

3.4.3 Taxa de congelamento ultra-rápido

O sistema de congelamento ultra-rápido utilizado foi o método de congelamento por imersão em nitrogênio liquido. A imersão das amostras em nitrogênio liquido a - 209 °C foi realizado até que o centro geométrico da amostra atingisse a temperatura de -20 °C, e posteriormente foi estabilizada no banho termostático sob temperatura de -20 ± 1 °C.

3.5 DETERMINAÇÃO DA VELOCIDADE DE CONGELAMENTO

A velocidade ou taxa da frente de congelamento pode ser determinada pelas equações 3.1 e 3.2, respectivamente, onde Δr é a distância entre os sensores.

$$\frac{\Delta r}{\Delta t} = \frac{r_2 - r_1}{t_2 - t_1} \tag{3.1}$$

$$\frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{T_2 - T_1}{t_2 - t_1} \tag{3.2}$$

Como os termopares estão fixos por um suporte de borracha, como mostrado na Figura 3.1(c), a distância entre os termopares é conhecida ($\Delta r = 7,5$ mm para todos os casos). No projeto, a velocidade de congelamento foi determinada pela Equação 3.1. A variação de tempo (Δt) foi determinada pela diferença do tempo em que se registra a temperatura inicial de congelamento na posição r₂ e o tempo em que se registra a temperatura inicial de congelamento na posição r₁. Os valores foram determinados por dois sensores nas posições r₁ e r₂ como mostrado na Figura 3.1 (c). Foi calculada a velocidade média da frente de congelamento do ensaio e este valor utilizado na análise dos resultados.

3.6 MONTAGEM DO SISTEMA DE DETERMINAÇÃO DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA

O sistema de determinação de condutividade térmica pelo método da sonda linear de aquecimento é composto por fonte elétrica de alimentação de corrente contínua, sonda,

sistema de aquisição de dados e o computador. O sistema foi montado, conforme mostra a Figura 3.2. Uma potência elétrica foi aplicada à resistência por meio de uma fonte de corrente continua, marca Entelbra, modelo ETB252. Pôde ser registrado o histórico de temperatura da amostra pelo sistema de aquisição de dados, marca Hewlett Packard, modelo 4852A.



FIGURA 3.2: Montagem experimental da sonda linear de aquecimento. 1) Sonda, 2) Amostra cilíndrica, 3) Fonte de alimentação de corrente continua, 4) Aquisição de dados HP4852A, 5) Microcomputador.

O sistema de aquisição de dados comunica-se com o computador pelo protocolo GPIB gerenciado por um programa em linguagem HPBASIC, o qual foi desenvolvido para as aquisições das temperaturas em intervalos de 2 segundos. O programa também possibilita as correções das leituras, conforme as curvas de calibração de cada sensor. O Apêndice G mostra o programa desenvolvido para a utilização do sistema de aquisição de dados.

3.7 DIMENSIONAMENTO DA SONDA

A sonda utilizada consiste de uma agulha hipodérmica de 50 mm de comprimento e diâmetro de 3 mm. Um termopar tipo T (Constantan-Cobre) de bitola AWG 36 (0,127 mm) foi instalado no interior da agulha, cuja junta de medição foi fixada à metade do comprimento da agulha. Também foi instalada uma resistência de Níquel-Cromo de 0,127 mm de diâmetro, conforme sugerido por Sweat & Haugh (1974), internamente na agulha em todo seu comprimento. Após as instalações da resistência e do termopar completou-se os espaços vazios com uma resina de dióxido de magnésio, a qual possui alta condutividade térmica (16,4 BTU/h ft °F).

O dimensionamento da sonda leva em consideração alguns parâmetros, de acordo com sua aplicação. Estas restrições são equacionadas da seguinte forma, conforme sugerido por Sweat (1986):

- Uma sonda linear de comprimento infinito, com fluxo de calor axial desprezível, pode ser aproximada por:

$$\frac{L_{so}}{D_{so}} \ge 25 \tag{3.3}$$

onde:

L_{so} - comprimento da agulha hipodérmica (m);

 D_{so} - diâmetro da agulha hipodérmica (m).

- O parâmetro matemático operacional (β) da Eq. 2.5 deve ser $\leq 0,14$, segundo Murakami (1996). O autor mostra uma tabela do erro de truncamento da Eq. 2.5 em função de β . De acordo com essa tabela, $\beta \leq 0,14$ assegura um erro, devido à truncagem da série infinita, abaixo de 0,59 %.

A sonda foi dimensionada com um comprimento igual a 5 cm e um diâmetro externo igual a 3 mm (Diâmetro interno igual a 0,28 mm). A razão entre o comprimento e o diâmetro da agulha (L_{so}/D_{so}) foi de 16. Houve dificuldade na construção da sonda, não sendo possível inserir o fio aquecedor em comprimentos maiores a 5 cm.

Assumiram-se as dimensões da sonda como mostradas na Figura 3.3.



FIGURA 3.3: Esquema da sonda linear de aquecimento.

Conforme sugerido por Sweat (1986), o outro parâmetro (fator β) foi também avaliado. Uma vez que o tempo de duração dos testes foi de 120 segundos e a distância entre o fio aquecedor e o termopar dentro da sonda foi de 0,7 mm, então o valor do parâmetro β resultou em 0,104, quando testado com glicerina, o qual é considerado um valor que está dentro da faixa recomendada pelo autor. A sonda foi construída de forma a manter os 4 fios dentro da sonda separados por 0,7 mm num diâmetro interno da agulha de 2,8 mm.

A construção da sonda foi encomendada para a Empresa de Equipamentos Eletrônicos LTDA - Markare, Campinas, São Paulo, Brasil.

3.8 DETERMINAÇÃO DO DIÂMETRO DA AMOSTRA

O diâmetro da amostra deve ser suficientemente grande para garantir que não ocorra troca de calor com o ambiente pela parede da amostra e a sua vez deve ser unidimensional.

Sweat (1986) e Rahman (1995) sugeriram a seguinte equação para a determinação do diâmetro da amostra:

$$D_a \ge 5, 2\sqrt{\alpha t} \tag{3.4}$$

Uma vez que foi necessário o conhecimento do valor da difusividade térmica da amostra para esta equação, avaliou-se a variação da temperatura nas fronteiras da amostra cilíndrica em função de diferentes diâmetros, como sugerido por Carslaw & Jaeger (1959):

$$T - T_{o} = \frac{Q}{4\pi kr} \operatorname{erfc}\left(\frac{r}{\sqrt{4\alpha t}}\right)$$
(3.5)

As temperaturas medidas pela sonda em diferentes posições dos sensores de temperatura, instalados ao longo do raio do produto (para raios iguais a 10, 20 e 45 mm), foram simuladas para examinar qual seria a distância que poderia ser utilizada como diâmetro mínimo da amostra. A glicerina foi utilizada como material de referência, já que as propriedades termofísicas podem ser obtidas da literatura (Vargaftik, 1975). As propriedades termofísicas da glicerina são mostradas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Propriedades termofísicas da glicerina.

Material	c	k	ρ	α
	(J/kgK)	W/mK	kg/m ³	m ² /s
Glicerina	2436	0,2876	1259	9,37.10 ⁻⁸

Os parâmetros utilizados na simulação do modelo matemático são mostrados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Dimensões e parâmetros utilizados na simulação do modelo matemático.

Parâmetro	Valor
Temperatura Inicial (T _o)	-20 °C
Tamanho do recipiente cilíndrico: Raio (r_{am}) Comprimento (L_{am})	10, 20 e 45 mm 150 mm
Dimensões da sonda: Raio (<i>r</i> _s) Comprimento (L _s)	3 mm 50 mm
Geração de Calor (Q)	1,59 W
Tempo total	200 s

O dado de geração de calor utilizado durante a simulação do diâmetro da amostra foi determinado pelo produto do quadrado da intensidade de corrente de 0,45 A e resistência elétrica de 7,9 Ω .

3.9 CALIBRAÇÃO DA SONDA LINEAR DE AQUECIMENTO E DETERMINAÇÃO DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA EFETIVA

A sonda foi inserida num recipiente com glicerina P.A. para calibração. A fonte de alimentação de corrente continua foi ajustada para fornecer um valor fixo de corrente, ao mesmo tempo em que a aquisição da temperatura foi acionada.

No método da sonda linear, o calor introduzido na amostra é geralmente reportado em unidade de potência por unidade de comprimento. Para isso, a resistência do fio aquecedor (R Ω) foi transformada em resistência por unidade de comprimento (R Ω m). Então, o calor introduzido na amostra foi calculado pela seguinte equação:

$$Q = i^2 R_{\Omega m} \tag{3.6}$$

onde $R_{\Omega m}$ é a resistência por unidade de comprimento do fio aquecedor (Ω/m);

O valor da corrente foi fixado para determinar o valor do calor introduzido na amostra pela Equação 3.6, o qual foi utilizado na determinação da condutividade térmica da glicerina pela Eq. 2.10.

Entre um aquecimento e outro provocado pela sonda, um tempo suficiente foi aguardado para que a temperatura da glicerina retorne ao equilíbrio térmico que será verificado através da aquisição de temperatura da glicerina até a estabilização.

Uma vez que o valor da condutividade térmica experimental da glicerina foi determinado, o valor foi comparado com o da literatura (Vargaftik, 1975), mostrado no Apêndice A, para determinar a constante de calibração, o qual é obtida dividindo o valor experimental pelo valor da literatura:

$$z = \frac{k_{\exp}}{k_{lit}}$$
(3.7)

A constante de calibração foi utilizada para determinar a condutividade térmica efetiva das amostras, que resulta da divisão dos valores experimentais pela constante de calibração:

$$k_e = \frac{k_{\rm exp}}{z} \tag{3.8}$$

3.9.1 Tratamento dos dados da condutividade térmica efetiva

Uma vez calculada a condutividade térmica efetiva das amostras, segundo a inclinação da curva de temperatura *versus* logaritmo natural de tempo (Eq. 2.10), produzida pela sonda, esta foi comparada com o valor da condutividade térmica predita pelo modelo matemático (Estrutural). Para mostrar a comparação, o erro percentual relativo foi calculado, segundo a equação:

$$\% Erro = \frac{k_{\exp} - k_{pred}}{k_{\exp}} 100$$
(3.9)

3.10 TEMPERATURA DE INÍCIO DE CONGELAMENTO

A temperatura de início de congelamento foi avaliada pelos registros de tempotemperatura do processo de congelamento. As medidas foram replicadas de modo que se conseguisse visualizar a temperatura de inicio de congelamento, devendo ser este um valor constante para todas as cinéticas de congelamento de cada amostra a mesma concentração de sólidos solúveis.

3.11 DETERMINAÇÃO DO PERÍODO DE CONGELAMENTO

O tempo necessário para diminuir a temperatura de um valor inicial até um valor final, a ser estipulado para cada método de congelamento, será definido como o tempo total de congelamento.

O período de congelamento foi determinado pela diferença do tempo em que se registra a temperatura inicial de congelamento e o tempo em que se registra o início da estabilização da amostra com a temperatura do meio, como mostrado na Figura 3.4. A variação Δt_1 foi registrada para o sensor na posição r₁ e a variação Δt_2 foi registrada na posição r₂.

A partir dos períodos de congelamento obtidos, foi calculado o período médio de congelamento de cada ensaio e este valor foi utilizado na análise de resultados.



FIGURA 3.4: Período de tempo entre o início de congelamento e o final da etapa de congelamento. Linha tracejada representa o histórico de temperatura determinada pelo termopar na posição r_1 . Linha continua representa o histórico de temperatura determinada pelo termopar na posição r_2 .

3.12 DETERMINAÇÃO DA ENTALPIA ESPECÍFICA DAS AMOSTRAS

Experimentalmente a entalpia específica foi calculada, utilizando o método calorimétrico adiabático, conforme mostrado na Figura 3.5.

O calorímetro utilizado consiste de um recipiente isolado térmicamente, um termopar (Tipo T) inserido na amostra, um sensor de temperatura (Pt100) para a medição da temperatura do meio interno e de um agitador para homogeneizar a temperatura do meio e a amostra (inseridos através de orifícios pela tampa do recipiente).

Como o isolamento entre o calorímetro e a vizinhança não é perfeito, por causa da perda ou ganho de energia pelas paredes do sistema, foi efetuada a calibração do calorímetro adiabático com água. Uma massa conhecida de água m_{w1} a temperatura inicial T_1 foi colocada no calorímetro e posteriormente uma massa de água fria de massa m_{w2} a temperatura como T_2 foi colocada no calorímetro, e todo seu conteúdo foi agitado até atingir a temperatura de equilíbrio T_{eq} (onde a temperatura não variou mais com o tempo).



FIGURA 3.5: Desenho esquemático do calorímetro adiabático.

Aplicando a lei da conservação da energia, o calor perdido pela água quente deve ser igual ao ganho pela água fria e o calorímetro. Então:

$$m_{w1}c_w(T_{eq} - T_1) + m_{w2}c_w(T_{eq} - T_2) + q_{cal} = 0$$
(3.10)

onde q_{cal} representa as perdas de calor ocorridas com o ambiente (em um determinado tempo, o qual foi considerado constante na realização dos ensaios) e a variação de energia do calorímetro.

A entalpia especifica de cada amostra foi determinada, usando as mesmas condições da calibração. Para evitar a produção de energia interna (alteração no comportamento das moléculas sob diferentes condições de natureza físico-químicas) entre a amostra e o conjunto, antes do processo de congelamento a amostra foi embalada num filme plástico de polietileno.atóxico de baixa densidade e transparente. Utilizou-se um suporte de formato cilíndrico de ferro como material de suporte do filme plástico. O desenho esquemático é mostrado na Figura 3.6.



FIGURA 3.6: Desenho esquemático do suporte de ferro utilizado para a embalagem da amostra com filme de plástico.

Depois de atingido o equilíbrio térmico, introduziu-se a amostra congelada com um termopar tipo T calibrado (previamente inserido no centro geométrico da amostra antes do processo de congelamento) para a monitoração da temperatura no interior da amostra a cada 10 segundos. Simultaneamente, com um sensor de temperatura (Pt100), monitorou-se a temperatura do interior do calorímetro. As leituras das temperaturas foram efetuadas até o equilíbrio térmico. Os dados obtidos forneceram base para a construção de um gráfico das temperaturas registradas em função do tempo. O sistema foi agitado continuamente para homogeneização da temperatura da água. O agitador utilizado foi. do tipo mecânico de bancada (hélice tipo pá), com o objetivo de produzir movimento da água e melhorar a transferência de calor em todo o sistema.

A variação da entalpia específica total da amostra ΔH_{am} foi calculada a partir da equação 2.45.

Para evitar a produção de energia interna entre a amostra e o conjunto, a amostra foi embalada num filme de polietileno. Por outro lado as amostras foram colocadas dentro de um suporte de ferro que permitia que o sensor ficasse na posição central da amostra evitando o deslocamento deste durante o descongelamento.

3.13 DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO DE ÁGUA CONGELADA

A fração mássica de água congelada das amostras é determinada pelo modelo matemático de Chen (1986) e pelo método experimental do calorímetro adiabático.

A fração mássica de gelo do modelo matemático foi determinada pela equação (2.49), onde os parâmetros de entrada utilizados para o cálculo do modelo matemático são mostrados na Tabela 3.4. Os valores da massa molecular dos sólidos solúveis da amostra foram determinados a partir das Equações (2.47) e (2.48). A temperatura de início de congelamento foi determinada experimentalmente a partir do histórico de temperatura.

Para a determinação da fração de gelo pelo método do calorímetro, empregou-se a Eq. (3.11), que foi obtida através do balanço de energia:

$$X_{g} = \left(\frac{\left(\Delta H_{ag.cal} + \Delta H_{S.S}\right) + \left(\Delta H_{plástico} + \Delta H_{ferro}\right) + \left(m_{a}c_{p_{wo}}\left(\theta_{eq} - \theta_{a}\right)X_{w_{a}}\right)}{\left(m_{a}c_{p_{wo}}\left(\theta_{eq} - \theta_{a}\right)\right) + \left(m_{a}c_{p_{g}}\left(\theta_{f_{g}} - \theta_{a}\right)\right) + \left(m_{a}80\right) + \left(m_{a}c_{p_{wo}}\left(\theta_{eq} - \theta_{f_{g}}\right)\right)}\right)$$
(3.11)

onde o valor 80 kcal/kg indica a variação da entalpia especifica da mudança de fase da água. O ferro aparece como material de suporte do filme plástico utilizado como embalagem da amostra. A dedução geral do balanço de energia para o cálculo da fração mássica de gelo está apresentada no Apêndice I.

Os parâmetros de entrada utilizados na metodologia para a determinação da fração mássica de gelo pelo método do calorímetro adiabático são mostrados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4. Parâmetros de entrada para o cálculo da fração mássica de gelo na temperatura de congelamento.

Dados da amostra		
Temperatura da amostra	°C	
Peso da amostra	kg	
Massa molecular dos sólidos solúveis	kg/kg-mol	
Peso da embalagem da amostra	kg	
Peso do suporte de ferro da amostra	kg	
Fração mássica da água total na amostra	-	
Fração mássica dos sólidos solúveis	-	
Dados de calibração do calorímetro		
Peso total da água fria + água quente	kg	
Temperatura inicial do calorímetro.	°C	
Temperatura de equilíbrio do calorímetro.	°C	

3.14 DETERMINAÇÃO DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA

3.14.1 Determinação da condutividade térmica experimental

Após o acondicionamento da amostra no cilindro de dimensões previamente determinadas, a sonda de aquecimento foi inserida no centro geométrico da amostra antes do processo de congelamento. Quando a temperatura interna da amostra (determinada pelos termopares previamente inseridos nas posições radiais r_1 , r_2 e r_3 da amostra) atingiu -20 ± 1 °C homogeneamente na direção radial, foi fornecido o calor (previamente determinada na calibração da sonda) pela sonda de aquecimento linear através da fonte elétrica de alimentação.

Com os dados de temperatura e tempo monitorados através do sistema de aquisição de dados e com a aplicação de corrente na resistência da sonda linear de aquecimento, obtémse a inclinação *m*, das curvas experimentais de temperatura *versus* logaritmo natural de tempo para a determinação dos valores de condutividade térmica pela Eq. 2.10. A representação esquemática da determinação da condutividade térmica esta apresentada na Figura 3.7. A figura mostra que em um tempo curto a temperatura é dominada pelo aquecimento inicial do sensor. À medida que a temperatura do sensor aumentava, a temperatura da amostra diminui, devido às perdas de calor radiais (onde a perda de calor para fora da parede da amostra começa a dominar, quando o calor teve tempo suficiente para alcançar a parede externa). Entre estes dois extremos há uma região linear que é característico das propriedades da amostra (Dawson *et al.*,2006).



FIGURA 3.7: Esquema do perfil de temperatura *versus* ln (t), para a determinação experimental de condutividade térmica (Dawson *et al.*,2005).

Nas amostras foram inseridos os sistemas de termopares para a determinação do histórico de temperatura e a sonda de aquecimento antes de ser congeladas. As amostras eram retiradas após o congelamento uma vez que atingiam a temperatura de equilíbrio entre o meio ambiente e o interior da amostra.

3.14.2 Determinação da condutividade térmica do modelo teórico

Foi utilizado o modelo estrutural de Maxwell-Eucken ou disperso como modelo matemático de predição da condutividade térmica (Eq. 2.26). Para este modelo foi

considerado que o gelo está disperso em uma segunda fase composta de água não congelada e sólidos solúveis e insolúveis.

A condutividade térmica desta segunda fase foi calculada, aplicando novamente o modelo disperso, considerando a água não congelada como meio continuo e os sólidos solúveis e insolúveis como a fase dispersa.

Os parâmetros utilizados neste modelo são mostrados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5. Parâmetros utilizados para o cálculo da condutividade térmica do modelo teórico ou estrutural.

Parâmetros	Unidade
Fração de gelo:	Eq. 2.49
R	kcal/kgmolK
To	K
θ_{o}	°C
\mathbf{M}_{ss}	kg/kgmol
Lo	kcal/kg
Condutividade Térmica:	Eq. 2.26
Т	K
ρ	kg/m ³
k	W/mK

3.15 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA ESTIMATIVA DAS PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS

O seguinte procedimento experimental foi desenvolvido no laboratório durante a determinação das propriedades termofísicas de cada ensaio:

Três amostras de uma solução modelo preparada previamente, com condições constantes de temperatura, massa de amostra e agitação constante da mistura, foram estabilizadas num refrigerador a uma temperatura de 5 ± 2 °C.

Foram instalados os sensores nas três amostras, conforme descrito anteriormente. As três amostras foram levadas para um equipamento específico de congelamento, quando foram monitoradas, sendo que na primeira amostra apenas o histórico de temperatura em função do tempo de congelamento. Após o congelamento, na segunda amostra, foi monitorado o histórico de temperatura durante o aquecimento da sonda. Em seguida, a terceira amostra, foi inserida no calorímetro adiabático para determinar o histórico de temperatura do sistema.

A Figura 3.8 mostra o procedimento experimental que simplifica os passos durante a determinação das propriedades termofísicas de cada ensaio.



FIGURA 3.8: Fluxograma dos ensaios desenvolvidos.
4 RESULTADOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.1.1 Seleção das concentrações dos componentes puros das soluções modelo

A condutividade térmica efetiva é uma propriedade termofísica que depende da variação da fração mássica de gelo e do ponto inicial de congelamento. A fração mássica de gelo por sua vez, depende da temperatura de congelamento e da concentração de sólidos solúveis.

Experimentalmente, o ponto inicial de congelamento foi determinado a partir da cinética de congelamento das amostras congeladas em banho termostático nas temperaturas de -5, -10, -15 e -20 °C, como exemplo é mostrado a Figura 4.1, na qual é observado o ponto inicial de congelamento, aproximadamente na temperatura de -5 °C.

Os efeitos da temperatura de congelamento foram investigados, encontrando valores de fração mássica de gelo inversamente proporcional às temperaturas de congelamento, como pode se observar na Figura 4.2, onde a fração de gelo aumenta, conforme diminui a temperatura de congelamento.

A Equação 2.49 foi utilizada para a determinação da fração mássica de gelo. A massa molecular dos sólidos solúveis foi determinada pelas Equações 2.47 e 2.48.



FIGURA 4.1: Determinação do ponto de início de congelamento de soluções modelo contendo sacarose (30%) e CMC a diferentes concentrações (0,5, 1,0 e 1,5 %).



FIGURA 4.2: Variação da formação da fração de gelo em relação à temperatura de congelamento de soluções modelo contendo sacarose (10, 15, 20, 25 e 30 %) e 1 % de CMC.

Uma vez que houve variação da fração mássica de gelo em função da temperatura de congelamento, a condutividade térmica foi determinada pela Eq. 2.26 como função das concentrações de sólidos solúveis.

As variações da fração mássica de gelo e da condutividade térmica em relação à concentração de sacarose e com concentração de CMC fixa foram investigadas, encontrando valores inversamente proporcionais às concentrações de sacarose, como mostra as Figuras 4.3 e 4.4, onde a fração mássica de gelo e a condutividade térmica diminuem com o aumento de sacarose.



FIGURA 4.3: Variação da formação da fração de gelo em relação à concentração de sacarose (10, 15, 20, 25 e 30 %) e 1 % de CMC das soluções modelo a diferentes temperaturas de congelamento.



FIGURA 4.4: Variação da condutividade térmica efetiva em relação à concentração de sacarose na solução modelo (1% CMC).

Uma vez que houve variação da fração mássica de gelo e da condutividade térmica para as diferentes concentrações de sacarose, então se selecionou uma concentração fixa de sacarose (30 %) e variou-se a quantidade de CMC (0,5, 1 e 1,5 %). Não foi detectada uma grande variação da fração mássica de gelo em função das diferentes concentrações de CMC para as amostras analisadas, como mostrado na Figura 4.5. A pouca influencia do CMC sobre a fração mássica de gelo provavelmente foi devido à sua alta massa molecular e pouca concentração analisada. Uma vez que houve pequena variação da fração mássica de gelo, relativo à concentração de CMC (concentração de sacarose fixa), selecionou-se então a concentração de 1 % de CMC. Concentrações iguais e superiores a 1 % de CMC são o suficiente para formar o gel e suspender moléculas.



FIGURA 4.5: Variação da formação da fração de gelo em relação à concentração de CMC (0,5, 1,0 e 1,5 %) e 30 % de sacarose das soluções modelo a diferentes temperaturas de congelamento.

Em função dos resultados, foram caracterizadas as amostras com uma concentração de água e sólidos solúveis, como mostrado na Tabela 4.1, e uma concentração mínima de sólidos insolúveis (0,5 % de micro-esferas de vidro). A concentração de 1 % de CMC foi o suficiente para formar o gel da amostra e manter na forma dispersa a sacarose e as micro-esferas de vidro durante a realização dos ensaios.

Sendo que o objetivo do trabalho foi investigar a influência da velocidade de congelamento sobre a condutividade térmica, então utilizou-se apenas uma concentração de solução modelo.

Composição da Solução Modelo (%)					
Água	S	S. I.			
Agua	СМС	Sacarose	Micro-esferas		
68,5	1,0	30,0	0,5		

Tabela 4.1. Caracterização da solução modelo.

4.2 CALIBRAÇÃO DOS SENSORES DE TEMPERATURA

As curvas de calibração dos termopares (Tipo T) foram obtidas através da aquisição de temperaturas realizadas em banho termostático, contendo solução de polipropilenoglicol (51 % Volume/ Volume total) ajustada nas temperaturas: -19, -17, -14, -9, -4, 0, 6, 8, 10, 13 e 15 \pm 1 °C.

A partir de 10 aquisições de dados de temperatura coletadas após a estabilização do banho, foram observados os valores mínimo e máximo obtidos. Uma vez calculada a temperatura média de cada sensor de temperatura, foi realizada a correlação entre as temperaturas médias com a temperatura do termômetro padrão e seu respectivo coeficiente de correlação (R²), todos em torno de 0,99, conforme o Apêndice B.

4.3 ESTABILIDADE DAS SOLUÇÕES MODELO PARA A REUTILIZAÇÃO

A avaliação da estabilidade de soluções modelo compostas por água (69 %), sacarose (30 %) e CMC (1 %), através da determinação da temperatura de início de congelamento, depois de repetidos processos de congelamento e re-congelamento, foram investigadas de forma a reutilizar as soluções modelo durante os ensaios de congelamento.

As amostras foram congeladas a partir da temperatura ambiente até -20 °C, e subseqüentemente descongeladas à temperatura ambiente. Após o descongelamento as amostras foram re-congeladas nas condições inicias de processo, e não houve re-agitação da solução nem troca de embalagem.

A Figura 4.6 mostra como foi obtida ap partir do gráfico a T_{ic} após os processos de congelamento e re-congelamento da solução modelo.



FIGURA 4.6: Cinéticas de ciclos de congelamento / descongelamento da mesma solução modelo constituída por 30 % de sacarose, 1 % de CMC e 69 % de água para de três re-congelamentos à T=-20 °C.

A Tabela 4.2 mostra que as amostras apresentaram uma pequena diminuição da temperatura inicial de congelamento, porém sem diferença significativa nos subseqüentes congelamentos.

Congelamento	T _{ic} (°C)
1	-4,8
2	-4,8
3	-4,4
4	-4,5

Tabela 4.2. Ponto de início de congelamento de soluções modelo constituídos por 30 % de sacarose, 1 % de CMC e 69 % de água depois de três re-congelamentos à $T = -20 \pm 1$ °C.

Os resultados da Tabela 4.2 mostram uma pequena variação na temperatura inicial de congelamento, deduzindo que houve erro experimental durante as determinações desta propriedade.

4.4 VELOCIDADE DE CONGELAMENTO

A partir do histórico de temperatura coletados pela aquisição de dados e corrigidos em função do tempo em cada posição do raio da amostra, foram obtidas as cinéticas de congelamento das soluções modelo. O histórico de temperatura de cada ensaio encontram-se no Apêndice C para cada solução modelo analisada. Nestas curvas observa-se o histórico de cada processo de congelamento e o ponto inicial de congelamento das soluções modelo.

As figuras mostram o histórico de congelamento das soluções modelo, para temperaturas do meio de -20 ± 1 °C, exceto para o método por imersão em nitrogênio liquido, onde a temperatura do meio foi igual a -209 °C.

Em algumas curvas de congelamento não e possível observar a temperatura de início de congelamento, como no caso do congelamento por imersão em nitrogênio líquido. Isto se deve ao fato da freqüência de monitoração ter sido inferior à necessária (valores de 1 segundo/leitura), pois este processo de congelamento possui a taxa de retirada de calor maior que os outros métodos de congelamentos. Neste caso foi tomado como ponto de referência um valor próximo à temperatura de inicio de congelamento dos outros métodos para determinar o intervalo de tempo. Neste caso o valor utilizado como T_{ic} foi a média de todos os ensaios.

A partir das cinéticas de congelamento em cada posição radial (r_1 , e r_2) foi possível determinar o tempo em que a fase de congelamento se inicia tanto na posição r_1 e na posição r_2 . Com a diferença dos dois tempos e o valor da distância entre os termopares foi calculada a velocidade da frente de congelamento, segundo a equação 3.1. Por exemplo, na posição r_2 (raio igual a 7,5 mm) o tempo em que se inicia a fase de congelamento (Ponto de início de congelamento) foi de 105,00 min. e na posição r_1 , em quanto a frente de congelamento avança, só se atinge o inicio da fase de congelamento após 125,00 min. Os tempos para cada ensaio e os resultados de velocidade de congelamento respectivos são mostrados na Tabela 4.3.

0

7,5

7,5

_

Ensaio	Raio (mm)		Т	Tempo (min)			Veloc. média (mm/min)	Desvio padrão	
	\mathbf{r}_1	\mathbf{r}_2	∆r	t ₁	t_2	∆t	V _{cong}	V _{cong}	I and a definition of the second seco
Concelomente	0	7,5	7,5	125,00	105,47	19,75	0,38		
congeramento	0	7,5	7,5	156,92	142,35	14,57	0,52	0.20	+ 0.00
vortical	0	7,5	7,5	110,42	87,22	23,2	0,32	0,39	± 0,09
vertical	0	7,5	7,5	129,44	109,00	20,44	0,37		
	0	7,5	7,5	29,48	13,08	16,4	0,46		
Congelamento	0	7,5	7,5	27,92	15,68	12,24	0,61	0,48	± 0,09
	0	7,5	7,5	45,75	29,27	16,48	0,46		
termostatico	0	7,5	7,5	44,33	25,11	19,22	0,39		
Congelamento	0	7,5	7,5	30,55	23,23	7,32	1,03		
no freezer de	0	7,5	7,5	58,33	52,01	6,38	1,18	1,22	±0,21
N_2	0	7,5	7,5	50,05	44,88	5,17	1,45		
	0	7,5	7,5	9,47	8,73	0,74	10,14		
Congelamento	0	7,5	7,5	6,08	5,18	0,9	8,33		
por imersão	0	7,5	7,5	6,76	6,08	0,68	11,03	10,05	± 1,12
em N ₂ liquido	0	7,5	7,5	10,68	10,00	0,68	11,03		

Tabela 4.3. Velocidade da frente de congelamento da solução modelo (30% de sacarose, 1 % de CMC, 0,5 % de micro-esferas de vidro e 68,5 % de água).

Observando os valores de velocidade da frente de congelamento, apresentados na Tabela 4.3, verificou-se que a velocidade da frente de congelamento varia com a posição radial, diminuindo, conforme se aproxima do centro geométrico da amostra. Este fato se deve à redução de

9,01

0,77

9,74

9,78

temperatura no centro do produto, pois ao diminuir a diferença de temperatura entre a frente de congelamento e o centro, a força motriz responsável pela transferência de calor é reduzida.

Os resultados das velocidades são coerentes com os da literatura (*Recommendations for the processing and handling of frozen foods, IIR*, 1986), onde as duas primeiras velocidades de congelamento são determinadas como congelamento médio (0,05 - 0,5 mm/min), a terceira velocidade foi determinada como congelamento rápido (0,5 - 1,67 mm/min) e a última velocidade foi determinada como congelamento ultra-rápido (mais de 1,67 mm/min).

4.5 DEFINIÇÃO DO DIÂMETRO DA AMOSTRA

Este capítulo apresenta o diâmetro da amostra, conforme a metodologia no item 3.8.

O maior benefício da sonda de aquecimento linear para a determinação das propriedades termofísicas dos alimentos é a facilidade de uso para pequenas amostras. O mínimo tamanho da amostra pode ser determinado pela simulação do modelo matemático (Eq. 3.5) para examinar a troca de calor nas fronteiras da amostra durante um aquecimento constante para um determinado período de tempo.

A resposta de temperatura foi simulada pela equação 3.5, assumindo a glicerina como material de referência. Os raios considerados durante a simulação do diâmetro da amostra foram 10, 20 e 45 mm. Os dados simulados foram tempo total de 200 s, potência aplicada à sonda linear de aquecimento de 1,59 W (calculada segundo a Eq. 3.6, considerando o calor como resistência,7,9 Ω vezes intensidade, 0,45 A) e a temperatura inicial da amostra de -20 °C.

A Figura 4.7 mostra como exemplo de cálculo da variação da temperatura para o raio de 20 mm, desde um raio igual a 0 mm (exemplificação de que a sonda linear de aquecimento foi inserida neste ponto) até a fronteira externa da amostra.



FIGURA 4.7: Variação da temperatura em função do tempo de aquecimento da sonda na posição de 20 mm distante da sonda linear de aquecimento (glicerina P.A. como material de teste, tempo de 200 s, Q = 1,59 W, $T_i = -20$ °C e k = 0,274 W/mK). k determinada por extrapolação dos valores de condutividade térmica (Apêndice A).

A figura mostra que para um raio igual a 20 mm, distância que seria o ponto onde a temperatura deveria aumentar mais rapidamente, conforme um incremento de tempo do aquecimento da sonda, observa-se que a temperatura na fronteira conservou ainda a temperatura inicial da amostra, portanto para um raio maior a 20 mm, o valor da temperatura de aquecimento não modificaria a temperatura de congelamento na fronteira.

Uma vez que a temperatura da amostra não seria alterada num raio igual a 45 mm, escolheuse então o diâmetro mínimo da amostra para ser utilizada no presente trabalho como 90 mm e comprimento de 150 mm.

4.6 CALIBRAÇÃO DA SONDA

A calibração da sonda foi realizada com o material de referência: glicerina P.A. (99,5 %). A fonte de alimentação de corrente continua foi ajustada para fornecer um valor fixo de corrente, ao mesmo tempo em que, a aquisição da temperatura foi acionada. O valor da corrente fixada foi determinado através do cálculo da amperagem.

4.6.1 Amperagem

A sonda foi inserida em um recipiente com glicerina P. A., para calibração. A fonte de alimentação foi ajustada para fornecer um valor baixo de corrente e assim a medição da temperatura foi iniciada pela aquisição de dados.

Avaliaram-se as diferentes intensidades da corrente elétrica aplicada à resistência elétrica da sonda, a fim de que fosse atingida a região linear. Com valor de 0,1 A não houve variação de temperatura inicial da amostra, sendo considerado, portanto, que o valor desta amperagem não produziu calor suficiente. Renaud *et al.* (1992) e Resende (2001) trabalharam com valores de calor introduzidos na amostra de 10 W/m e 17 W/m, respectivamente. Uma vez que o valor da

resistência elétrica do fio aquecedor inserido na amostra foi de 54,48 Ω /m, foi preciso aumentar o valor da corrente aos poucos. Assim, os valores testados foram 0,28, 0,45 e 0,47 A.

A Figura 4.8 mostra o histórico de temperatura em relação ao tempo total de aquisição de dados para a glicerina P. A. quando testada com um valor de intensidade de corrente igual a 0,28 A. Nesta figura mostra-se claramente o aumento da temperatura causada pelo aquecimento da amostra provocado pela sonda. A região linear da curva é utilizada para calcular a inclinação da curva após a linearização de tempo.



FIGURA 4.8: Histórico de temperatura para amostra de glicerina 99,5 % P.A., $T_a = 24,5$ °C e intensidade de corrente de 0,28 A.

A Figura 4.9 mostra a variação de temperatura em relação ao logaritmo natural de tempo e a região que é utilizada para a determinação do valor da inclinação da curva, valor que foi utilizada para o cálculo da condutividade térmica pela Eq. 2.10.



FIGURA 4.9: Perfil de temperatura em relação ao logaritmo natural de tempo para amostra de glicerina 99,5 % P.A., Ta = 24,5 °C e intensidade de corrente de 0,28 A.

Em seguida aumentou-se o valor da corrente, onde a Figura 4.10 mostra a variação de temperatura em relação ao tempo total de aquisição de dados para glicerina P. A. para temperatura de congelamento, quando testada com um valor de intensidade de corrente de 0,47 e 0,45 A.



(a)



FIGURA 4.10: Histórico de temperatura para amostra de glicerina 99,5 % P.A. a $T_a = -20$ °C e intensidade de corrente de 0,47 e 0,45 A.

Segundo a Figura 4.10, uma corrente de 0,45 - 0,47 A não é uma corrente que gere calor suficiente para ultrapassar os 0 °C, porém, o valor mais adequado foi de 0,45 A, uma vez que a temperatura de início de congelamento das amostras foi de -5,24 ± 1 °C e a corrente escolhida

não ocasiona um aquecimento elevado capaz de ultrapassar -5 °C e nem de modificar as propriedades termofísicas da amostra, uma vez que, com a mudança de fase, tem-se as variações nas propriedades termofísicas, conforme mostrado no capítulo 2.5).

4.6.2 Calor introduzido na amostra

A resistência do material aquecedor ($R_{\Omega m}$) por unidade de comprimento medida com um multímetro da marca Minipa modelo ET2082, foi de 54,48 Ω/m , então o calor por unidade de comprimento designado para a realização dos ensaios foi determinado pela Eq. 3.6, dando como resultado 11,03 W/m, para intensidade de corrente igual a 0,45 A.

4.6.3 Duração do teste

O tempo total de leituras foi considerado como o suficiente para poder visualizar a parte linear de cada curva sem que a temperatura monitorada, temperatura da sonda, não ultrapassasse a temperatura inicial de congelamento. Foi determinado o tempo total de aquisição de dados como máximo de 120 segundos, com intervalos de 2 segundos.

4.6.4 Inclinação da curva (*m*)

A inclinação da curva foi determinada pela razão entre a diferença da temperatura e a diferença do logaritmo natural de tempo (final menos inicial), a região utilizada esta exemplificada na Figura 4.9.

Segundo (Murakami *et. al.*, 1996) valores de *m* entre $\leq 0,6$ e $\geq 2,5$ diminuem o erro experimental em 25%. Para todos os ensaios, com as amostras no presente trabalho, os valores de *m* foram determinados dentro desta faixa. Os valores de temperatura, tempo, assim como a região da curva determinada para o cálculo da inclinação e os respectivos valores de *m* estão mostrados nos gráficos do Apêndice D.

4.6.5 Tempo Inicial (t_o)

O tempo inicial começa quando aparece a região linear como mostrado na Figura 4.9. O tempo considerado como tempo inicial (t_o) foi específico para cada curva.

4.6.6 Tempo Final (t_f)

O tempo final foi definido como $T_f = T_o + 1,5$ °C, onde $T_o = f(\ln t_o)$, segundo a sugestão do trabalho apresentado por Renaud *et. al.* (1992) para amostras congeladas. Assim, optou-se pelo intervalo de temperatura de no máximo 1,8 °C, que foi identificado como o fragmento linear em que pôde determinar-se o valor da inclinação *m*.

4.6.7 Fator de calibração da sonda

O fator de calibração é usado para eliminar a inércia da sonda. Este foi determinado para utilização nas condições operacionais estabelecidas e constantes, como Q e duração do teste. A calibração foi realizada com um material de referência de condutividade térmica conhecida. Este

fator foi determinado pela razão entre o valor da condutividade térmica obtida na literatura de um produto conhecido (Glicerina P.A.) e os valores obtidos experimentalmente para cada temperatura avaliada ($k_{\text{lit}} / k_{\text{lido}}$), sendo determinado como 0,69, como mostrado na Tabela 4.4 (os valores são apresentados como média de quintuplicadas apresentadas respectivamente para cada temperatura no Apêndice D).

Tabela 4.4. Fator de calibração da sonda linear de aquecimento para amostras de glicerina (glicerina 99,5% P.A., I = 0,45 A, Q = 11,03 W/m).

Temperatura (°C)	Inclinação	K lido (W/mK)	K _{literatura} (W/mK)	<i>K</i> _e (W/mK)	% Erro k _e em relação aos valores da lit.
-20	4,60	0,19	0,279	0,273	- 2,03
-16	4,60	0,19	0,280	0,273	- 2,40
-10	4,65	0,19	0,280	0,273	- 2,40
-4,5	4,55	0,19	0,280	0,273	- 2,40
0	4,27	0,20	0,281	0,287	2,37
6	4,33	0,20	0,281	0,287	2,37
10	4,50	0,20	0,281	0,287	2,37
15	4,45	0,20	0,283	0,287	1,65
Média		0,195	0,281	0,281	2,25
Fator de calibração			0,694		

Sendo necessário que durante a calibração haja tratamento de dados na faixa que abranja todas as temperaturas de trabalho, o valor foi calculado como um valor constante para todas as condições (Fator de calibração constante). Esta constante de calibração foi utilizada para determinar a condutividade térmica efetiva das medições experimentais do produto, durante todos os ensaios, dividindo o valor experimental pelo fator de calibração segundo a equação 3.7.

4.7 TEMPERATURA DE INÍCIO DE CONGELAMENTO

Para todos os ensaios realizados no presente trabalho, o ponto inicial de congelamento foi determinado a partir da cinética de congelamento das amostras. Nestas curvas, é possível observar que, após o sub-resfriamento, ocorre um aumento na temperatura decorrente da formação dos primeiros cristais de gelo e da liberação de calor latente. Em seguida, houve a formação do pseudopatamar onde a maior parte da água era convertida em gelo (um exemplo para determinar esse ponto foi mostrado na Figura 4.6). A temperatura de início de congelamento foi medida no início desta fase, que foi seguida por um abaixamento gradual da temperatura para as duas primeiras velocidades e rápida no caso por imersão em nitrogênio líquido.

Os gráficos da cinética de congelamento de onde foram determinados os pontos iniciais de congelamento estão apresentados no Apêndice C. Esses gráficos mostram a temperatura de início de congelamento para uma temperatura de congelamento de aproximadamente -20 °C, para todas as amostras analisadas.

A Tabela 4.5 apresenta os valores da temperatura de início de congelamento obtidos para cada velocidade de congelamento para soluções modelo compostas por 30% de sacarose, 1% de CMC, 0,5% de micro-esferas de vidro e 68,5% de água.

Ensaio	$T_{ic1}(^{o}C)$	$T_{ic2}(^{o}C)$	T _{ic média}	T _{ic média} (°C)	Desvio padrão
Concelemente	-5,22	-5,16	-5,19		
congeramento no franzer	-5,07	-5,31	-5,19	-5.11	± 0.10
vertical	-5,01	-5,10	-5,05	- ,	-, -
vertical	-4,87	-5,12	-4,99		
Concelomente	-5,23	-5,35	-5,29		
	-5,09	-5,20	-5,15	-5.24	+0.08
tormostático	-5,28	-5,09	-5,19	<i>с,</i>	_ 0,00
termostatico	-5,36	-5,29	-5,33		
Congelamento	-4,72	-5,23	-4,98		
no freezer de	-5,52	-5,51	-5,51	-5,28	$\pm 0,27$
N_2	-5,37	-5,31	-5,34		
	n. i.	n. i.	n. i.		
Congelamento	n. i.	n. i.	n. i.		
por imersão	n. i.	n. i.	n. i.	-	-
em N ₂ liquido	n. i.	n. i.	n. i.		
	n. i.	n. i.	n. i.		

Tabela 4.5. Temperatura de início de congelamento da solução modelo (30 % de sacarose, 1 % de CMC, 0,5% de micro-esferas de vidro e 68,5 % de água, $T_{am} = -20 \pm 1$ °C)

n. i. : valores não identificados.

Os valores encontrados de temperatura de início de congelamento foram praticamente constantes para as três primeiras velocidades de congelamento utilizadas. O valor médio considerado como ponto de início de congelamento para todos os ensaios foi de -5,24 °C,

desprezando os valores do método por imersão em nitrogênio liquido, onde não foi possível localizar o ponto exato de congelamento nos gráficos de tempo-temperatura.

A variação dos resultados mostra que houve erro experimental na determinação da T_{ic} demonstrados pelo desvio padrão da Tabela 4.5. Assim, confirma-se que a temperatura inicial de congelamento é uma propriedade específica do sistema (alimento) e não é influenciado pela velocidade de congelamento.

Não foram encontrados dados na literatura de temperatura inicial de congelamento utilizando 30 % de sacarose, 1 % de CMC, 0,5% de micro-esferas de vidro e 68,5 % de água.

4.8 PERÍODO DE CONGELAMENTO

O período de congelamento foi obtido a partir da diferença entre o tempo de início da etapa de mudança de fase e o início da etapa de estabilização com a temperatura do meio, conforme mostra a Figura 3.2, monitorada por os dois termopares posicionados nas duas posições radias (r₁ e r₂) como mostrado na Figura 3.1. A Tabela 4.6 mostra os valores do período de congelamento obtidos em cada ensaio realizado para os diferentes métodos de congelamento.

Ensaio	t ₁ (min)	t ₂ (min)	Δt _{médio} (min)	Média para cada velocidade	Desvio padrão
	377,22	368,42	372,82		
Congelamento	560,35	544,23	552,29	- 402,88	$\pm 101,70$
vertical	329,15	320,4	324,78	_ `	
	367,38	355,87	361,63	-	
	68,9	63,5	66,20		
Congelamento	77,97	72,92	75,45	- 77.20	± 10.77
no banno termostático	93,36	90,67	92,02		- ,
	76,43	73,88	75,16	-	
	81,51	78,34	79,93		
Congelamento	29,5	25,68	27,59	54,53	±26,20
	57,67	54,53	56,1	-	
	10,36	9,46	9,91		
Congelamento	11, 45	10,68	10,68	_	
por imersão em N ₂ liquido	7,11	6,08	6,59	8,90	± 1,82
	7,84	6,77	7,30	_	
	10,27	9,78	10,03	_	

Tabela 4.6. Período de congelamento da solução modelo (30 % de sacarose, 1 % de CMC, 0,5 %de micro-esferas de vidro e 68,5 % de água).

Na Tabela 4.6, mostra-se que o processo de congelamento que obteve o menor período de congelamento foi do meio por imersão em nitrogênio liquido, uma vez que a temperatura da amostra foi maior que -209 °C, promovendo uma maior diferença de temperatura entre as amostras e o meio. Conseqüentemente, obtém-se uma maior velocidade de congelamento e menor o período de congelamento. Quanto menor a velocidade de congelamento menos rápido o calor é removido do produto. Os valores de tempo t₁ e t₂ são precisos porque o sistema de aquisição é capaz de gerar dados em intervalos de um segundo.

4.9 ENTALPIA ESPECÍFICA DAS AMOSTRAS

O calor a ser trocado por unidade de massa de amostra para alterar a temperatura inicial até uma outra temperatura é denominado entalpia especifica das amostras.

A entalpia especifica foi determinada pelo método do calorímetro adiabático. O calorímetro foi calibrado com água para a determinação da constante calorimétrica ou chamada também capacidade térmica do calorímetro, q_{cal} . Foram anotadas todas as medidas da calibração, na Tabela 4.7, e calculada a capacidade térmica do calorímetro após a calibração pela Eq. 3.10.

		Medida 1	Medida 2	Medida 3	Média
m _{w1}	Massa água fria (kg)	2	2	2	2
m_{w2}	Massa água quente (kg)	2	2	2	2
T_1	Temperatura água fria	23	21	22	22
T_2	Temperatura da água quente	90	91	91	90,3
T _{eq}	Temperatura de equilíbrio	52,1	53	52,2	52,1
q _{cal}	Capacidade térmica do calorímetro (kJ)	73,62	49,92	71,88	65,02

Tabela 4.7. Valores de temperaturas e massas da água como material de referência, para a calibração do calorímetro adiabático.

A capacidade térmica do calorímetro (q_{cal}) utilizada durante a determinação da entalpia especifica da amostra foi de 65,02 kJ. Com o valor da capacidade térmica do calorímetro q_{cal} e a temperatura de equilíbrio atingida pela amostra, é possível calcular a variação da entalpia especifica de todas as amostras pela Eq. 2.45.

Os gráficos do histórico de temperatura de onde foram determinadas as temperaturas de equilíbrio para os ensaios com as amostras estão apresentados no Apêndice E. A temperatura inicial das amostras foi de -20 °C. Considera-se que foi realizado cada ensaio em seus próprios equipamentos, no caso de imersão por nitrogênio liquido deixou-se estabilizar em banho termostático à temperatura de -20 \pm 1 °C porque foi a temperatura de trabalho neste projeto. A especificação dos equipamentos e temperaturas de trabalho e estabilização encontra-se no ítem 3.4.

A Tabela 4.8 mostra os valores de entalpia especifica para a solução modelo 30 % de sacarose, 1 % de CMC, 0,5 % de micro-esferas de vidro e 68,5 % de água para as diferentes

velocidades de congelamento. $m_{w cal} = 4 \text{ kg}$ (condição constante durante a calibração), $m_{am} = 0,2$ kg.

Tabela 4.8. Entalpia específica da solução modelo (30 % de sacarose, 1 % de CMC, 0,5 % de micro-esferas de vidro e 68,5 % de água, $T_{am} = -20$ °C, $m_{am} = 0,2$ kg, $c_w = 4,186$ kJ/kg°C).

Ensaio	T _{i cal} (°C)	T _{eq} (°C)	ΔH (kJ/kg) (-)	ΔH _{médio} (kJ/kg)	Desvio padrão
	53,2	49,7	32,08		
Congelamento	52,5	49,1	40,45	26.07	1 4 9 2
vertical	53	49,5	32,08	30,27	± 4,83
	51,9	48,5	40,45		
Congelamento	51	47,5	32,08		
	52,3	48,8	32,08	20.26	. 0.01
no banho termostático	52,0	48,7	48,82	38,36	± 8,01
	53,0	49,6	40,45		
	52,2	48,8	40,46		
	52	48,7	48,82		
Congelamento por imersão em N ₂ liquido	51,1	47,8	48,82	45,47	$\pm 9,54$
	52,1	48,6	32,08		
	52,0	48,8	57,19		

Observa-se na Tabela 4.8 que para todas as amostras ocorre um ganho de calor por pela amostra, provocando a sua fusão completa e a temperatura de equilíbrio no calorímetro é atingida. A variação da entalpia para as diferentes velocidades de congelamento foi praticamente constante, verificando que a entalpia é uma propriedade que depende diretamente da temperatura de congelamento dos alimentos. Como resultado desta etapa confirmar-se que a entalpia é uma propriedade que não depende da velocidade de congelamento apenas do sistema (alimento).

Tendo em vista o porcentual de erro dito pelo desvio padrão, os resultados consideram o erro experimental de todos os ensaios.

A entalpia específica da amostra e a fração de água congelada não foram determinadas para o método de congelamento por convecção de vapor de nitrogênio, uma vez que não houve tendência nos resultados para as duas primeiras velocidades de congelamento.

4.10 FRAÇÃO DE ÁGUA CONGELADA

Uma das características dos processos de congelamento dos alimentos é a gradual variação na temperatura de congelamento. Isto tem como conseqüência o aumento contínuo da fração de água livre congelada do alimento, abaixo da temperatura de início de congelamento. A fração de água livre congelada depende muito da natureza dos seus constituintes. Um aumento no teor de sólidos solúveis significaria um maior número de moléculas de água envolvidas em interações com moléculas de soluto e provocaria uma diminuição na fração de água livre congelada.

A fração de água livre congelada para cada velocidade de congelamento utilizada foi determinada, a partir da Eq. 3.11, que considera o equilíbrio termodinâmico do sistema alimentício com o sistema do calorímetro adiabático utilizado como método experimental.

Os gráficos do histórico de temperatura, onde foi determinada a temperatura de equilíbrio da amostra com o sistema calorimétrico, estão apresentados no Apêndice E. Esses gráficos mostram a temperatura de equilíbrio para uma temperatura inicial da amostra de -20 ± 1 °C e massa de 0,2 kg.

A Tabela 4.9 mostra os resultados da variação da fração mássica de gelo determinada pelo método do calorímetro adiabático da solução modelo.

Tabela 4.9. Fração de gelo determinada pelo método calorimétrico da solução modelo (30 % de sacarose, 1 % de CMC, 0,5 % de micro-esferas de vidro e 68,5 % de água) para temperaturas do meio de -20 ± 1 °C a diferentes velocidades de congelamento.

Ensaio	T _{cal} (°C)	T _{am} (°C)	T _{eq} (°C)	$\mathbf{X}_{\mathbf{g}}$	$\mathbf{X}_{\mathbf{g}\ \mathbf{m} \mathbf{\acute{e}} \mathbf{d} \mathbf{i} \mathbf{o}}$	Desvio padrão
Congelamento	52,0	-20 ± 1	49,7	0,56		
no freezer	51,1	-20 ± 1	49,1	0,55	0,56	$\pm 0,006$
vertical	52,1	-20 ± 1	49,5	0,56		
vertiedi	52	-20 ± 1	48,5	0,55		
Congelamento	51	-20 ± 1	47,5	0,56		
no banho	52,3	-20 ± 1	48,8	0,57	0,55	± 0,01
termostático	52,0	-20 ± 1	48,7	0,54		
	53,0	-20 ± 1	49,6	0,56		
	52,0	-20 ± 1	48,8	0,55		
Congelamento	53,2	-20 ± 1	48,7	0,55	0.56	
por imersão	52,5	-20 ± 1	47,8	0,54	0,56	± 0,008
em N ₂ liquido	53	-20 ± 1	48,6	0,56		
	51,9	-20 ± 1	48,8	0,54		

Existem poucos dados detalhados da formação da fração de gelo em relação à variação de velocidades de congelamento. A ausência de dados da fração mássica de gelo não permitiu que se pudesse fazer melhores comparações para os valores aqui determinados. No entanto a variação da fração mássica de gelo para as amostras analisadas apresentou um comportamento satisfatório, assim como para a entalpia. A fração mássica de gelo é uma propriedade diretamente proporcional à temperatura de congelamento apenas e não da velocidade de congelamento, mas a determinação desta quantidade como um valor constante não prevê a dispersão do gelo no produto após o congelamento.

Uma vez que se tem dados experimentais de fração de gelo determinadas para soluções modelo de 30 % de sacarose, 1 % de CMC, 0,5 % de micro-esferas de vidro e 68,5 % de água é mostrada, a seguir, a comparação de fração mássica de gelo entre o método experimental e o modelo de predição.

4.10.1 Comparação da fração de gelo calculada e experimental

Em principio, o método do calorímetro adiabático determina os valores da fração mássica de gelo, pois é um método de equilíbrio termodinâmico. Se uma amostra é possível de ser analisada pelo método experimental, a fração mássica de gelo é mais realista. Entretanto, em alguns casos, quando um calorímetro não está disponível, a fração mássica de gelo pode ser determinada por algum modelo matemático de predição, conforme apresentado na revisão bibliográfica.

As frações mássicas de gelo da solução modelo congeladas nas diferentes velocidades de congelamento, foram determinadas pelo método experimental com o calorímetro adiabático e

comparadas com os valores de fração mássica de gelo pelo modelo de Chen com a Eq. 2.49, foi estimado a porcentagem de erro do modelo matemático em relação ao método experimental. Os resultados estão mostradas na Tabela 4.10.

Tabela 4.10. Comparação das frações mássicas de gelo obtidas pelo modelo de Chen e pelo método experimental do calorímetro adiabático para soluções modelo de 30 % de sacarose, 1 % de CMC, 0,5 % de micro-esferas de vidro e 68,5 % de água, congeladas a diferentes velocidades de congelamento.

	Σ	Kg	01 D.6
Ensaio —	Calorímetro Adiabático	Modelo de Chen (1986)	- % Diferença
	0,56	0,53	- 5,36
Congelamento	0,55	0,53	- 3,64
no freezer vertical	0,56	0,55	- 1,79
	0,55	0,55	0,00
	0,56	0,51	- 8,93
Congelamento no banho	0,57	0,53	- 7,02
termostático	0,54	0,53	- 1,85
	0,56	0,51	- 8,93
	0,55	0,59	+ 7,27
Congelamento por	0,55	0,61	+ 10,91
imersão em N ₂ liquido	0,54	0,64	+ 18,51
	0,56	0,58	+ 3,57
	0,54	0,60	+ 11,11

Houve uma boa concordância entre os valores experimentais e os calculados da fração mássica de gelo para as amostras analisadas. Os resultados preditos pelo modelo matemático de Chen para a velocidade de congelamento ultra-rápida apresentaram maior variação em relação aos valores determinados pelo método do calorímetro adiabático. Isto provavelmente se deve ao fato que o modelo usado não esta baseado nos dados de entalpia, só nos dados de conteúdo de sólidos solúveis e temperatura de início de congelamento.

4.11 CONDUTIVIDADE TÉRMICA EFETIVA

A determinação da condutividade térmica efetiva foi realizada pelo método da sonda linear de aquecimento que consiste na aquisição do aumento de temperatura durante o aquecimento da amostra provocado pela sonda.

A Figura 4.11 mostra, como exemplo, a variação da temperatura em relação ao tempo causado pelo aquecimento da sonda, durante 3 minutos, a uma taxa de calor igual a 11,3 W/m, inserida em uma solução modelo composta de 30 % de sacarose, 1 % de CMC, 0,5 % de micro-esferas de vidro e 68,5 % de água (congelamento no freezer vertical, $T_{am} = -20 \pm 1$ °C).



FIGURA 4.11: Variação da temperatura em relação ao tempo causado pelo aquecimento da sonda inserida na amostra (congelamento no freezer vertical, $T_{am} = -20 \pm 1$ °C).

O trecho linear obtido a partir da temperatura igual a -10 °C, como se observa na Figura 4.11, originou o gráfico do aumento da temperatura em função do logaritmo natural de tempo como mostrado na Figura 4.12, cuja inclinação pode ser determinada a condutividade térmica, de acordo com a Eq. 2.10. Esta inclinação foi determinada para uma faixa específica de temperatura, onde a variação máxima foi igual a 1,5 °C. Uma reta de tendência foi ajustada sobre os valores experimentais de temperatura em relação ao logaritmo natural de tempo para obter o valor da inclinação.



FIGURA 4.12: Variação da temperatura em relação ao logaritmo natural de tempo para uma variação máxima de $\Delta T = 1,5$ °C (congelamento no freezer vertical).

O Apêndice F mostra todas as curvas do aumento da temperatura em função do tempo de aquecimento de cada ensaio e os ajustes lineares do aumento da temperatura em função do logaritmo natural do tempo para um incremento de temperatura de aproximadamente 1,5 °C, quando iniciada a parte linear do gráfico para obter os valores das inclinações respectivas.

A Tabela 4.11 mostra os valores das inclinações obtidas para todos os ensaios, que foram utilizadas para o cálculo da condutividade térmica das amostras mostradas na Tabela 4.11 e que foram determinadas pela Eq. 2.10.

Tabela 4.11. Condutividade térmica efetiva determinada pelo método da sonda linear de aquecimento (Q = 11,03 W/m) da solução modelo (30 % de sacarose, 1 % de CMC, 0,5 % de micro-esferas de vidro e 68,5 % de água, $T_{am} = -20 \pm 1$ °C).

Engelo	Condutivida	ade Térmica,	1-	Deserie en desão
Ensaio —	m	k	K médio	Desvio padrao
	1,45	0,85		
Congelamento	1,54	0,81	0,83	$\pm 0,03$
no freezer vertical	1,57	0,81		
	1,46	0,86		
Congelamento no	1,39	0,91		
banho	1,44	0,88	0,94	$\pm 0,03$
termostático	1,35	0,93		
	1,33	0,94		
Congelamento na	1,29	1,00	1.01	+ 0.02
câmara de N ₂	1,25	1,01	1,01	± 0,02
	1,23	1,03		
	1,23	1,02		
Congelamento	1,28	0,99	1.02	1.0.02
por imersão em	1,18	1,06	1,05	± 0,03
N_2 liquido	1,21	1,05		
	1,18	1,06		

O valor da condutividade térmica efetiva para as velocidade de congelamento média foram de $0,83 \pm 0,03$ W/mK e $0,94 \pm 0,03$ W/mK segundo o sistema utilizado. A condutividade térmica para a velocidade rápida foi de $1,01 \pm 0,01$ e para a velocidade ultra-rápida foi de $1,03 \pm 0,03$ W/mK, o que pode ser demonstrado pela Figura 4.13 que existe uma tendência quanto à velocidade de congelamento.



FIGURA 4.13: Condutividade térmica efetiva da solução modelo (30 % de sacarose, 1 % de CMC, 0,5 % de micro-esferas de vidro e 68,5 % de água) em função da velocidade de congelamento.

Os resultados mostram que o aumento da condutividade térmica em função das velocidades de congelamento. Isto provavelmente se deve ao fato de que as amostras apresentam regiões não homogêneas quanto à distribuição e tamanho dos cristais de gelo depois de um processo de congelamento. Assim os valores mais altos de condutividade térmica estão relacionados diretamente ao aumento da dispersão do gelo formado em um congelamento de velocidade rápida, o qual é considerado como o método que promove maior quantidade de núcleos de cristais de gelo durante o processo de congelamento e o método que apresenta melhor qualidade de congelamento de alimentos.

Uma vez que se têm dados experimentais para as respectivas amostras, a seguir se apresenta a comparação de condutividades térmicas que foram determinadas pelo método experimental e pelo modelo de predição "Maxwell-Eucken".

4.11.1 Comparação da condutividade térmica determinada pelo modelo estrutural e experimental

Usando valores constantes de T_{ic} (-5,24 °C) e a média da fração mássica de gelo obtido experimentalmente (Observar Tabela 4.9), a condutividade térmica efetiva foi calculada através da equação do modelo estrutural de Maxwell-Eucken (Eq. 2.26) e comparada com os valores experimentais da sonda linear de aquecimento, conforme mostrado na Tabela 4.12.

Tabela 4.12. Comparação da condutividade térmica obtida pelo modelo matemático e pelo método experimental das soluções modelo sob as diferentes velocidades de congelamento.

		k _e		
Ensaio	Sonda linear de aquecimento	Modelo de Maxwell-Eucken (X _g da Tabela 4.9)	% Diferença	Média da diferença (%)
	0,85	0,84	- 1,17	
Congelamento	0,81	0,84	+ 3,70	0.08
vertical	0,81	0,84	+ 3,70	0,98
	0,86	0,84	- 2,32	
	0,91	0,84	- 7,69	
Congelamento	0,88	0,84	- 4,55	9 1 2
termostático	0,93	0,84	- 9,68	0,15
	0,94	0,84	- 10,63	
	1,02	0,84	- 17,64	
Congelamento	0,99	0,84	- 15,15	
por imersão	1,06	0,84	- 20,76	18,9
em N ₂ liquido	1,05	0,84	- 20,00	
	1,06	0,84	- 20,75	

90
Segundo a Tabela 4.12, os resultados de condutividade térmica efetiva encontrados pelo modelo estrutural não foram considerados bons, porque a diferença que estes apresentam são muito grandes quando comparadas aos dados experimentais. Isto provavelmente se deve ao fato que o modelo matemático esta baseado apenas na quantidade de gelo formado, e o modelo não prevê a dispersão do gelo no produto de acordo ao método de congelamento utilizado, desconsiderando a formação lenta ou rápida dos núcleos dos cristais de gelo, os quais promovem menor ou maior quantidade de cristais de gelo formado respectivamente. O método da sonda linear conseguiu detectar as diferenças de condutividade térmica em relação à velocidade de congelamento que é proporcional à formação dos cristais de gelo os quais provavelmente modificariam a condutividade térmica no produto.

Os valores de fração mássica de gelo utilizados para calcular a condutividade térmica pelo modelo estrutural de Maxwell-Eucken foram determinados experimentalmente com a fração mássica de gelo constante, segundo a Tabela 4.10, e $T_{ic} = -5,24$ °C. Utilizando valores de fração mássica de água congelada calculada por outros modelos matemáticos conduziriam a um erro ainda maior para a determinação de condutividade por este modelo (Observar Tabela 4.10).

Sendo assim, a Figura 4.14 mostra que com o aumento da velocidade de congelamento, os valores do modelo de Maxwell-Eucken tornam-se mais divergentes, os resultados do modelo foram estimadas a partir da fração mássica de gelo experimental.



FIGURA 4.14: Variação da porcentagem de erro em relação às velocidades de congelamento

(•: valor, —: linha de tendência).

5 CONCLUSÕES

Considerando que as propriedades térmicas dos alimentos congelados variam em relação ao conteúdo de água, temperatura de congelamento e composição dos alimentos, e conseqüentemente a fração mássica de água congelada varia em relação ao conteúdo de sólidos solúveis e temperatura de congelamento, então há uma dependência da qualidade do produto com a velocidade de congelamento, identificada pela condutividade térmica do produto congelado.

Em relação à composição das soluções modelo o incremento de sacarose e CMC favorece com a retenção de água livre não congelada. Esta alteração resulta como baixa formação de gelo formado durante o processo de congelamento.

Processos de re-congelamentos sucessivos não alteram a estrutura desta solução modelo, permitindo sua reutilização.

Os equipamentos com velocidades rápidas de congelamento são mais eficientes porque reduzem o tempo do processo de congelamento, resultando na baixa formação de maiores cristais de gelo, que tem relação direta com a qualidade dos alimentos congelados.

O método transiente utilizado para determinação da condutividade térmica, especificamente a sonda linear de aquecimento, apresenta resultados coerentes de condutividade térmica efetiva no caso de soluções modelo congeladas a uma temperatura aproximada de -20 °C e composição de 30 % de sacarose, 1 % de CMC, 0,5 % de micro-esferas de vidro e 68,5 % de água.

Foi determinada que existe uma grande correlação entre a dispersão de gelo formado em diferentes velocidades de congelamento e a condutividade térmica apresentada das soluções modelo.

Os resultados mostraram que a condutividade térmica efetiva dos sistemas estudados aumenta, consideravelmente, em função da velocidade de congelamento, de média para rápida, e há um aumento leve para a velocidade de congelamento ultra-rápida.

Conseqüentemente este parâmetro é o mais importante para a interpretação dos dados na formulação de um outro modelo matemático de condutividade térmica o qual deve ser validado em função da formação e dispersão dos cristais de gelo durante a produção de alimentos congelados.

Na bibliografia pesquisada, não foram encontrados valores de fração mássica de gelo e condutividade térmica de soluções modelo em relação a diferentes velocidades de congelamento, o que leva a concluir que este trabalho é uma primeira fonte de dados destas propriedades para esses sistemas.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

A partir dos resultados deste trabalho propõe-se como sugestões para futuros trabalhos:

- Avaliação mais precisa da interferência da temperatura ambiente externa nos equipamentos de medição de entalpia e de congelamento;
- Otimizar a construção da sonda linear de aquecimento;
- Avaliação mais precisa das diferentes velocidades de congelamento em equipamentos de congelamento de alimentos utilizados por hoje nas empresas;
- Correlacionar a qualidade do produto congelado a diferentes velocidades de congelamento com a condutividade térmica do produto;
- Aperfeiçoar a Equação de Maxwell-Eucken com a inserção do parâmetro de velocidade de congelamento para produtos alimentícios.
- Avaliação microscópica dos cristais de gelo formados após o congelamento.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAMOWITZ, M; STEGUN, I. A. Handbook of mathematical functions with formulas, graphs and mathematical tables. New York, Dover Publications, 1964.

BARLETT, L.H. A thermodynamic examination of the latent heat of food. **Refrigeration Engineering**, v. 47, pp. 377, 1944.

BECKER, B.R.; FRICKE B.A. Food thermophysical property models. Int. Comm. Heat Mass Transfer, v. 26, n.5, pp. 627–636, 1999.

CHANG, H. D.; TAO, L. Correlations of enthalpies of food systems. Journal of Food Science, v. 46, pp. 1493 - 1497, 1981.

CHEN, C. S. Thermodynamic analysis of the freezing and tawing of foods: Ice content and mollier diagram. **Journal of Food Science**, v. 50, pp. 1163 – 1166, 1985.

CHEN, C. S. Effective molecular weight of aqueous solutions and liquid foods calculated from the freezing point depression. **Journal of Food Science**, v. 51, pp. 1537 – 1539 & 1553, 1986.

CHEN, C.S.; NAGY, S. Prediction and correlation of freezing point depression for aqueous solutions. **Transactions of the ASAE**, v. 30, n. 4, pp. 1176–1180, 1987.

CARSLAW, H. S.; JAEGER, J. C. Conduction of Heat in Solids. London, Oxford University Press, 1959.

CHOI, Y.; OKOS, M. R. Effects of temperature and composition on the thermal properties of foods, **Food Engineering and Process Applications**, v. 1, pp. 93 – 101, London: Elsevier, 1986.

da SILVA, S. B. Propriedades termofisicas da polpa de abacaxi, **Tese de Mestrado**, UNICAMP, Campinas, São Paulo, 1996.

DAWSON, A.; RIDES, M.; URQUHART, J.; BROWN, C. S. Thermal conductivity of polymer melts and implications of uncertainties in data for process simulation. Disponível em: <u>www.npl.co.ul/materials/plyproc/images/ectp 2005.pdf</u>, Acesso em: 15 mar 2006.

de RESENDE, JAIME V. Análise do processo de transferência de calor para o congelamento de polpas de frutas em caixas comerciais, **Tese de Doutorado**, UNICAMP, Campinas, São Paulo, 2001.

DELGADO, A. E.; GALLO, A.; DE PIANTE, D.; RUBIOLO, A. Thermal conductivity of unfrozen and frozen Strawberry and Spinac. **Journal of Food Engineering**, v. 31, pp. 137 – 146, 1997.

DELGADO, A. E.; RUBIOLO, A. C.; GRIBANDO, L. M. Characteristic temperatures determination for strawberry freezing and thawing. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 14, pp. 231 – 240, 1990. (a)

DELGADO, A. E.; RUBIOLO, A. C.; GRIBANDO, L. M. Effective Heat Capacity for Strawberry Freezing and Thawing Calculations. **Journal of Food Engineering**., v.12, p.165 - 175, 1990. (b)

DELGADO, A. E.; SUN, D. W. Heat and mass transform models for predicting freezing process. **Journal of Food Engineering**, v. 47, pp. 157 – 174, 2001.

DICKERSON, R. W. An apparatus of the measurement of thermal diffusivity of foods. **Food Technology**, v. 19, n. 5, pp. 198 – 204, 1965.

DO, G.; SAGARA, Y.; TABATA, M.; KUDOH, K.; HIGUCHI, T. Three-dimensional measurement of ice crystals in frozen beef with a micro-slicer image processing system. **International Journal of Refrigeration**, v. 27, pp. 184 – 190, 2004.

GRATZEK, J. P.; TOLEDO, R. T. Solid food thermal conductivity determination at high temperatures. Journal of Food Science, v. 58, n. 4, pp. 908-913, 1993.

HANDAMI, N.; MONTEAU, J.; LE BAIL, A. Effective thermal conductivity of a high porosity model food at above and sub-freezing temperatures. **International Journal of Refrigeration**, v. 26, pp. 809 – 816, 2003.

HELDMAN, D. R.; LUND, D. B. Food Freezing. Handbook of Food Engineering. New York, Dekker, 1992.

HENSE, H. Avaliação dos parâmetros termofísicos e cinética de congelamento de cação. **Tese de Mestrado**. Faculdade de Engenharia de Alimentos. UNICAMP, 1990. 167 p.

HOOPER, F. C.; LEPPER, F. R. Transient heat flow apparatus for the determination of thermal conductivities. **Transactions of the American Society of Heating and Ventilanting Engineers**, v. 56, pp. 309-322, 1950.

KARUNAKAR, B.; SUSHANTA, K.; MISHRA; BANYOPADHYAY, S. Specific heat and thermal conductivity of shrimp meat. **Journal of Food Engineering**, v. 37, pp. 345 – 351, 1998.

LI, B.; SUN, D. W. Novel methods for rapid freezing and thawing of foods. **Journal of Food Engineering**, v. 54, pp. 175 – 182, 2002a.

LI, B.; SUN, D. W. Effect of power ultrasound on freezing rate during immersion freezing. Journal of Food Engineering, v. 55, pp. 85 – 90. 2002b.

LOPEZ-RAMOS, A.; PALMISANO, E.; DOMBEY, A.; PIMENTEL, D.; FATÉS, D.; GONZÁLES-MENDIZÁBAL, D. Thermal properties of tropical fruits and vegetables. **Revista Española de Ciencia y Tecnología de Alimentos**, v. 33, n. 3, pp. 271 – 283, 1993.

MARTINO, M. N.; OTERO, L.; SANZ, P. D.; ZARITZKY, N. E. Size and location of ice crystals in pork frozen by high-pressure-assisted freezing as compared to classical methods. **Meat Science**, v. 50, pp. 303 – 313, 1998.

MIYAWAKI, O.; PONGSAWATMANIT, R. Mathematical analysis of the effective thermal conductivity of food materials in the frozen state. **Bioscience, Biotechnology** and **Biochemestry**, v. 58, n. 7, pp. 1222 – 1225, 1994.

MOHSENIN, N. N. Thermal Properties of Foods and Agricultural Materials. Gordon & Breach, New York, 1980.

MURAKAMI, E. G.; SWEAT, V. E.; SASTRY, S. K.; KOLBE, E. Recommended design parameters for thermal conductivity probes for nonfrozen food materials. **Journal of Food Engineering**, v. 27, n. 2, pp. 109-123, 1996.

PARK, K. J.; ALONSO, L. F.; NUNES, A. S. Determinação experimental da condutividade e difusividade de grãos em regime permanente. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 19, n. 2, pp. 264-269, 1999.

PARK, K. J.; MURR, F. E.; SALVADEGO, M. Construção de um sistema de medição da condutividade térmica pelo método da sonda. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 17, n. 1, pp. 7-10, 1997.

PASQUALONE, S.; MASTANDREA, N. Le propietá termiche degli alimenti congelati. **Industrie Alimentari**, v. 34, n. 3, pp. 261 – 267, 1995.

PHAM, Q. T. Determination of the enthalpy of foods by and adiabatic calorimeter. **Journal of Food Science**, v. 54, pp. 508 – 515, 1976.

PHAM, Q. T.; WEE. H. K.; KEMP, R. M.; LINDSAY, D. T. Determination of the enthalpy of foods by and adiabatic calorimeter. **Journal of Food engineering**, v. 21, pp. 137 – 156, 1994.

PONGSAWATMANIT, R.; MIYAWAKI, O., Measurement of temperature-dependent ice fraction in frozen foods, **Bioscience, Biotechnology and Biochemestry**, v. 57, n. 10, pp. 1650 – 1654, 1993.

RAHMAN, S. Food properties handbook. New York, CRC Press, 1995.

RAPUSAS, R. S.; DRISCOLL, R. H. Thermophysical properties of fresh and dried White onions slices. Journal of Food Engineering, v. 24, pp. 149 – 164, 1995.

Recommendations for the Processing and Handling of Frozen Foods. 3rd Edição. Insternational Institute of Refrigeration, 1986.

RENAUD, T.; BRIERY, P.; ANDRIEU, J.; LAURENT, M. Thermal properties of model foods in the frozen state. **Journal of Food Engineering**, v. 15, pp. 83 – 97, 1992.

SHWARTZBERG, H. G. Effective heat capacities for the freezing and tawing of foods. **Journal Food Science**, v. 41, pp. 153, 1976.

SHWARTZBERG, H. C. Mathematical analysis of the freezing and thawing of foods. **AICHE Summer Meeting**, Detroit, USA, August, 1981.

SIEBEl, J. E. Specific heat and various products. Ice and Refrigeration, v. 256, 1892.

SINGH, R. P. Thermal properties of frozen foods. In: RAO, M. A. Engineering **Properties of Foods**. New York, Marcel Dekker. 1995, p. 99 – 166.

SUCCAR, J.; HAYAKAWA, K. Empirical formulae for predicting thermal physical properties of food at freezing or defrosting temperatures. Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie, v. 16, pp. 326 - 331, 1983.

SWEAT, V. E. Experimental measurement of the thermal conductivity of yellow cake. *Proc. XIII Int. Conf. Thermal Conductivity* - Univ. Missouri-Rolla, pp. 195 – 198. 1973.

SWEAT, V. E.; HAUGH, C. G. A thermal conductivity probe for small food samples. **Transactions of the ASAE**, v. 17, pp. 56-58, 1974.

SWEAT, V. E. Thermal properties of foods. In: RAO, M. A.; RIZVI, S. S. H. **Engineering Properties of Foods.** New York, Marcel Dekker, pp. 49-87,1986.

TAVMAN, I. H.; TAVMAN, S. Measurement of thermal conductivity of dairy products. Journal of Foood Engineering, v. 41, pp. 109 - 114, 1999.

VAGENAS, G. K.; MARINOS-KOURIS, D. Thermal properties of raisins. Journal of Food Engineering, v. 11, pp. 147–158, 1990.

VARGAFTIK, N. B. Tables on the thermophysical properties of liquids and gases in normal and dissociated states. 2da Ed., Washington - London, 1975.

VOUDOURIS, N.; HAYAKAWA, K. Probe Length and Filling Material Effects on Thermal Conductivity Determined by a Maximum Slope Data Reduction Method. **Journal of Food Science**, v. 60, n. 3, pp. 456-460, 1995.

ZIEGLER, G. R.; RIZVI, S. S. H. Thermal conductivity of liquids foods by the thermal comparator method. **Journal of Food Science**, v. 50, n. 5, pp. 1458 – 1462, 1985.

8 APÊNDICE

APÊNDICE A - Condutividade térmica da glicerina em W/mK (Vargaftik, 1975).

Glicerina							
T (°C) → Porcentagem mássica %	-20	0	20	40	60	80	100
0		0,565	0,599	0,628	0,652	0,670	0,680
20		0,497	0,522	0,547	0,569	0,585	
40		0,434	0,452	0,471	0,488	0,502	
60	0,364	0,376	0,387	0,399	0,410	0,420	
80	0,319	0,324	0,330	0,336	0,342	0,348	0,354
100	0,274*		0,283	0,285	0,287	0,291	0,293

* Valor extrapolado.

APÊNDICE B - Calibração dos termopares utilizados para determinação dos perfis de temperatura.





APÊNDICE C - Cinética de congelamento das amostras.

FIGURA C.1: Cinética de congelamento das amostras congeladas em freezer vertical.



FIGURA C.2: Cinética de congelamento das amostras congeladas em banho termostático.





FIGURA C.3: Cinética de congelamento das amostras congeladas na câmara de convecção por vapor de nitrogênio.









FIGURA C.4: Cinética de congelamento das amostras congeladas em nitrogênio liquido.



APÊNDICE D: Histórico de temperatura de aquecimento da sonda para amostras de glicerina 99,5% P.A.

FIGURA D.1: Histórico da temperatura em relação ao tempo de aquecimento da sonda, para amostras de glicerina 99,5 % P.A. (T = -20 °C, Q = 11,03 W/m, quintuplicada)



FIGURA D.2: Variação da temperatura em relação ao logaritmo natural de tempo para amostras de glicerina 99,5 % P.A. (T = -20 °C, Q = 11,03 W/m).



FIGURA D.3: Histórico da temperatura em relação ao tempo de aquecimento da sonda, para amostras de glicerina 99,5 % P.A. (T = -16 °C, Q = 11,03 W/m).



FIGURA D.4: Variação da temperatura em relação ao logaritmo natural de tempo, para amostras de glicerina 99,5 % P.A. (T = -16 °C, Q = 11,03 W/m).



FIGURA D.5: Histórico da temperatura em relação ao tempo de aquecimento da sonda, para amostras de glicerina 99,5 % P.A. (T = -10 °C, Q = 11,03 W/m).



FIGURA D.6: Variação da temperatura em relação ao logaritmo natural de tempo, para amostras de glicerina 99,5 % P.A. (T = -10 °C, Q = 11,03 W/m).



FIGURA D.7: Histórico da temperatura em relação ao tempo de aquecimento da sonda, para amostras de glicerina 99,5 % P.A. (T = -7 °C, Q = 11,03 W/m)



FIGURA D.8: Variação da temperatura em relação ao logaritmo natural de tempo, para amostras de glicerina 99,5 % P.A. (T = -7 °C, Q = 11,03 W/m)



FIGURA D.9: Histórico da temperatura em relação ao tempo de aquecimento da sonda, para amostras de glicerina 99,5 % P.A. (T = -4,5 °C, Q = 11,03 W/m)



FIGURA D.10: Variação da temperatura em relação ao logaritmo natural de tempo, para amostras de glicerina 99,5 % P.A. (T = -4,5 °C, Q = 11,03 W/m)



FIGURA D.11: Histórico da temperatura em relação ao tempo de aquecimento da sonda, para amostras de glicerina 99,5 % P.A. (T = 0 °C, Q = 11,03 W/m)



FIGURA D.12: Variação da temperatura em relação ao logaritmo natural de tempo, para amostras de glicerina 99,5 % P.A. (T = 0 °C, Q = 11,03 W/m)



FIGURA D.13: Histórico da temperatura em relação ao tempo de aquecimento da sonda, para amostras de glicerina 99,5 % P.A. (T = 6 °C, Q = 11,03 W/m).



FIGURA D.14: Variação da temperatura em relação ao logaritmo natural de tempo, para amostras de glicerina 99,5 % P.A. (T = 6 °C, Q = 11,03 W/m).



FIGURA D.15: Histórico da temperatura em relação ao tempo de aquecimento da sonda, para amostras de glicerina 99,5 % P.A. (T = 10 °C, Q = 11,03 W/m).



FIGURA D.16: Variação da temperatura em relação ao logaritmo natural de tempo, para amostras de glicerina 99,5 % P.A. (T = 10 °C, Q = 11,03 W/m).



FIGURA D.17: Histórico da temperatura em relação ao tempo de aquecimento da sonda, para amostras de glicerina 99,5 % P.A. (T = $15 \degree$ C, Q = 11,03 W/m).



FIGURA D.18: Variação da temperatura em relação ao logaritmo natural de tempo, para amostras de glicerina 99,5 % P.A. (T = $15 \degree$ C, Q = 11,03 W/m).

APÊNDICE E: Histórico de temperatura das amostras colocadas no calorimétrico adiabático.



FIGURA E.1: Histórico de temperatura das amostras congeladas no freezer doméstico e colocadas no calorimétrico adiabático ($T_{am} = -20 \circ C$, $T_{eq} = 48 \circ C$ aproximadamente).



FIGURA E.2: Histórico de temperatura das amostras congeladas no banho termostático e colocadas no calorimétrico adiabático (T_{am} = -20 ° C, T_{eq} = 48 ° C aproximadamente).


FIGURA E.3: Histórico de temperatura das amostras congeladas por imersão em nitrogênio liquido e colocadas no calorimétrico adiabático ($T_{am} = -20$ ° C, $T_{eq} = 49$ °C aproximadamente).



APÊNDICE F – Histórico da temperatura em função do tempo de aquecimento da sonda.

FIGURA F.1: Histórico da temperatura em relação ao tempo de aquecimento da sonda, para amostras congeladas no freezer vertical (Q = 11,03 W/m)



FIGURA F.2: Variação da temperatura em relação ao logaritmo natural de tempo, para amostras congeladas no freezer vertical (Q = 11,03 W/m)



FIGURA F.3: Histórico da temperatura em relação ao tempo de aquecimento da sonda, para amostras congeladas no banho termostático (Q = 11,03 W/m)



FIGURA F.4: Variação da temperatura em relação ao logaritmo natural de tempo, para amostras congeladas no banho termostático (Q = 11,03 W/m)



FIGURA F.5: Histórico da temperatura em relação ao tempo de aquecimento da sonda, para amostras congeladas na câmara por convecção de nitrogênio (Q = 11,03 W/m)



FIGURA F.6: Variação da temperatura em relação ao logaritmo natural de tempo, para amostras congeladas na câmara por convecção de nitrogênio (Q = 11,03 W/m)



FIGURA F.7: Histórico da temperatura em relação ao tempo de aquecimento da sonda, para amostras congeladas por imersão em nitrogênio líquido (Q = 11,03 W/m)



FIGURA F.8: Variação da temperatura em relação ao logaritmo natural de tempo, para amostras congeladas por imersão em nitrogênio líquido (Q = 11,03 W/m)

APÊNDICE G - Programa desenvolvido em HPBASIC 5.1 para o sistema de aquisição de dados.

10 CLEAR SCREEN

- 15 DIM TERM (20)
- 20 OUTPUT 709, "RESET"
- 30 PRINT "LABORATORIO DE AUTOMACAO E CONTROLE DE PROCESSOS DE ALIMENTOS"
- 40 PRINT "DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS / FEA / UNICAMP"
- 50 PRINT "PROGRAMA DE AQUIICOES DE TEMPERATURA"
- 60 PRINT "LENA S. M. DAVILA AGOSTO 2004"
- 70 INPUT "NUMERO DE LEITURAS:",N
- 80 INPUT "NOME DO ARQUIVO DE DADOS", Tt\$
- 90 INPUT "INTERVALO DE TEMPO EM SEGUNDOS ENTRE AS LEITURAS", Dt
- 100 CREATE Tt\$, 90000
- 110 ASSIGN @Tt TO Tt\$
- 130 Resposta = TIME(TIME\$(TIMEDATE))
- 183 FOR A=1 TO N
- 184 Segundo=TIME(TIME\$(TIMEDATE))
- 190 Sg\$=" "&VAL\$(Segundo Resposta)
- 200 OUTPUT @Tt;Sg\$; "/"
- 210 PRINT ""
- 220 PRINT "#####SEGUNDOS#####",Sg\$
- 230 PRINT "#####LEITURA No.#####",A
- 240 PRINT ""
- 250 OUTPUT 709; "USE 0"
- 260 OUTPUT 709; "CONFMEAS TEMPT 100-110"
- 270 FOR L=1 TO 11

```
280
      ENTER 709; Term (L)
290
             Te$= " "&VAL$ (Term (L))
300
      OUTPUT @Tt;Te$; "/"
305
      NEXT L
310
      Term (1) = (Term (1) - 2.0045) / 1.0137, Term (1)
      Term (2) = (Term (2) - 1.9115) / 1.0158, Term (2)
320
330
      Term (3) = (\text{Term } (3) - 1.8778) / 1.0114, Term (3)
340
      Term (4) = (\text{Term } (4) - 2.224) / 1.0131, Term (4)
350
      Term (5) = (\text{Term } (5) - 1.8355) / 1.0116, Term (5)
360
       Term (6) = (\text{Term } (6) - 1.8806) / 1.0064, Term (6)
370
             PRINT "T INTERNA (1)
                                               ", Term (1)
                                               ", Term (2)
380
             PRINT "T CENTRO
390
             PRINT "T EXTERNA
                                               ", Term (3)
400
             PRINT "T SONDA
                                               ", Term (4)
410
             PRINT "T INTERNA (2)
                                                ", Term (5)
420
                                                ", Term (6)
             PRINT "T AMOSTRA CAL
450
      OUTPUT @Tt;CHR$ (10)
640
      WAIT Dt
650
      NEXT A
660
      PRINT "FIM"
```

670 END

APÊNDICE H – Distâncias predeterminadas para a construção do sistema de termopares.



FIGURA H: Esquematização do sistema de termopares fixados em um suporte de formato redondo. A figura mostra as distâncias de separação dos termopares pré-estabelecidas na direção radial do suporte.

APÊNDICE I – Balanço de energia para a determinação da fração de água congelada para o método do calorímetro.

O balanço de energia foi determinado partindo da equação da conservação da ٠ energia.



$$\mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2 = \mathbf{E}_3 \tag{I.1}$$

I.2 Definindo: $\Delta Ec + \Delta Ep + \Delta U = Q - W$

onde: $\Delta Ec = 0$, $\Delta Ep = 0$, Q = 0 (sistema adiabático), W = 0, $\Delta U = \Delta H$

Por tanto:

$$\Delta H = 0$$
 I.3

No sistema:
$$\Sigma \Delta H_i = 0$$
 I.4

Assim, a equação anterior é avaliada em função dos componentes do sistema:

- Componente i = 1: Entalpia da água do calorímetro:

,

$$\Delta H_{\rm w} = m_{\rm w} c_{\rm pw} (T_{\rm eq} - T_{\rm iw \ cal})$$
 I.5

- Componente i = 2: Entalpia da amostra:

Entalpia Sólidos Solúveis:

$$\Delta H_{ss} = X_{ss}^{w} m_{am} c_{pss} \left(T_{eq} - T_{iam} \right)$$
 I.6

Entalpia Água não congelada:

$$\Delta \mathbf{H}_{w} = c_{pwo} m_{w} \left(X_{w,am}^{w} - X_{g}^{w} \right) \left(T_{eq} - T_{iam} \right)$$
 I.7

Entalpia Água congelada

Entalpia sensível:

$$\Delta H_{sens} = m_{am} X_g c_{pg} (T_{fusãow} - T_{iam})$$
 I.8

Entalpia fusão:

$$\Delta H_f = m_{am} X_g.80$$
 I.9

Entalpia água sensível:

$$\Delta H_{wsens} = m_{am} X_g c_{pwo} \left(T_{eq} - T_{fusãow} \right)$$
 I.10

- Componente i = 3: Entalpia embalagem plástico:

$$\Delta H_{plás} = m_{plás} c_{pplás} (T_{eq} - T_i)$$
 I.11

- Componente i = 4: Entalpia suporte ferro:

$$\Delta H_{ferro} = m_{ferro} c_{pferro} (T_{eq} - T_i)$$
 I.12

Uma vez que: $\Sigma \Delta H_i = 0$, a fração de água congelada pode-se obter a partir de:

$$X_{g} = \left(\frac{\left(\Delta H_{ag.cal} + \Delta H_{S.S}\right) + \left(\Delta H_{plástico} + \Delta H_{ferro}\right) + \left(m_{a}c_{p_{wo}}\left(\theta_{eq} - \theta_{a}\right)X_{w_{a}}\right)}{\left(m_{a}c_{p_{wo}}\left(\theta_{eq} - \theta_{a}\right)\right) + \left(m_{a}c_{p_{g}}\left(\theta_{f_{g}} - \theta_{a}\right)\right) + \left(m_{a}80\right) + \left(m_{a}c_{p_{wo}}\left(\theta_{eq} - \theta_{f_{g}}\right)\right)}\right)$$
I.13

Nota: $T = \theta$: °C.