



**KARLA SILVA**

**“SISTEMA TERMOELÉTRICO APLICADO AO ESTUDO  
DOS EFEITOS DE CONGELAMENTO E DE  
PROPRIEDADES TÉRMICAS”**

**CAMPINAS**

**2012**

**i**





**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

**KARLA SILVA**

**“SISTEMA TERMOELÉTRICO APLICADO AO ESTUDO  
DOS EFEITOS DE CONGELAMENTO E DE  
PROPRIEDADES TÉRMICAS”**

**Orientador: Prof. Dr. Vivaldo Silveira Júnior**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Doutora em Engenharia de Alimentos.

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE  
DEFENDIDA PELA ALUNA KARLA SILVA  
E ORIENTADA PELO PROF. DR. VIVALDO SILVEIRA JÚNIOR.**

---

**CAMPINAS**

**2012**

iii

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR  
CLAUDIA AP. ROMANO DE SOUZA – CRB8/5816 - BIBLIOTECA DA FACULDADE DE  
ENGENHARIA DE ALIMENTOS – UNICAMP

Si38s Silva, Karla  
Sistema termoelétrico aplicado ao estudo dos efeitos  
de congelamento e de propriedades térmicas / Karla  
Silva. -- Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: Vivaldo Silveira Júnior.  
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Aparelho termoelétrico e aplicações. 2.  
Congelamento. 3. Análise térmica. I. Silveira Júnior,  
Vivaldo. II. Universidade Estadual de Campinas.  
Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Thermoelectric system applied to study effects of freezing  
and thermal properties

Palavras-chave em inglês (Keywords):

Thermoelectric apparatus and appliances

Freezing

Thermal analysis

Área de concentração: Engenharia de Alimentos

Titulação: Doutora em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora:

Vivaldo Silveira Júnior [Orientador]

Ângela Maria Gozzo

Araí Augusta Bernárdez Pécora

Flávio Vasconcelos da Silva

Luíza Helena Costa Dutra Sousa

Data da defesa: 14-12-2012

Programa de Pós Graduação: Engenharia de Alimentos

## **BANCA EXAMINADORA**

---

**Prof. Dr. Vivaldo Silveira Júnior**  
(Orientador – FEA – UNICAMP)

---

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ângela Maria Gozzo**  
(Titular – COEAL – UTFPR)

---

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Araújo Augusta Bernardez Percora**  
(Titular – FEM – UNICAMP)

---

**Prof. Dr. Flávio Vasconcelos da Silva**  
(Titular – FEQ - UNICAMP)

---

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Luiza Helena Costa Dutra Sousa**  
(Titular – DEM - UEM)

---

**Prof. Dr. Eduardo Augusto Caldas Batista**  
(Suplente – FEA – UNICAMP)

---

**Prof. Dr. Heron Oliveira dos Santos Lima**  
(Suplente – COEAL – UTFPR)

---

**Prof. Dr. José Luiz Pereira Brittes**  
(Suplente – FCA – UNICAMP)



*“Em todo determinado instante,  
todo o futuro do mundo está predestinado e existe,  
mas está predestinado condicionalmente; quer dizer,  
será este ou aquele futuro segundo a direção dos fatos  
num dado momento, a menos que entre em jogo um novo fato  
e um novo fato só pode entrar em jogo a partir do terreno da consciência  
e da vontade que dela resulte. É necessário compreender isto e dominá-lo.”*

*(P. D. Ouspensky, Tertium Organum)*



## DEDICATÓRIA

*Dedico esta tese  
à todos àqueles que me apoiaram,  
em especial aos meus Pais e à minha filha Ísis.*



## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Lei Divina por possibilitar-me a conclusão dessa jornada com sucesso.

Aos meus pais (Maria e Gilson), às minhas irmãs (Keila e Kelen) e aos meus irmãos (Kelber e Kelenson) pelo apoio, carinho, paciência e confiança em todas as ocorrências durante a busca por esse título de doutora.

À Faculdade de Engenharia de Alimentos e ao Departamento de Engenharia de Alimentos pela oportunidade de realizar este trabalho.

Ao Prof. Dr. Vivaldo pela oportunidade, orientação, paciência, amizade e confiança.

À banca examinadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Ângela, Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Araí, Prof. Dr. Flávio, Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Luiza e Prof. Dr. Brittes pelo enriquecimento do trabalho com preciosas colaborações.

À CAPES e à FUNTEF pela concessão de apoio financeiro.

Ao Departamento de Engenharia de Alimentos (DEA) e Departamento de Alimentos e Nutrição (DEPAN) por toda a estrutura e apoio técnico; e aos amigos existentes e atuantes desses departamentos que muito me auxiliaram.

À Secretaria de Pós-Graduação, em especial ao Cosme e ao Marcos, aos funcionários da Secretaria do DEA pela ajuda nas questões acadêmicas e à Cláudia da biblioteca pela presteza nas informações.

Aos colegas de trabalho do LACPA, com ênfase ao Zazá, Daniel, Juliano e Mirko por me apoiarem de tantas maneiras para a efetivação desse trabalho.

Aos amigos que tornam meu ambiente de trabalho ótimo e me apoiam tanto: Mirela, Ailey, Ângela, Heron, Luiza, Júlio, Marcio, Alexandre, Augusto, Alberto, Fernanda, Odinei, Bona, Livia, Adriana, Leila: agora poderemos “viajar longe e juntos” em novos projetos.

Às minhas queridas amigas Luci, Maria, Adriane, Alessandra, Larissa e Luiza pela verdadeira amizade, por serem irmãs, conselheiras e psicólogas.

À minha preciosa filha Ísis por, simplesmente existir, me conferindo a força de superar todos os obstáculos. Por ela ressaltar e vivenciar que nossos nobres propósitos devem ser sempre cumpridos, a despeito das adversidades que se contrapõem.

A cada um que, durante essa longa e edificante batalha cruzou meu caminho. Nem todos contribuíram de maneira agradável, mas definitivamente todos foram fundamentais para que uma evolução sem precedentes se processasse.

**Muito obrigada!**



## RESUMO

Módulos termoelétricos ou Peltier podem funcionar como bombas de calor promovendo o fluxo térmico entre suas faces opostas à custa da inserção de potência elétrica. O efeito Peltier profere a linearidade entre transferência de calor e corrente elétrica inserida, tornando o módulo um aparato de características potencialmente ideais aos estudos dos efeitos das trocas térmicas. Nesse contexto, o presente trabalho traz o projeto, montagem e avaliação de um protótipo termoelétrico idealizado para congelamento unidirecional por contato direto de amostras consistentes em placa Peltier. A instrumentação do sistema possibilitou o monitoramento da potência elétrica inserida na placa e das temperaturas em diferentes pontos da superfície da placa bem como do espaço interno do sistema. Os testes de avaliação do protótipo comprovaram a adequada montagem com garantia das leituras dos sensores, bem como a boa repetibilidade dos resultados em nível de significância de 5%. Os resultados obtidos para congelamentos de gel de gelatina 2% confirmaram a viabilidade de uso do aparato para estudos dos efeitos de diferentes taxas de congelamento sobre a estruturação do gelo, com alto nível de monitoramento das condições de avanço da frente de congelamento. A precisão do protótipo em detectar pontos de alterações energéticas na amostra, nas proximidades de pontos de alterações estruturais, inferiu na utilização do aparato para estudos térmicos de materiais. Assim, o protótipo termoelétrico foi testado como ferramenta de estudos térmicos, evidenciando-se a possibilidade de seu uso para determinação da região de transição vítrea. A utilização desse aparato para análises térmicas viabiliza e torna mais eficiente o processo comparativamente aos métodos tradicionalmente empregados como o DSC.

**Palavras-chave:** Termoelétrico, congelamento, análise térmica, gel.

## ABSTRACT

Peltier modules or thermoelectric modules can operate as a heat pump promoting the heat flow in its opposite faces from inserting electric power. The Peltier effect gives the linearity between heat transfer and inserted electrical current, making the characteristics of an apparatus module potentially ideal for studies of the effects of heat exchange. In this context, this paper presents the design, assembly and evaluation of a thermoelectric prototype designed for unidirectional freezing of samples by direct contact semi-solid thermal plate. The instrumentation system allowed the monitoring of electrical power inserted into the card and temperatures in different parts of the plaque and the internal space of the system. The evaluation tests of the prototype proved to guarantee proper assembly of the sensor readings, as well as the good repeatability of results at a 5% significance level. The results for freezing of gelatin gel 2% confirmed the feasibility of using the apparatus for studies of the effects of different freezing rates on the structure of ice, with a high level of conditions monitoring the advancing of the cold freezing. The high accuracy of the prototype in detecting points of energy in the sample, inferred changes in the use of apparatus for thermal study of materials, so the thermoelectric prototype was tested as a tool for thermal studies, demonstrating the possibility of its use for determining the region vitreous transition. The use of this Peltier modules enable it to be more efficient compared to traditional processes such as DSC.

**Keywords:** Thermoelectric, freezing, thermal analysis, gel.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>5</b>
<b>3.1.</b>	<b>Refrigeração Termoelétrica: fundamentos básicos.....</b>	<b>5</b>
3.1.1.	Introdução.....	5
3.1.2.	Máquinas térmicas: precursoras dos refrigeradores .....	6
3.1.3.	Sistema de refrigeração termoelétrico .....	7
3.1.3.1.	Refrigeração convencional versus refrigeração termoelétrica .....	8
3.1.3.2.	Desenvolvimento histórico da termoeletricidade na refrigeração .....	10
3.1.3.3.	Efeitos termoelétricos e termomagnéticos.....	16
3.1.3.4.	Constituição e funcionamento dos módulos termoelétricos.....	19
3.1.3.5.	Quantificação do fenômeno termoelétrico .....	23
3.1.3.6.	Funcionamento e desempenho do sistema de refrigeração termoelétrica .....	23
3.1.3.7.	Dimensionamento de refrigeradores termoelétricos.....	26
3.1.3.8.	Vantagens da refrigeração termoelétrica.....	29
3.1.4.	Considerações finais sobre refrigeração termoelétrica.....	30
<b>3.2.</b>	<b>Congelamento de alimentos: Conceitos fundamentais, transição vítrea e estruturação. ...</b>	<b>32</b>
3.2.1.	Introdução.....	32
3.2.2.	Conceitos Básicos .....	33
3.2.2.1.	Definições de taxa e tempo de congelamento .....	33
3.2.2.2.	Nucleação e crescimento dos cristais de gelo.....	35
3.2.2.3.	Forma, localização e estabilidade dos cristais de gelo .....	38
3.2.3.	Transições de fases e estabilidade de alimentos.....	45
3.2.4.	Diagramas de fase/estado e a transição vítrea .....	47
3.2.4.1.	Crioestabilizantes e crioprotetores .....	51
3.2.5.	Avaliação estrutural e medidas térmicas para estudos de alimentos congelados .....	53
3.2.5.1.	Caracterização térmica de materiais.....	54
3.2.6.	Pesquisas com alimentos congelados .....	58
3.2.7.	Considerações finais sobre estruturação em alimentos .....	59
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA .....</b>	<b>61</b>
<b>4.1.</b>	<b>Sistema termoelétrico para congelamento: Projeto, Montagem e Avaliação. ....</b>	<b>64</b>
4.1.1.	Memorial de cálculos do protótipo de congelamento.....	64
4.1.2.	Instrumentação do sistema .....	65
4.1.3.	Certificação das respostas dos termopares instalados .....	69
<b>4.2.</b>	<b>Sistema alimentício para estudo da estruturação do gelo.....</b>	<b>70</b>

4.2.1.	Definição e padronização das amostras de sistema modelo .....	70
4.2.2.	Identificação estrutural do sistema modelo após congelamento .....	71
<b>4.3.</b>	<b>Sistema termoeletrico aplicado ao congelamento de gel de gelatina.....</b>	<b>73</b>
4.3.1.	Desenvolvimento do perfil de congelamento do gel de gelatina em placa termoeletrica ...	76
4.3.2.	Efeitos da massa do gel sobre parâmetros de congelamento.....	77
4.3.3.	Efeitos da sinergia placa-amostra sobre congelamento e estruturação do gelo.....	78
4.3.3.1.	Avaliação dos Termogramas .....	79
4.3.3.2.	Comparação da estruturação dos cristais de gelo.....	80
4.3.4.	Efeitos das diferentes imposições de taxas sobre congelamento e estruturação do gelo.....	82
<b>4.4.</b>	<b>Utilização do protótipo termoeletrico para avaliação térmica de materiais.....</b>	<b>85</b>
4.4.1.	Desenvolvimento de perfil de congelamento para placa vazia.....	86
4.4.1.1.	Perfil térmico correlacionando lados quente e frio da placa .....	86
4.4.1.2.	Perfil térmico avaliado nas quatro extremidades no lado frio da placa.....	87
4.4.1.3.	Perfil térmico avaliado ao centro do lado frio da placa.....	88
4.4.2.	Avaliação do uso do protótipo termoeletrico para detecção do ponto de congelamento ...	89
4.4.3.	Uso do protótipo termoeletrico para detecção da faixa de transição vítrea.....	90
4.4.4.	Uso do protótipo termoeletrico para detecção de mudanças de propriedades físicas.....	91
4.4.5.	Uso do protótipo termoeletrico para avaliações no congelamento com crioprotetor .....	92
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>95</b>
<b>5.1.</b>	<b>Sistema termoeletrico para congelamento: Projeto, Montagem e Avaliação .....</b>	<b>95</b>
5.1.1.	Memorial de cálculos do protótipo de congelamento.....	95
5.1.1.1	Avaliação da Carga Térmica .....	95
5.1.1.2.	Seleção do módulo termoeletrico .....	96
5.1.2.	Instrumentação do sistema .....	97
5.1.3.	Certificação de respostas dos termopares instalados.....	99
<b>5.2.</b>	<b>Sistema alimentício para estudo de estruturas de cristais degelo .....</b>	<b>105</b>
5.2.1.	Definição e padronização das amostras do sistema modelo.....	105
5.2.2.	Identificação estrutural do sistema modelo após congelamento .....	106
<b>5.3.</b>	<b>Sistema termoeletrico aplicado ao congelamento de gel de gelatina.....</b>	<b>107</b>
5.3.1.	Desenvolvimento do perfil de congelamento do gel de gelatina em placa termoeletrica .	107
5.3.2.	Efeitos da massa do gel sobre o perfil de congelamento.....	112
5.3.3.	Efeitos da sinergia placa-amostra sobre congelamento e estruturação do gelo.....	115
5.3.3.1.	Avaliação dos Termogramas .....	115
5.3.3.2.	Comparação da estruturação dos cristais de gelo.....	119
5.3.4.	Efeitos das diferentes imposições de taxas sobre congelamento e estruturação do gelo...	123

<b>5.4.</b>	<b>Utilização do protótipo termoelétrico para avaliação térmica de materiais.....</b>	<b>129</b>
5.4.1.	Desenvolvimento de perfil de congelamento para placa vazia.....	129
5.4.1.1.	Perfil térmico correlacionando lados quente e frio da placa .....	129
5.4.1.2.	Perfil térmico avaliado nas quatro extremidades no lado frio da placa.....	130
5.4.1.3.	Perfil térmico avaliado ao centro do lado frio da placa.....	132
5.4.2.	Avaliação do uso do protótipo termoelétrico para detecção do ponto de congelamento ..	136
5.4.3.	Uso do protótipo termoelétrico para detecção da faixa de transição vítrea.....	137
5.4.4.	Uso do protótipo termoelétrico para detecção de mudanças de propriedades físicas.....	139
5.4.5.	Uso do protótipo termoelétrico para avaliações no congelamento com crioprotetor .....	141
<b>5.5.</b>	<b>Avaliação global do trabalho realizado .....</b>	<b>143</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>145</b>
<b>6.1.</b>	<b>Sistema termoelétrico para congelamento: Projeto, Montagem e Avaliação .....</b>	<b>145</b>
<b>6.2.</b>	<b>Sistema alimentício para estudo de estruturas de cristais de gelo .....</b>	<b>145</b>
<b>6.3.</b>	<b>Sistema termoelétrico aplicado ao congelamento de gel de gelatina.....</b>	<b>145</b>
<b>6.4.</b>	<b>Utilização do protótipo termoelétrico para avaliação térmica de materiais.....</b>	<b>146</b>
<b>7</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>147</b>
<b>8</b>	<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>149</b>
	<b>APÊNDICES.....</b>	<b>156</b>
	<b>ANEXOS.....</b>	<b>162</b>

## LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1. a) Primeira máquina térmica idealizada por James Watt em 1769 (BRAGA, 2003).</i>	5
<i>Figura 2. Funcionamento de a) Máquinas Térmicas e b) Refrigerador e Bombas de Calor</i>	6
<i>Figura 3. Representação esquemática de ciclo de refrigeração por compressão mecânica no diagrama bifásico do refrigerante utilizado.</i>	9
<i>Figura 4. Refrigeração: a) por Compressão; b) Termoelétrica.</i>	10
<i>Figura 5. Calorímetro de reação por princípio Peltier (ZOGG, et al., 2004).</i>	12
<i>Figura 6. Fluxo de Calor de um material de mudança de fase (PCM = Phase Change Material) em testes de derretimento e congelamento com DSC a taxas de aquecimento de 0,04 K/min e 1 K/min (SETARAM INSTRUMENTATION a, 2011).</i>	13
<i>Figura 7. <math>\mu</math>DSC3 evo: microcalorímetro de reação por princípio Peltier. (SENTRAMB, 2011).</i>	14
<i>Figura 8. Sistema de congelamento termoelétrico microcontrolado (DEMIREL et al., 2007).</i>	15
<i>Figura 9. Efeito Seebeck: princípio de funcionamento dos termopares.</i>	16
<i>Figura 10. Efeito Peltier: princípio de funcionamento dos refrigeradores termoelétricos.</i>	17
<i>Figura 11. Efeito Thompson: correlacionando a taxa calor, o gradiente de temperatura e a intensidade da corrente aplicada.</i>	18
<i>Figura 12. Corte de uma placa termoelétrica para refrigeração. (UEMURA, 1995)</i>	19
<i>Figura 13. Figura de Mérito “Z” típica de materiais termoelétricos (FERROTEC, 2011).</i>	22
<i>Figura 14. Diferença máxima teórica de temperatura de um módulo termoelétrico plotada pelo Z para temperatura do lado quente de 25 °C (ROWE, 2006).</i>	22
<i>Figura 15. <math>\phi</math> teórico de um módulo termoelétrico pela diferença de temperatura para diferentes valores de Z, temperatura média (ROWE, 2006).</i>	25
<i>Figura 16. Curvas tempo-temperatura: (a) água pura, (b) um alimento (ZARITZKY, 2000).</i>	36
<i>Figura 17. Unidades principais de cristalização em: (a) Água pura; (b) Solutos em solução; (c) Solução submetida a altas taxas de congelamento (TRESSLER et al., 1968).</i>	38
<i>Figura 18. Perfis de temperatura em função do tempo a diferentes distâncias do centro (dimensão radial relativa, <math>r/R</math>), em congelamento de recipiente com meio litro de sorvete cremoso a -30 °C (HARTEL, 1998).</i>	39
<i>Figura 19. Esquematização para congelamento rápido e lento de tecidos alimentares idealizados como matrizes compostas por espaços intra e extracelulares (do autor).</i>	40
<i>Figura 20. Temperatura de congelamento em função da concentração do soluto (HUI, 2006).</i>	40
<i>Figura 21. Diagrama esquemático idealizado para distribuição de cristais de gelo formados em estrutura celular alimentícia submetida ao congelamento por placas.</i>	41
<i>Figura 22. Exemplificação dos efeitos das oscilações de temperatura de estocagem sobre a estabilidade estrutural de pequenos cristais de gelo (adaptado de REGAND; GOFF, 2002).</i>	43
<i>Figura 23. Distribuição de tamanhos de cristais de gelo em sorvete cremoso (BRADLEY et al., 1991).</i>	43

<i>Figura 24. Curvas de congelamento em formulações de sorvete cremoso (GOFF, 1992).</i>	44
<i>Figura 25. Efeito da temperatura e da amplitude de oscilações térmicas sobre a taxa de recristalização de cristais de gelo de sorvete de baunilha (DONHOWEA; HARTEF, 1996).</i>	44
<i>Figura 26. Percentual de água congelada em função da Temperatura para diferentes velocidades de congelamento (HARTEL, 2010).</i>	45
<i>Figura 27. Diagrama de estados temperatura-concentração generalizado para soluções aquosas.</i>	49
<i>Figura 28. Curvas obtidas por DSC: a) fusão do índio b) fusão do PE c) Tg do PVAc (YAMAKI et al., 2002).</i>	55
<i>Figura 29. Curvas de transição vítrea em amostra de poliéster: a)TMA; b)DSC; c)TDMA; (YAMAKI et al., 2002).</i>	57
<i>.Figura 30. Fluxograma de desenvolvimento do trabalho.</i>	62
<i>Figura 31. Dissipador em alumínio fixado a placa termoelétrica por fita térmica adesiva.</i>	65
<i>Figura 32. Disposição dos termopares na placa termoelétrica.</i>	66
<i>Figura 33. Detalhes de montagem e instrumentação do dissipador.</i>	66
<i>Figura 34. Esquema de fixação dos termopares na tampa isolante (vertida sobre a amostra).</i>	67
<i>Figura 35. Fonte de potência utilizada no sistema de refrigeração termoelétrico.</i>	67
<i>Figura 36. Dimensões da amostra de gel de gelatina.</i>	71
<i>Figura 37. Diagrama trifásico para água pura: A, B, C, D e E indicam etapas do processo de liofilização.</i>	72
<i>Figura 38. Esquema ilustrativo do processo de liofilização do gel de gelatina congelado, conforme etapas A, B, C, D e E especificadas.</i>	73
<i>Figura 39. Posicionamento dos sensores para ensaio de congelamento do gel de gelatina 2%.</i>	76
<i>Figura 40. Posicionamento do sensor para ensaio de verificação da influência da massa de gel amostrada sobre as características dos termogramas.</i>	77
<i>Figura 41. Posicionamento do gel para congelamento com especificação dos termopares P1, P2, P3 e P4 fixados na interface placa-amostra em posições equidistantes das arestas.</i>	79
<i>Figura 42. Esquema da laminação e nomenclatura da amostra para visualização em microscópio. As notações “GP” referem-se aos agrupamentos das lâminas de acordo com proximidades dos termopares.</i>	80
<i>Figura 43. Posicionamento do gel para congelamento com termopares colocados no centro (<math>S_0</math>) e na diagonal (<math>S_4</math>) da amostra.</i>	82
<i>Figura 44. Fixação dos termopares para comparação dos perfis de temperatura para lado quente e frio da placa vazia.</i>	86
<i>Figura 45. Fixação dos termopares para avaliação do perfil de temperatura nos pontos extremos da placa vazia.</i>	87
<i>Figura 46. Fixação dos termopares para perfil de temperatura no centro da placa vazia.</i>	88

<i>Figura 47. Posicionamento da amostra de banana laminada para congelamento com especificação dos termopares (T1 e T2) colocados na interface placa-amostra.</i>	89
<i>Figura 48. Filé de tilápia para congelamento com especificação do termopar colocado no centro da superfície da amostra (S<sub>0</sub>).</i>	90
<i>Figura 49. Posicionamento do sensor para leitura de temperatura (P<sub>0</sub>) durante aquecimento de material magnetocalórico depositado sobre a placa termoeletrica.</i>	91
<i>Figura 50. Posicionamento do gel para congelamento com especificação dos termopares fixados na interface placa-amostra (P<sub>4</sub>) e amostra (S<sub>4</sub>, S<sub>0</sub>).</i>	93
<i>Figura 51. Vista explodida do protótipo termoeletrico.</i>	97
<i>Figura 52. Termogramas dos termopares postos acima (P1, P2, P3, P4) e abaixo (D0, D4) da placa peltier. Testes em temperaturas descendentes do banho (20,5 ± 0,5 °C; 10,5 ± 0,5 °C; 0,5 ± 0,5 °C; -8,5 ± 0,5 °C) e fonte de potência desligada.</i>	99
<i>Figura 53. Ampliação do “Detalhe 1” especificado na Figura 52.</i>	100
<i>Figura 54. Ampliação do “Detalhe 2” especificado na Figura 52.</i>	100
<i>Figura 55. Ampliação do “Detalhe 3” especificado na Figura 52.</i>	100
<i>Figura 56. Ampliação do “Detalhe 4” especificado na Figura 52.</i>	101
<i>Figura 57. Desvio padrão e variância média para registros de temperaturas dos termopares em cada instante durante testes com temperaturas descendentes do trabalho (20,5 ± 0,5 °C; 10,5 ± 0,5 °C; 0,5 ± 0,5 °C; -8,5 ± 0,5 °C) para fonte de potência sem envio de corrente.</i>	101
<i>Figura 58. Amostra posicionada sobre a placa e banho (T<sub>b</sub>) oscilando entre 20,5 ± 0,1 °C e -8,0 ± 0,1 °C. Termopares fixados na interface amostra-placa (P1, P2, P3, P4) e lado inferior da placa (D0, D4).</i>	102
<i>Figura 59. Ampliação do detalhe especificado na Figura 58.</i>	103
<i>Figura 60. Ampliação do detalhe especificado na Figura 58.</i>	103
<i>Figura 61. Imagem em microscópio óptico de gel de gelatina 2% congelado e liofilizado.</i>	106
<i>Figura 62. Termogramas obtidos durante congelamento em degrau de 3,5 A em corrente. T<sub>i</sub> = temperatura inicial. A = início do degrau de corrente 0,0 A até 3,5 A; Sub = detalhe do subcongelamento; C = final do processo de cristalização; T<sub>f</sub> = temperatura ao final do procedimento.</i>	108
<i>Figura 63. Termogramas obtidos durante congelamento em degrau de 3,5 A em corrente, referentes ao lado quente da placa termoeletrica.</i>	108
<i>Figura 64. Detalhe 1 ampliado da Figura 62: subcongelamento e início de retirada de calor latente.</i>	109
<i>Figura 65. Termogramas obtidos durante congelamentos em rampa até 3,5.</i>	113
<i>Figura 66. Corrente introduzida para congelamentos em rampa até 3,5A.</i>	113
<i>Figura 67. Ponto de início de congelamento referente a detalhe ampliado da Figura 65.</i>	113
<i>Figura 68. Ponto de subcongelamento referente a detalhe ampliado da Figura 65.</i>	114
<i>Figura 69. Termogramas para gel de gelatina 2% congelado a partir de placa resfriada (P.R.).</i>	115

<i>Figura 70. Pontos de subcongelamento e congelamento referente a Detalhe 1 ampliado da Figura 69.</i>	116
<i>Figura 71. Detalhe 2 ampliado da Figura 69: mudança de inclinação da curva de congelamento.</i>	116
<i>Figura 72. Termogramas para gel de gelatina 2% congelado a partir de placa congelada (P.C.).</i>	117
<i>Figura 73. (A) Imagens estruturais do gel para plano mediano paralelo a placa, em três posições da lâmina (<math>M^{esq.}</math>, <math>M^{meio}</math>, <math>M^{dir.}</math>) para séries “P.R.” e “P.C.” (B) Esquema lembrando o padrão usado na laminação e nomenclatura das amostras.</i>	119
<i>Figura 74. (A) Microscopia estrutural do gel nos planos perpendiculares a placa de congelamento: <math>GP_2</math> = lâminas próximas ao termopar <math>P_2</math>; <math>GP_4</math> = lâminas próximas ao termopar <math>P_4</math>; <math>GP_1</math> = lâminas próximas ao termopar <math>P_1</math>; <math>GP_3</math> = lâminas próximas ao termopar <math>P_3</math>; para séries “P.R.” e “P.C.”. (B) Esquema lembrando o padrão usado na laminação e distribuição nos grupos de amostras.</i>	121
<i>Figura 75. (A) Microscopia estrutural do gel, em posições centrais das lâminas perpendiculares ao plano da placa termoeletrica. (B) Esquema lembrando o padrão usado na laminação e distribuição nos grupos de amostras.</i>	122
<i>Figura 76. Termogramas obtidos para C.R. (Congelamento Rápido) de gel de gelatina 2%, com degrau de corrente 3,5A.</i>	124
<i>Figura 77. Detalhe ampliado dos termogramas obtido para C.R. na Figura 76, com respectivas correntes aplicadas.</i>	124
<i>Figura 78. Termogramas obtidos para C.I. (Congelamento Intermediário) de gel 2%.</i>	125
<i>Figura 79. Detalhe ampliado dos termogramas obtido para C.I. na Figura 78, com respectivas correntes aplicadas.</i>	125
<i>Figura 80. Termograma obtido para C.L. (Congelamento Lento) de gel de gelatina 2%.</i>	126
<i>Figura 81. Detalhe ampliado dos termogramas, para C.L. na Figura 83, e correntes aplicadas.</i>	126
<i>Figura 82. Imagens obtidas dos géis Congelamentos Rápido, Intermediário e Lento.</i>	127
<i>Figura 83. Desenvolvimento do perfil de temperatura na placa termoeletrica sem amostra submetido à degrau de corrente de 3,5 A. Detalhe especificando o posicionamento dos sensores de temperatura.</i>	129
<i>Figura 84. Desenvolvimento do perfil de temperatura na placa termoeletrica, sem amostra, submetida a ciclos de degraus de corrente em 3,5 A.</i>	131
<i>Figura 85. Desenvolvimento do ciclo de corrente inserido na placa termoeletrica vazia para caracterização do perfil térmico no centro.</i>	131
<i>Figura 86. Desenvolvimento do perfil de temperatura no centro da placa termoeletrica submetida a degrau de corrente em 3,5 A. O detalhe especifica o posicionamento relativo e identificação dos sensores na área de 2,0 cm x 2,0 cm da placa.</i>	132
<i>Figura 87. Detalhe ampliado da temperatura inicial antes do desenvolvimento do perfil de temperatura no centro da placa termoeletrica (placa vazia) submetida a degrau de 3,5 A.</i>	132
<i>Figura 88. Detalhe ampliado de intervalo de tempo pós estabilização do desenvolvimento do perfil de temperatura no centro da placa.</i>	133

<i>Figura 89. Distribuição das temperaturas na superfície da placa (50 pontos de leituras).</i>	134
<i>Figura 90. Curvas de congelamento de banana nanica, em Termodinamímetro, com degrau de corrente 3,5A.</i>	136
<i>Figura 91. Curvas de aquecimento de filé de tilápia com incrementos de 0,001 A de corrente.</i>	137
<i>Figura 92. Detalhe ampliado da Figura 91.</i>	137
<i>Figura 93. Curvas de aquecimento de filé de tilápia com incrementos de 0,01 A de corrente.</i>	138
<i>Figura 94. Curva de resfriamento de material magnetocalórico (<math>Gd_5Si_2Ge_2</math>) em aparato termoelétrico com incrementos de corrente de 0,01 A.</i>	139
<i>Figura 95. Inserção da corrente ao material magnetocalórico (<math>Gd_5Si_2Ge_2</math>).</i>	139
<i>Figura 96. Termogramas de gel de gelatina em ensaios por taxa de congelamento rápida.</i>	141
<i>Figura 97. Termogramas de gel de gelatina com sorbitol em ensaio por congelamento rápido.</i>	141
<i>Figura 98. Termogramas de gel de gelatina em ensaios por taxa de congelamento lenta.</i>	142
<i>Figura 99. Termogramas de gel de gelatina com sorbitol em ensaio por congelamento lento.</i>	142

## **LISTA DE TABELAS**

<i>Tabela 1. Equações e desvios de calibração dos termopares.</i>	98
<i>Tabela 2. Temperaturas médias registradas durante condições estacionárias (banho a <math>-8,2 \pm 0,5</math> °C).</i>	104
<i>Tabela 3. Massas médias de gel de gelatina amostrado por diferentes metodologias.</i>	105
<i>Tabela 4. Especificações das condições utilizadas para liofilização do gel de gelatina 2%.</i>	106
<i>Tabela 5. Listagem e ordenação dos pontos relevantes dos termogramas das Figuras 60, 62 e 63.</i>	109
<i>Tabela 6. Listagem e ordenação dos pontos relevantes dos termogramas das Figuras 65, 67 e 68.</i>	114
<i>Tabela 7. Listagem e ordenação dos pontos relevantes dos termogramas das Figuras 69 e 70.</i>	117
<i>Tabela 8. Listagem e ordenação dos pontos relevantes dos termogramas da Figura 72.</i>	118
<i>Tabela 9. Listagem e ordenação dos pontos especificados nos termogramas das Figuras 75, 76 e 77.</i>	123
<i>Tabela 10. Temperaturas médias calculadas durante período de estabilização da placa em patamar de temperatura inferior.</i>	134

## **LISTA DE APÊNDICES**

<i>Apêndice A. Interface gráfica para teste em rampa de corrente.</i>	157
<i>Apêndice B Interface gráfica para teste de congelamento rápido por aplicação de degrau de corrente.</i>	158
<i>Apêndice C. Interface gráfica para congelamento estabelecendo velocidades rápida, intermediária e lenta</i>	159
<i>Apêndice D. Interface gráfica para verificação do perfil térmico do centro da placa vazia.</i>	160
<i>Apêndice E. Disposição física do sistema de refrigeração termoelétrica montado.</i>	161

## LISTA DE ANEXOS

Anexo a. Pressão de vapor em função da temperatura para água-gelo desde 0°C até -80°C (VAXA SOFTWARE, 2012).	162
Anexo b. Especificações de funcionamento e desempenho da fonte HP-6642A (AGILENT TECHNOLOGIES, 2005)	163
Anexo c. Especificações do módulo termoelétrico TE-127-1.4- 1.15 (TE TECHNOLOGY, 1999).	163
Anexo d. Características operacionais do módulo termoelétrico TE-127-1.4-1.15 (TE TECHNOLOGY, 1999).	164
Anexo e. Disposição interna dos elementos em placa termoelétrica típica (adaptado de KRYOTHERM, 2012).	165
Anexo f. Fluxo de calor com os portadores de carga em um dispositivo termoelétrico (TELLUREX, 2012).	165
Anexo g. Configurações opcionais para testes em módulos termoelétricos (BUIST, 1995).	166
Anexo h. Dependência da temperatura para figura de mérito Z termoelétrica para alguns sólidos tipo-n em solução: 1 = $(Bi_2Te_3)_{0,9}(Sb_2Te_3)_{0,05}(Sb_2Se_3)_{0,05}$ ; 2 = $(Bi_2Te_3)_{0,95}(Bi_2Se_3)_{0,05}$ ; 3 = $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}+Cu$ ; 4 = $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$ ; 5 e 6 = $(Bi_{0,8}Se_{0,2})_2Te_3$ ; 7 = $(Bi_{0,7}Sb_{0,3})_2Te_3$ ; (KUTASOVE et al., 2006)	167
Anexo i. Dependência da temperatura para figura de mérito Z termoelétrica de alguns sólidos tipo-p em solução: 1, 2 e 3 = $(Bi_2Te_3)_{0,25}(Sb_2Te_3)_{0,75}$ ; 4 = $Bi_{0,8}Sb_{1,2}Te_3 + 7\% Bi_2Se_3$ ; 5 = $(Bi_{0,25}Sb_{0,75})_2Te_3$ ; 6 = $(Bi_{0,5}Sb_{0,5})_2Te_3$ ; 7 = $Bi_{2-x}Sb_xTe_{3-y}Se_y$ ( $x < 1,5$ e $y < 0,09$ ); 8 = $(Bi_{0,8}Sb_{0,2})_2Te_3$ ; 9 = $(Bi_{0,7}Sb_{0,3})_2Te_3$ (KUTASOVE et al., 2006)	167
Anexo j. Esquema da dependência da condutividade elétrica ( $\sigma$ ), coeficiente Seebeck ( $\alpha$ ), fator de potência e condutividade térmica ( $\lambda$ ) sobre a concentração das cargas livres (n). (ROWE, 2006)	167
Anexo k. Aparato para congelamento unidirecional. (MIYAWAKY et al., 2004)	168
Anexo l. Alteração da temperatura em processo de congelamento de gel de Agar a várias posições a diferentes distâncias partir da placa de congelamento (MIYAWAKY et al., 2004).	168
Anexo m. Estrutura de gelo formado em gel de gelatina 3% congelado, sendo laminado em secções perpendiculares a direção do fluxo de calor a: (A) 12 mm; (B) 8 mm; (C) 5 mm (MIYAWAKY et al., 2004).	168
Anexo n. Resultado dos ensaios termoacústicos realizados com material magnetocalórico Gd <sub>5</sub> Ge <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> (ALVES; SANCHES, 2009).	169
Anexo o. Detalhe ampliado do recipiente identificado como Sensor 3D com 120 sensores para acompanhamento da temperatura no Sensys_Evo DSC Differential Scanning Calorimetry (SETARAM INSTRUMENTATION c, 2011).	169
Anexo p. Degrau de corrente elétrica aplicada a dispositivo termoelétrico (BUIST, 1995).	170
Anexo q. Voltagem transiente desenvolvida no dispositivo termoelétrico em decorrência da aplicação do degrau de corrente elétrica aplicada e mostrada no Anexo p. (BUIST, 1995).	170

### *Nomenclaturas/ Abreviaturas*

- A - área da seção transversal, [m<sup>2</sup>] ;  
B . campo magnético;  
C<sub>g</sub> – concentração na transição vítrea, [%];  
d.d.p. – diferença de potencial, [V];  
dT/dx - gradiente de temperatura, [K/m];  
E<sub>y</sub> . campo elétrico transversal;  
Ė<sub>elétrica</sub> – potência elétrica, [W];  
h - coeficiente de transferência de calor por convecção, [W/m<sup>2</sup>.°C];  
H – entalpia, [J];  
I – corrente elétrica, [A];  
K – condutância térmica, [W/m<sup>2</sup>.°C];  
k - condutividade térmica, [W/(m.K)];  
L – espessura do material,[m];  
|N| - efeito Nernst;  
|P| - efeito Ettinghausen;  
Q – calor, [J];  
Ė – taxa de transferência de calor, [W];  
R - resistência elétrica do termoelemento, [ohms];  
S – entropia, [J/K];  
T<sub>f</sub> – temperatura do reservatório frio, [K] ou [°C];  
T<sub>g</sub> - temperatura de transição vítrea, [K] ou [°C];  
T<sub>S-L</sub> – temperatura de fusão, [K] ou [°C];  
T<sub>q</sub> – temperatura do reservatório quente, [K] ou [°C];  
w - frações de peso, massa por massa, [kg/kg];  
W – trabalho, [J];  
U – energia interna, [J].
- α - coeficiente Seebeck, [V/K];  
β - coeficiente Thomson, [V/K];  
φ - coeficiente de desempenho [ - ];  
η – rendimento [ - ];  
π - coeficiente Peltier, [W/A];  
ρ = resistividade elétrica, [Ω.m];

# *1 Introdução*

Um módulo termoeétrico ou Peltier caracteriza-se, estruturalmente, como uma placa plana com habilidade para gerar uma superfície mais fria em oposição à outra superfície mais quente, a custos de passagem de corrente, cujo sentido definirá o lado a ser aquecido ou resfriado. A literatura ressalta a especificidade de módulos termoeétricos em possibilitarem transferência de calor com altíssima precisão e controle de temperatura, instigando seu uso, tanto para refrigeração como aquecimento, em aparelhos científicos. O princípio Peltier estabelece que a corrente elétrica aplicada ao módulo termoeétrico é proporcional à taxa de transferência de calor e não à temperatura, colocando em questão a metodologia invariavelmente utilizada de uso da corrente para definição da temperatura.

Sabe-se ainda que processos térmicos, como resfriamentos ou aquecimentos, podem acarretar alterações estruturais no produto. Assim, quando se objetiva, por exemplo, maximizar o desempenho de um processo de congelamento, é imperativo que se correlacione as condições de congelamento com os efeitos estruturais obtidos para uma amostra específica. Isso justifica a viabilidade da aplicação de um sistema termoeétrico, que possibilita alto controle do processo, no estudo de efeitos ocorridos durante congelamentos. Nesse intuito, nos últimos anos cresceu muito a aplicação de placas termoeétricas para avaliações térmicas. Entretanto, não se encontram ainda disponíveis trabalhos sobre projeto, montagem e instrumentação de um protótipo termoeétrico para congelamento unidirecional, ou mesmo estudos que os correlacionem aos efeitos das taxas de transferência de calor com a estrutura dos cristais de gelo formados em alimentos.

O controle da temperatura de placas Peltier é promovido atualmente por técnicas “feedback”, sob o argumento de correlação direta entre a potência inserida (variável manipulada) e a temperatura do módulo (variável controlada), sob o pressuposto de uma função contínua. Entretanto, durante um processo de congelamento verifica-se uma descontinuidade na curva tempo-temperatura no ponto de subcongelamento. Isso acirra a necessidade de avaliação do efeito da inserção da corrente sobre a resposta efetiva da placa termoeétrica durante esse processo. A literatura disponível para sistemas Peltier relata a grande dificuldade em se prever o comportamento exato de módulos termoeétricos em aplicações práticas, uma vez que as propriedades dos pares termoeétricos, formados por semicondutores, serem sensíveis à temperatura e, portanto, muito susceptíveis às mudanças das condições ocorridas no decorrer do processamento. Estando os pares termoeétricos

justapostos e percorridos por corrente elétrica em série e ocorrendo gradiente de temperatura paralelamente (tendo como referência o plano da placa) conjectura-se ainda sobre a diferença de temperaturas para diferentes pontos de leitura na superfície superior e inferior da placa, dentro de um mesmo plano horizontal. Havendo a não uniformidade de temperatura para o mesmo plano horizontal do módulo, seria contradito o senso comum. Assim, é necessário verificar o uso do aparato em congelamentos, por contato direto, com estudos dos efeitos das diferentes taxas sobre a conformação estrutural do produto.

Considerando a escassez de métodos simples e eficazes para determinação de propriedades térmicas complexas e a notória especificidade de funcionamento do aparato termoelétrico fundamentado na taxa de calor transferida, pressupõe-se a potencialidade desse sistema para análises térmicas de materiais (como a transição vítrea). Uma análise dessa conjuntura induziu o desenvolvimento do presente trabalho. Partindo-se do pressuposto de que a placa termoelétrica é adequada ao congelamento de materiais submetidos a diferentes taxas de congelamento, e considerando a relação linear entre a corrente elétrica e a temperatura, um protótipo termoelétrico foi projetado, montado, instrumentado sendo certificado quanto a garantia de monitoramento das variáveis. O procedimento de congelamento para verificação dos efeitos estruturais implicou na definição de uma amostra com características estruturais bem definidas antes e após o congelamento. Buscou-se ainda uma metodologia viável de visualização dos cristais de gelo, elegendo-se um sistema modelo com matriz bem estruturada. Em paralelo, avaliou-se a metodologia de preparo das amostras, tanto para congelamento como para a visualização estrutural. Foram feitos os ensaios de congelamento sob diferentes taxas, monitorando diferentes pontos quanto a temperatura (placa, amostra, banho, ambiente). A instrumentação possibilitou o registro dos termogramas em intervalos de milissegundos, evidenciando a potencialidade de uso do aparato para outros estudos térmicos. A intensidade da energia de ativação, registrada nos termogramas durante processos de congelamento das amostras de gel de gelatina, desencadearam ações para verificação do uso do protótipo para detecção de transformações estruturais de segunda ordem, tais como a transição vítrea. Os estudos para investigação de seu uso como identificador da transição vítrea foram feitos, utilizando diferentes amostras. A determinação de alterações energéticas nas faixas de transição vítrea esperadas para esses materiais confirmaram a aplicabilidade do sistema termoelétrico como analisador térmico direto, sendo um potencial concorrente ao DSC (Differential Scanning Calorimetry).

## 2 *Objetivos*

### **Geral**

Aplicação de módulo termoelétrico para estudos dos efeitos do congelamento e para análises térmicas.

### **Específicos**

1. Projeto, montagem e avaliação de sistema de refrigeração Peltier para congelamento unidirecional de alta precisão;
2. Estabelecimento de sistema modelo alimentício e metodologia adequados aos estudos das estruturas de cristais de gelo;
3. Estudo dos efeitos durante congelamento de sistema modelo alimentício em aparato termoelétrico por imposição de diferentes condições de congelamento;
4. Verificação do uso do protótipo projetado para análises térmicas de materiais.



## 3 Revisão Bibliográfica

### 3.1. Refrigeração Termoelétrica: fundamentos básicos

Os módulos termoelétricos possuem características exclusivas (tamanho reduzido, ausência de partes móveis, alta precisão, tempo de resposta rápido) e ambientalmente seguras (inexistência de fluidos poluentes), constituindo-se em opções promissoras para sistemas de refrigeração. A literatura sobre o assunto é escassa, permanecendo obscura em muitos aspectos. Nesse contexto, apresenta-se uma revisão bibliográfica partindo da primeira forma proposta de conversão de energia térmica em trabalho (máquina térmica), até as modernas máquinas frigoríficas que utilizam a energia elétrica para obtenção do diferencial de temperatura (refrigeração termoelétrica). São mostrados os princípios, características, vantagens e desvantagens dos principais sistemas de refrigeração mecânicos (compressão e absorção) comparativamente à refrigeração termoelétrica. Finalizando, expõem-se pesquisas recentes com módulos termoelétricos, identificando a ampliação e consolidação do uso desse sistema de refrigeração.

#### 3.1.1. Introdução

Desde a construção da primeira máquina térmica por James Watt em 1769, verifica-se um avanço científico admirável, culminando com o desenvolvimento das máquinas termoelétricas bem como sua recente adoção na refrigeração aplicada (Figura 1).

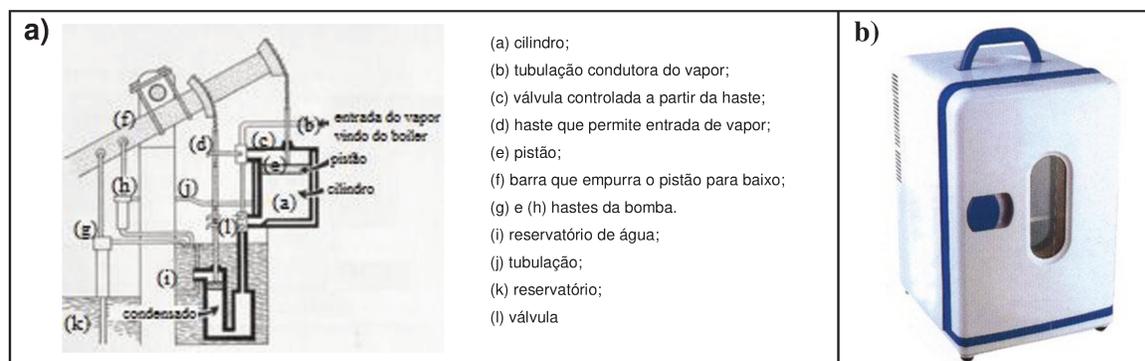


Figura 1. a) Primeira máquina térmica idealizada por James Watt em 1769 (BRAGA, 2003).  
b) Refrigerador termoelétrico portátil.

A partir da primeira máquina térmica, evoluiu-se para as máquinas frigoríficas atingindo-se o desenvolvimento dos atuais sistemas termoelétricos. Para melhor compreensão do assunto, é conveniente comparar os tradicionais sistemas de refrigeração por compressão e por absorção com o termoelétrico.

### 3.1.2. Máquinas térmicas: precursoras dos refrigeradores

Dois corpos a diferentes temperaturas, aqui nomeadas quente ( $T_q$ ) para o de maior temperatura e fria ( $T_f$ ) para o de menor temperatura, quando em contato entram em equilíbrio térmico (Lei Zero da Termodinâmica). Considerando a energia térmica em trânsito, doravante denominada calor, e representada por “Q”, a taxa de transferência de energia na forma de calor é espontânea ocorrendo do corpo com maior temperatura ou com maior conteúdo de energia a ser fornecido ( $\dot{Q}_q$ ) para o de menor temperatura ou de menor energia no sistema ( $\dot{Q}_f$ ), constituindo a Segunda Lei da Termodinâmica. O aproveitamento dessa energia calorífica em trânsito é viabilizado pela sua conversão em trabalho mecânico (W) nas então denominadas Máquinas Térmicas.

As máquinas térmicas são, portanto, dispositivos que operam se houver um diferencial de temperatura ( $\Delta T = T_q - T_f$ ), retirando calor da fonte quente, transformando-o em trabalho e rejeitando o calor restante para a fonte fria, conforme esquematizado na Figura 2a.

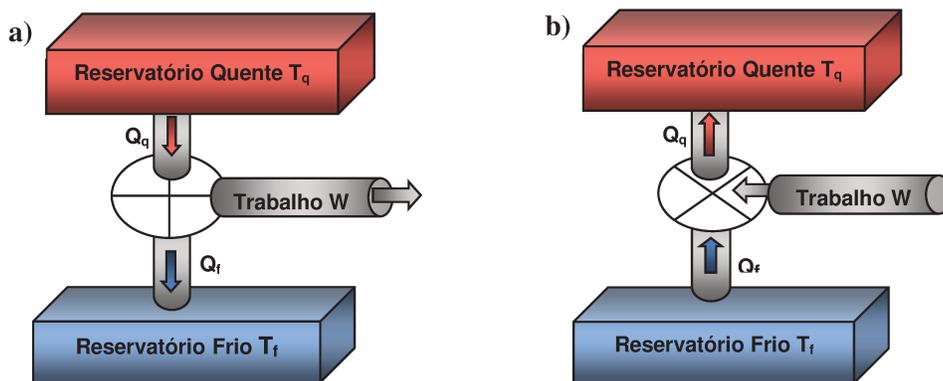


Figura 2. Funcionamento de a) Máquinas Térmicas e b) Refrigerador e Bombas de Calor

Aplicando-se o balanço de energia na máquina térmica ideal:

$$\dot{W} = \dot{Q}_q - \dot{Q}_f \quad [1]$$

A proporção de conversão da energia térmica em trânsito (calor) em trabalho é dada pelo coeficiente de rendimento ( $\eta$ ):

$$\eta = \frac{W}{Q_q} \quad [2]$$

A variação da entropia total ( $\Delta S_{total}$ ) desse sistema é expressa como a diferença entre as variações de entropia da fonte quente ( $\Delta S_q$ ) e fria ( $\Delta S_f$ ):

$$\Delta S_{total} = \Delta S_q - \Delta S_f \quad [3]$$

Para as fontes de calor, as variações de entropia são  $\Delta S_q = \frac{Q_q}{T_q}$  e  $\Delta S_f = \frac{Q_f}{T_f}$ . Assim:

$$\Delta S_{total} = \frac{Q_q}{T_q} - \frac{Q_f}{T_f} \quad [4]$$

Logo, o rendimento das máquinas térmicas dependem idealmente, apenas das temperaturas (quantificadas em escala absoluta) e dos reservatórios de energia:

$$\eta = \frac{T_q}{T_q - T_f} \quad [5]$$

Os refrigeradores, por sua vez, fazem o processo inverso, transferindo o calor ( $Q_f$ ) de um sistema de menor temperatura ( $T_f$ ) para o meio exterior em temperatura mais alta ( $T_q$ ) por meio da utilização do trabalho mecânico ( $W$ ) com rejeição do calor absorvido até então ( $Q_q$ ), conforme Figura 2b. Sendo um processo não espontâneo, depende do fornecimento de energia. A taxa de eficiência energética desse processo é dada pelo coeficiente de desempenho (COP ou  $\phi$ ):

$$\phi = \frac{Q_f}{W} \quad [6]$$

Procedendo com balanços de energia e entropia análogos aos efetuados para a máquina térmica:

$$\phi = \frac{T_f}{T_q - T_f} \quad [7]$$

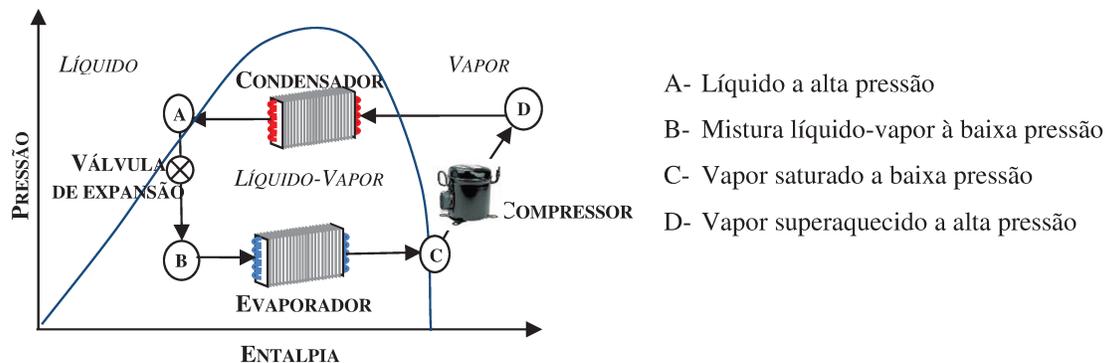
### **3.1.3. Sistema de refrigeração termoeletrico**

A compreensão dos princípios básicos dos sistemas de refrigeração tradicionais (mecânica por compressão) é desejável para melhor compreensão da refrigeração termoeletrica. Após detalhados os princípios e partes integrantes de um refrigerador termoeletrico, serão aqui comparadas as vantagens e desvantagens desses sistemas de resfriamento.

### *3.1.3.1. Refrigeração convencional versus refrigeração termoelétrica*

A refrigeração convencional por compressão mecânica consiste basicamente na remoção de calor do meio a ser refrigerado, utilizando um fluido refrigerante para realização das trocas térmicas. Essa remoção de calor é convenientemente feita com aproveitamento do calor latente no espaço a ser refrigerado (evaporador), uma vez que durante a mudança de fase do fluido refrigerante haverá constância de temperatura. Para continuidade do processo, é necessária a recuperação do fluido refrigerante ao estado de entrada no evaporador. Isso é possível através da eliminação do calor recebido e consequente retorno ao estado original (temperatura, pressão, volume específico e demais propriedades). A íntegra desse processo constitui o ciclo de refrigeração que, por ser essencialmente cíclico realizado a partir de mudanças de estado sofridas pelo fluido refrigerante, pode ser representado em um diagrama de propriedades físicas (pressão por volume, pressão por temperatura, temperatura por entropia, entalpia por entropia, pressão por entalpia).

A maioria dos ciclos frigoríficos utiliza bombas mecânicas na compressão e expansão de gases selecionados de acordo com os princípios termodinâmicos sendo, por isso, denominados ciclos de refrigeração por compressão mecânica. Na Figura 3 é delineado um ciclo frigorífico num diagrama de pressão por entalpia específica, detalhando os equipamentos, particularmente empregados, para refrigeração por compressão mecânica. Observa-se nessa figura que as trocas térmicas devem ser realizadas em estados cujas propriedades possibilitem as desejadas mudanças de fase durante o ganho ou eliminação de calor (evaporação ou condensação, respectivamente). No ciclo idealmente ilustrado, a diminuição da temperatura com conseqüente diminuição da pressão (etapa A para etapa B) é isoentalpicamente proposta com expansão do refrigerante que se vaporiza parcialmente a partir do líquido (saturado ou sub-resfriado). Estando o fluido na temperatura desejada ocorre a troca térmica, para diminuição da temperatura no espaço a ser refrigerado, devido a vaporização completa do refrigerante (etapa B para C) em processo isotérmico com aumento da energia entálpica. O fluido refrigerante deverá ser recuperado e, estando a baixa pressão e em estado de vapor (saturado ou superaquecido), será comprimido (etapa C para D) promovendo as altas temperatura e pressão necessárias à nova troca térmica. Após compressão isoentrópica do vapor superaquecido (etapa D) é realizada a troca do calor liquefazendo-se e, assim, retornando ao estado inicial (etapa A) para continuidade do ciclo.



**Figura 3. Representação esquemática de ciclo de refrigeração por compressão mecânica no diagrama bifásico do refrigerante utilizado.**

De fato os sistemas de refrigeração fundamentam-se na expansão de um fluido durante a mudança de fase líquida para a fase vapor. A diferença maior está quando se considera a refrigeração termoelétrica cujo fluxo de calor é feito a partir do fluxo de elétrons. Na Figura 4 traduz-se uma comparação esquemática das formas de refrigeração por compressão e termoelétrica. O ciclo de compressão de vapor (Figura 4a) é descrito como um ciclo operado a trabalho pela elevação da pressão do refrigerante conseguida por um compressor que requer trabalho. Comparando a refrigeração termoelétrica (Figura 4b) com os sistemas convencionais: no sistema termoelétrico um material semicondutor dopado de carga cumpre o papel do refrigerante líquido, o condensador é representado por um dissipador de calor e o compressor é substituído por uma fonte de potência contínua. Dessa maneira, a aplicação de uma potência contínua ao módulo termoelétrico faz com que os elétrons se movam através do material semicondutor. O calor é absorvido, promovendo o lado frio, e dissipando o calor resultante no lado quente (esse lado devidamente anexado a um dissipador de calor).

A refrigeração Peltier é, na sequência, mostrada, a partir do desenvolvimento histórico, seguindo os princípios de funcionamento, especificação dos componentes, características principais e comportamentos específicos, enfatizando o melhor material termoelétrico comercialmente disponível na atualidade. Finalmente, devem ser conhecidas as considerações para projeto, dimensionamento e montagem dos refrigeradores termoelétricos.

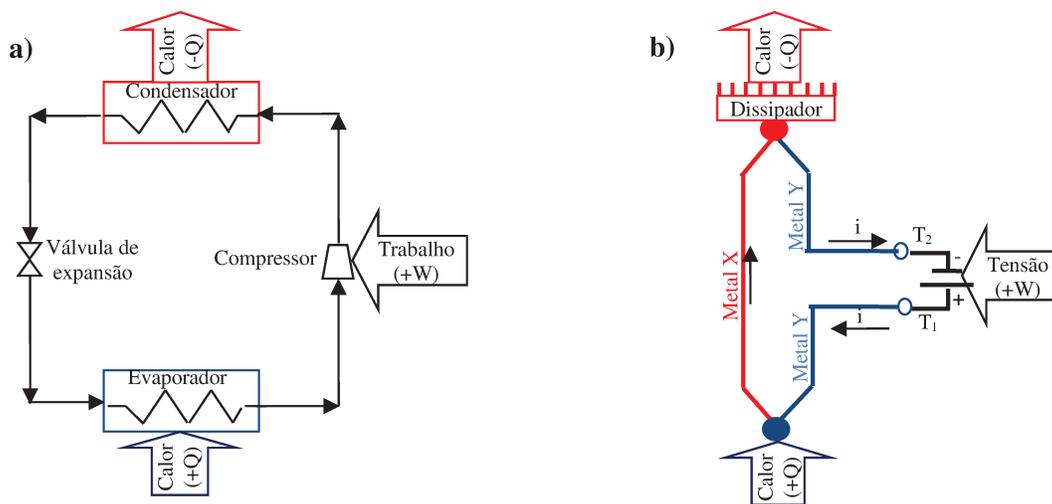


Figura 4. Refrigeração: a) por Compressão; b) Termoelétrica.

### 3.1.3.2. Desenvolvimento histórico da termoeletricidade na refrigeração

Os princípios físicos sobre os quais os modernos módulos termoelétricos fundamentam-se são do início de 1800, embora os módulos termoelétricos comerciais só estivessem disponíveis em meados de 1960.

Em 1821, o cientista alemão Thomas Seebeck descobriu que uma corrente elétrica fluiria continuamente em um circuito fechado feito de dois metais diferentes fazendo que as junções dos metais fossem mantidas a duas diferentes temperaturas. Embora Seebeck tivesse acreditado que o calor fluindo produzisse o mesmo efeito que o fluxo da corrente elétrica, em 1834, o francês Jean Peltier encontrou um fenômeno oposto com a energia térmica, que podia ser observada em uma junção de metais diferentes e descarregada em outra junção desses metais quando uma corrente elétrica fluía dentro do circuito fechado. Em 1838 Heinrich Lenz, utilizando uma liga de bismuto e antimônio, explicou o efeito Peltier, concluindo que, dependendo da direção em que a corrente fluía, o calor era absorvido ou gerado na junção entre os dois condutores.

Com as grandes descobertas das leis da indução eletromagnética, ficou suspenso o interesse na termoeletricidade, sendo retomado só em 1850 com o desenvolvimento da termodinâmica para interesses focados em formas de conversão de energia. Em 1851, William Thomson estabeleceu a relação entre os coeficientes Seebeck e Peltier e predisse a existência do terceiro efeito termoelétrico, o efeito Thomson. Esse efeito relacionou o

aquecimento e resfriamento em um condutor homogêneo simples quando uma corrente fluía por eles em presença de um gradiente de temperatura.

A primeira tentativa de utilização do fenômeno termoelétrico foi considerada pelo físico inglês John William Strutt (Lord Rayleigh), em 1855, para geração de eletricidade. Em 1909 e 1911, Edmund Altenkirch apresentou uma teoria satisfatória sobre geração e refrigeração termoelétrica e mostrou que bons materiais termoelétricos devem possuir um grande coeficiente Seebeck com baixa condutividade térmica para manter o calor na junção e baixa resistência elétrica para minimizar o aquecimento Joule.

Em meados de 1930, houve a síntese dos semicondutores com coeficientes Seebeck em excesso, renovando o interesse na termoeletricidade. Ioffe em 1949, ainda Goldsmid e Douglas em 1954, demonstraram que o resfriamento a partir de temperatura ambiente para temperaturas abaixo de 0°C era possível, tornando crescente o interesse na pesquisa e desenvolvimento de materiais termoelétricos.

Nos anos 50, a expectativa de que a evolução dos materiais termoelétricos tornasse supérfluas as outras formas de refrigeração foi abandonada devido à demora no progresso quanto à viabilidade tecnológica desse sistema. Mesmo com baixos coeficientes de desempenho, os refrigeradores termoelétricos continuaram sendo a solução para problemas específicos, como carga térmica variável, necessidade de alta precisão, controle de temperatura e condições adversas de posicionamento do equipamento, com relação aos outros sistemas.

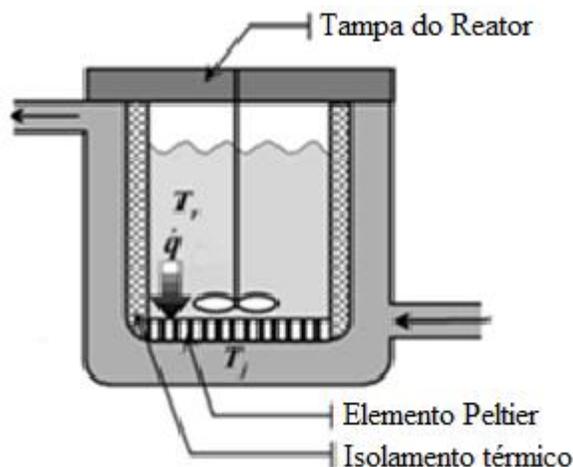
Em 1963, o Dr. Anthony G. E. Pearse já registrava a utilização de sistema termoelétrico para congelamento de tecidos fisiológicos, por contato direto e a vácuo, concluindo que o aparato era rápido, automático e eficaz (PEARSE, 1963). Entretanto, a aplicação não faz inferência sobre cuidados quanto à temperatura ou fluxo local na placa, muito menos quanto a uniformidade ou tempo do processo.

A partir da década de 60, as aplicações passaram a ser em larga escala para sistemas com exigências peculiares como sistemas de tamanho reduzido (micro componentes eletrônicos) com necessidade de temperaturas inferiores a ambiental, ou para condicionamento de ar em ambientes submarinos (BERGLES, 2003).

No final de 1980, com a preocupação ambiental devido à emissão dos poluentes fluidos refrigerantes utilizados dos sistemas de refrigeração mecânica da época, os sistemas por refrigeração Peltier passaram a ser apontados como alternativa promissora. As

pesquisas culminaram com o surgimento de termo elementos, cujos coeficientes de desempenho tornaram-se similares aos desempenhos de sistemas de refrigeração por absorção.

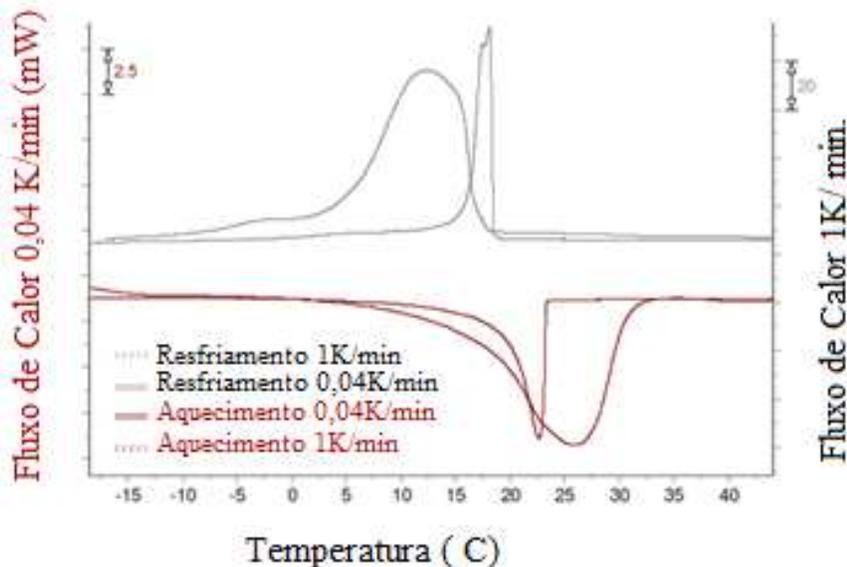
Zogg et al. (2004) apresentaram um calorímetro de reação por fluxo de calor, utilizando elemento Peltier, conforme Figura 5. A temperatura do conteúdo do reator ( $T_r$ ) foi controlada pela variação da temperatura do líquido refrigerante ( $T_j$ ), o que foi feito pela variação da potência dos elementos Peltier. O fluxo de calor ( $\dot{q}$ ) que parte do conteúdo do reator através da parede para o líquido refrigerado foi determinado medindo-se a diferença de temperatura entre o conteúdo do reator e o líquido refrigerante. O experimento enfatizou que os distúrbios relativos ao método de avaliação influenciam significativamente as entalpias de reação calculadas.



**Figura 5. Calorímetro de reação por princípio Peltier (ZOGG, et al., 2004).**

Em termos de análises térmicas, a Calorimetria Diferencial de Varredura ou DSC (DSC = *Differential Scanning Calorimetry*) é a técnica industrial e cientificamente mais empregada. O DSC funciona aumentando (ou diminuindo) simultaneamente a temperatura de dois recipientes: um vazio e outro com a amostra. De fato, embora ambos os recipientes sejam submetidos à mesma taxa de temperatura (usualmente  $10^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ ), o calor, ou mais especificamente a taxa de aquecimento ou resfriamento (energia/tempo), que cada recipiente irá sofrer, será diferente: devido à proporcionalidade direta entre o calor e a massa, o recipiente com a amostra exigirá mais calor para atingir a mesma temperatura que o recipiente vazio. O aparelho mede, portanto, quanto de calor deve ser acrescido ao (ou

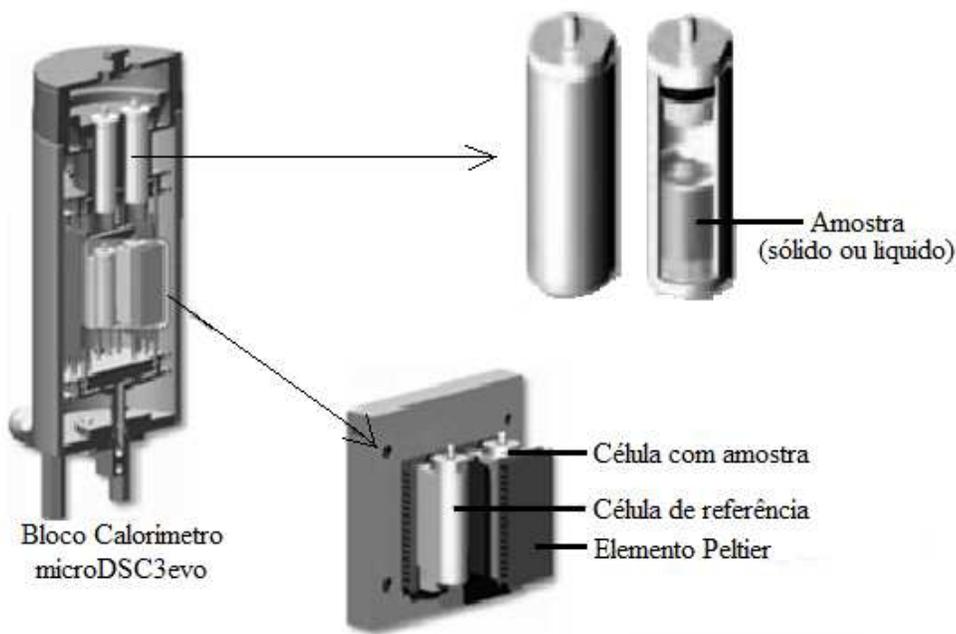
removido do) recipiente com a amostra comparativamente ao recipiente vazio. Traçando-se um gráfico da temperatura imposta aos recipientes (eixo x) pela diferença entre os fluxos de calor dos dois recipientes (eixo y), obtém-se o calor excedente absorvido pela amostra, em relação ao recipiente vazio, com a temperatura. A análise é comparativa e dependerá das condições específicas de realização do ensaio. Um exemplo de diagrama de fluxo de calor por tempo gerado por um DSC é mostrado na Figura 6.



**Figura 6. Fluxo de Calor de um material de mudança de fase (PCM = Phase Change Material) em testes de derretimento e congelamento com DSC a taxas de aquecimento de 0,04 K/min e 1 K/min (SETARAM INSTRUMENTATION a, 2011).**

Ainda em relação à calorimetria com utilização da placa termoelétrica, encontra-se comercialmente disponível um microcalorímetro (Figura 7). Esse dispositivo pode operar entre  $-20^{\circ}\text{C}$  e  $120^{\circ}\text{C}$ , podendo ser utilizado para aquecimento ou refrigeração. Seguindo ainda o princípio de funcionamento apresentado do DSC, ocorre o controle da variação da temperatura com o tempo (de 0,001 a  $1,2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) sendo as mudanças térmicas da amostra comparadas com o recipiente vazio de referência.

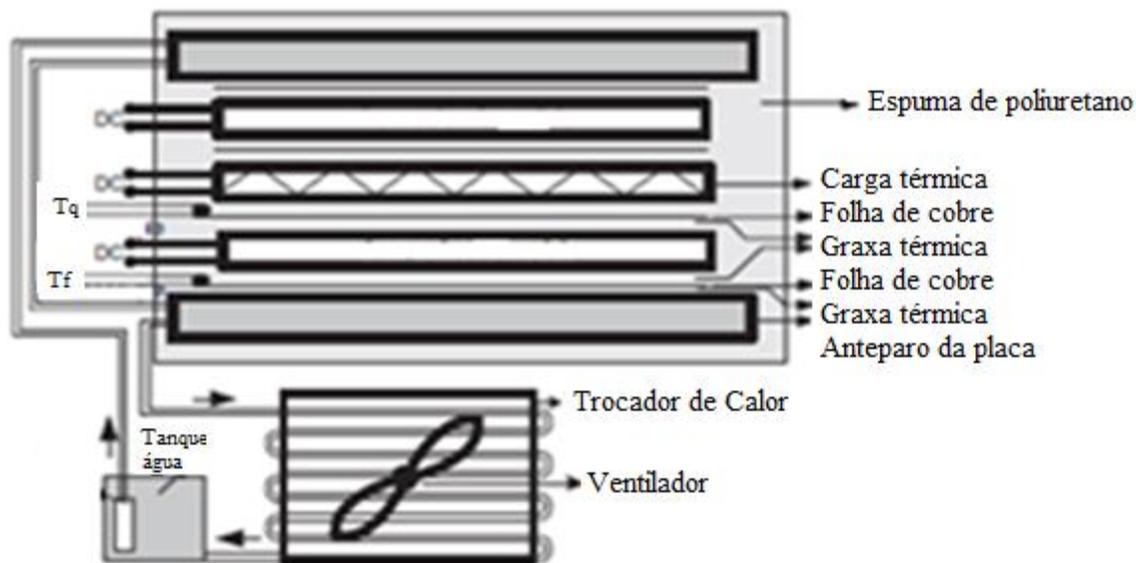
Demirel et al. (2007) propuseram cientificamente o congelamento de cérebros de ratos em protótipo termoelétrico microcontrolado (Figura 8). Nesse sistema, mediu-se a temperatura do lado quente, voltagem de operação, corrente e voltagem térmica do módulo, a fim de avaliar os parâmetros do módulo, incluindo o desempenho, frente à variação da carga térmica.



**Figura 7.  $\mu$ DSC3 evo: microcalorímetro de reação por princípio Peltier. (SENTRAMB, 2011).**

Observando-se a Figura 8, constata-se que nessa aplicação foram utilizadas duas placas termoelétricas intercaladas a amostra. Sobre as placas haviam folhas de cobre aderidas por pasta térmica. As folhas de cobre estavam em contato direto com a amostra e nelas foram posicionados os termopares para leitura das temperaturas. Segundo os autores, essa disposição garantiu tanto o congelamento rápido como a distribuição mais uniforme da temperatura. A disposição física e instrumentação do protótipo proporcionaram resultados condizentes aos propostos pelo fabricante do módulo, reforçando ainda a aplicabilidade científica do módulo.

Alguns estudos investigaram o comportamento dos estados de equilíbrio e não equilíbrio dos dispositivos termoelétricos (HEIKES; URE, 1961; AMENQUAL et al., 1992; VELÁZQUEZ-CAMPOY et al., 1999; GARRIDO, 2002), inferindo todos a respeito do limite prático para determinação quantitativa do fenômeno termoelétrico.



**Figura 8. Sistema de congelamento termoelétrico microcontrolado (DEMIREL et al., 2007).**

De fato a variação da energia interna ( $\Delta U$ ) não pode ser representada por uma função universal de temperatura, uma vez que a distribuição de temperatura dentro dos braços dos termopares é específica para cada medida. A conclusão teórica contradiz o fato, então estabelecido e adotado, que a f.e.m. do termopar depende apenas das temperaturas  $T_1$  e  $T_2$ , na Lei de Magnus (DOMINICALI, 1954; GROOT; MAZUR, 1969). A aplicação dos termopares como uma ferramenta para medidas precisas de temperatura, fundamenta-se na idéia que a f.e.m. é resultado da diferença de temperatura, não da integração ao longo dos braços dos termopares. De qualquer maneira, a teoria do não equilíbrio falhou por derivar a f.e.m. de um termopar como uma função da temperatura e novos modelos do equilíbrio termodinâmico têm sido propostos (DREBUSHCHAK, 2007; DREBUSHCHAK, 2008). Por analogia, é razoável conjecturar que a temperatura não seja função exclusiva da f.e.m. aplicada a um termoelemento, o que coloca em dúvida a validade da correção da temperatura da placa como função da corrente elétrica imposta.

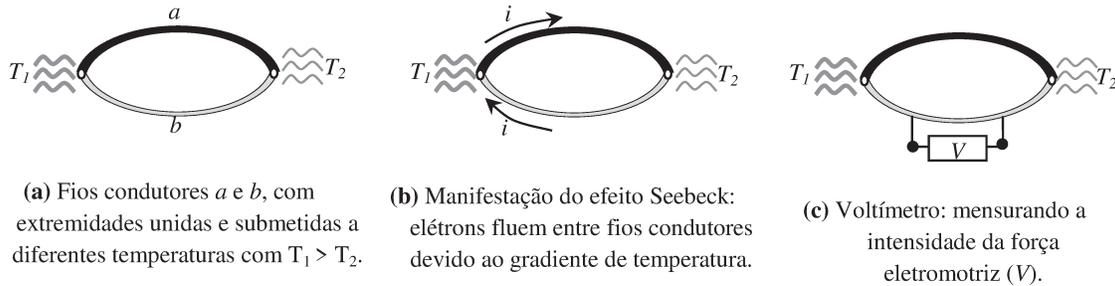
Nos dias de hoje, os sistemas de refrigeração termoelétrica estão em aplicações que exijam equipamentos compactos, ou alta precisão no controle da temperatura, ou grande variação de carga térmica, como aplicações militares, aeroespaciais, médicas e científicas. Comercialmente, a refrigeração termoelétrica é utilizada em larga escala nos refrigeradores portáteis (TEC-MICROSYSTEMS, 2008) e nas sofisticadas adegas de vinho (SRAZZA; RIBERIL, 2004).

### 3.1.3.3. Efeitos termoelétricos e termomagnéticos

A aplicação dos modernos módulos termoelétricos está fundamentada no conhecimento dos efeitos termoelétricos Seebeck, Peltier e Thomson, nas relações entre estes efeitos (Relações de Kelvin) e nos efeitos termomagnéticos de Nernst e Ettinghausen, convenientemente descritos e reportados a seguir (ROWE, 1995; ROWE, 2006).

#### i. EFEITO SEEBECK

Considere dois fios condutores (*a* e *b*), unidos pelas extremidades. As extremidades são então submetidas a diferentes temperaturas, com  $T_1 > T_2$ , conforme Figura 9a. Nessas condições, uma movimentação de elétrons se forma como corrente “*i*” (Figura 9b). Tal manifestação recebe o nome de Efeito Seebeck em homenagem ao seu descobridor.



**Figura 9. Efeito Seebeck: princípio de funcionamento dos termopares.**

Com introdução de um voltímetro (Figura 9c) identifica-se que a diferença de potencial ou força eletromotriz (*V*) estabelecida é proporcional a diferença de temperatura ( $T_1 - T_2$ ), sendo tal correlação de proporcionalidade estabelecida pelo Coeficiente de Seebeck ( $\alpha$ ):

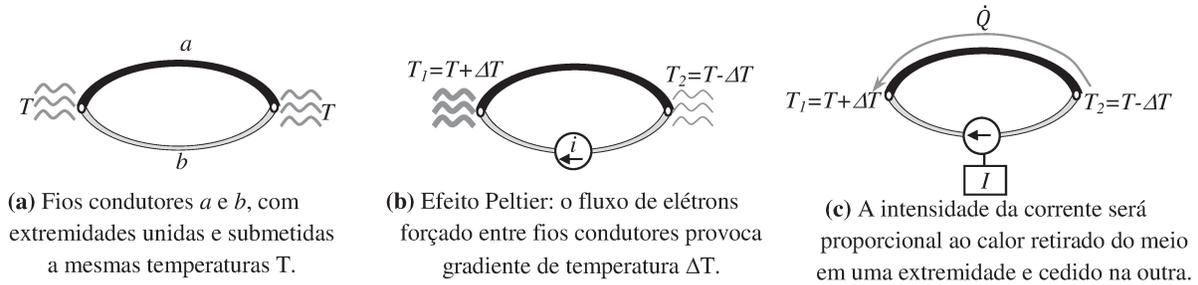
$$V = \alpha \cdot (T_1 - T_2) \quad [8]$$

O Coeficiente de Seebeck terá valor positivo se a corrente fluir no sentido horário e sua unidade usual, devido à intensidade do efeito, for micro Volt por Kelvin ( $\mu V / K$ ).

Trata-se de um fenômeno de conversão da energia térmica em energia elétrica. Esse princípio é base do funcionamento dos termopares uma vez que, para pequenos gradientes térmicos, a relação entre a temperatura e a f.e.m. é aproximadamente linear.

## ii. EFEITO PELTIER

Ainda com os mesmos fios condutores (*a* e *b*) conectados nas extremidades, mas agora com as junções submetidas à mesma temperatura “*T*” (Figura 10a). Considerando agora a inserção de uma fonte promotora de um fluxo de corrente elétrica no sentido horário do circuito (Figura 10b), constata-se fenômeno inverso ao anterior, ou seja, estabelece-se uma diferença de temperatura  $\Delta T$ , devido ao fluxo forçado de elétrons. Esse fenômeno, identificado pela primeira vez por J.C. Peltier, constitui o Efeito Peltier.



**Figura 10. Efeito Peltier: princípio de funcionamento dos refrigeradores termoelétricos.**

O valor “*I*” da corrente imposta (Figura 10c) é proporcional a taxa de calor ( $\dot{Q}$ ) que será cedida na extremidade de maior temperatura ( $T_1=T+\Delta T$ ), e retirada na extremidade de menor temperatura ( $T_2=T-\Delta T$ ). A constante que define esta proporcionalidade é o Coeficiente Peltier ( $\pi$ ):

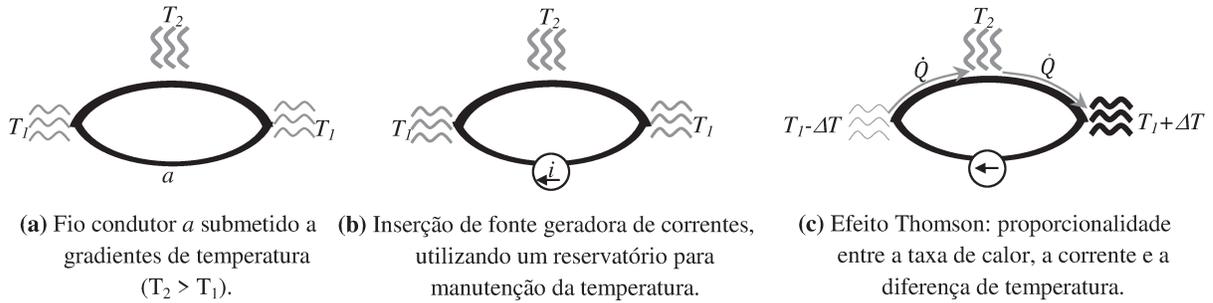
$$I = \pi \cdot \dot{Q} \quad [9]$$

O Coeficiente Peltier é positivo para corrente fluindo no sentido horário, com unidade frequente em Watt por Amper (W/ A).

Assim, observa-se a conversão da energia elétrica em energia térmica favoravelmente utilizada na refrigeração termoelétrica.

## iii. EFEITO THOMPSON

Considerando um simples fio condutor (*a*) submetido a gradiente de temperaturas entre  $T_1$  e  $T_2$  (Figura 11a). Inserindo-se uma fonte promotora de um fluxo de corrente (Figura 11b), tem-se o experimento conduzido por W. Thomson que estabeleceu a relação entre a taxa de calor gerada no circuito, a corrente e a diferença de temperatura gerada (Efeito Thomson).



**Figura 11. Efeito Thomson: correlacionando a taxa calor, o gradiente de temperatura e a intensidade da corrente aplicada.**

Verifica-se que a taxa de calor ( $\dot{Q}$ ) no circuito proposto é diretamente proporcional ao produto entre a corrente imposta ( $I$ ) e a diferença de temperatura ( $\Delta T$ ) provocada, conforme Figura 11c, sendo a constante de proporcionalidade o Coeficiente Thomson ( $\beta$ ):

$$\dot{Q} = \beta \cdot I \cdot \Delta T \quad [10]$$

O efeito Thomson é uma manifestação da direção do fluxo de elétrons em relação ao gradiente de temperatura dentro do condutor. Se o fluxo de elétrons é forçado na direção do gradiente térmico ocorre liberação de calor; com o fluxo de elétrons para a direção do aumento da temperatura o calor é absorvido. O Coeficiente Thomson tem a mesma unidade do Coeficiente Seebeck (V/K), sendo tido como efeito sem importância primária que pode ser desprezado para detalhes de cálculos (ROWE, 2006).

#### iv. RELAÇÕES DE KELVIN

Os três coeficientes termoelétricos definidos estão expressos nas chamadas Relações de Kelvin:

$$\alpha_{xy} = \frac{\pi_{ab}}{T} \quad [11]$$

$$\frac{d\alpha_{ab}}{dT} = \frac{\beta_a - \beta_b}{T} \quad [12]$$

Tais equações são derivadas utilizando a termodinâmica irreversível. A validade dessas relações tem sido demonstrada para muitos materiais termoelétricos assumindo-se serem válidas para todos os materiais usados em aplicações termoelétricas.

#### v. EFEITOS DE NERST E ETTINGHAUSEN

Estudos sobre os efeitos termoelétricos relatam que o coeficiente termoelétrico depende de um campo magnético designado “B”. O coeficiente termomagnético correspondente ao Efeito Seebeck é conhecido como Efeito Nernst e o correlativo ao Efeito Peltier é o Efeito Ettinghausen. Segundo o enunciado pelo Efeito Nernst, na presença de um campo magnético ( $B_z$ ) um gradiente de temperatura longitudinal ( $dT/dx$ ) produz um campo elétrico transversal. Pelo Efeito Ettinghausen, em presença do mesmo campo magnético ( $B_z$ ) uma corrente elétrica longitudinal produz um gradiente de temperatura transversal ( $dT/dy$ ). Definindo-se:

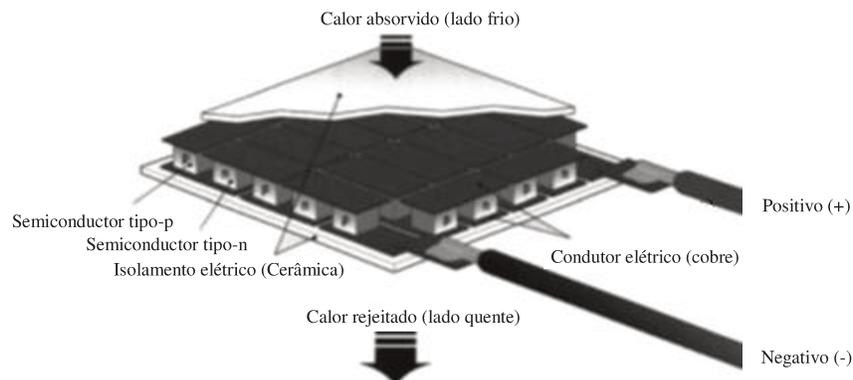
$$|N| = \frac{E_y}{B_z} \bigg/ \frac{dT}{dx} \quad [13]$$

e

$$|P| = \frac{I}{I_x B_z} \bigg/ \frac{dT}{dy} \quad [14]$$

#### 3.1.3.4. Constituição e funcionamento dos módulos termoelétricos

Uma pastilha termoelétrica, ou Peltier, consiste de um número alternativo de ligas formando os termoelementos carregados com excesso de elétrons (tipo-n) ou falta de elétrons (tipo-p). Assim, um par termoelétrico consiste de dois elementos semicondutores com alta densidade de cargas de maneira a existir elétrons em deficiência (tipo-p) ou excesso (tipo-n). Os pares são conectados com metais e encerrados entre dois substratos cerâmicos. Na Figura 12 apresenta-se a montagem de pares termoelétricos entre as placas de cerâmica.



**Figura 12. Corte de uma placa termoelétrica para refrigeração. (UEMURA, 1995)**

O princípio de funcionamento de um módulo termoelétrico pode ser analogamente comparado ao de um termopar padrão usado para medida de temperatura. Os termopares deste tipo são feitos pela conexão de dois fios de metais diferentes (geralmente cobre/constantan) de maneira que duas junções sejam formadas. Uma junção é mantida a uma temperatura de referência, enquanto a outra é colocada no objeto a ser medido. O sistema é usado quando o circuito está aberto em algum ponto e a voltagem gerada é medida. Revertendo isto, considera-se um par de junções fixas, onde energia elétrica é aplicada acarretando que uma junção torne-se fria e outra quente. O calor absorvido na junção fria é enviado para a junção quente em uma taxa proporcional a corrente que passa através do circuito e o número de pares. Os pares em um módulo são conectados eletricamente em série e termicamente em paralelo. Normalmente um módulo é o menor componente comercial disponível. Os módulos estão disponíveis em uma grande variedade de tamanhos, formas, correntes de operação, voltagem de operação e faixas de capacidades térmicas. O objetivo é encontrar um grande número de pares operando a baixas correntes a fim de selecionar o necessário sem excesso de corrente.

A cerâmica deve ser um bom isolante dielétrico, ter resistência mecânica, ter expansão térmica compatível com os conectores de cobre entre as peças do material termoelétrico e ter uma boa condutividade térmica. A compactação desses materiais é tal que sua área seja 40% da área da placa cerâmica. A cerâmica mais usada é alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) com condutividade térmica por volta de  $25 \text{ W}/(\text{m K})$ .

O limite de tamanho das pastilhas é devido às diferenças de calor: o lado frio contrai enquanto o lado quente expande, causando estresse nos elementos e nos pontos da solda. Assim, quanto maior a pastilha maior a tensão nos elementos do seu perímetro. O limite prático de comprimento e largura de um módulo é de 60 milímetros.

O fluxo de calor (calor ativamente bombeado através do módulo termoelétrico) é proporcional à grandeza de corrente elétrica aplicada. Variando a corrente de entrada a partir de zero até um máximo é possível ajustar e controlar o fluxo de calor e a temperatura.

As pastilhas termoelétricas são caracterizadas por quatro parâmetros:

- $I'$  - Medida em ampéres [A] é a corrente que produz a máxima diferença de temperatura entre as junções, ou seja, quando a potência de resfriamento é zero ( $Q_{\text{frio}} = 0$ , logo, não há carga térmica no lado frio). Não é o máximo valor de corrente, mas sim o valor de corrente correspondente para dar  $\Delta T_{\text{máx}}$ ;

- $\Delta T_{\text{máx}}$  - Diferença de temperatura máxima na junção, em Kelvin [K], através do módulo em uma corrente sem carga térmica ( $I^*$ ). Para um módulo comercial típico de simples estágio  $\Delta T_{\text{máx}}$  varia entre 67 a 70 K com a junção quente à 300K (27°C);
- $Q_{\text{frio\_máx}}$  - Potência, em Watts [W], de resfriamento correspondente a uma diferença de temperatura através do módulo de  $\Delta T=0$ ;
- $V_{\text{máx}}$  - a tensão do circuito elétrico, em Volts [V], para corrente sem carga térmica ( $Q_{\text{frio}}=0$ ).

Como todas as propriedades físicas do material termoelétrico dependem da temperatura, o desempenho do módulo varia e aumenta com a elevação da temperatura dentro de uma faixa de operação para junção quente de 123 K (-150°C) a 353 K (+80°C).

As propriedades desejáveis aos materiais termoelétricos foram incorporadas na chamada Figura de Mérito Z, que fornece a caracterização do módulo termoelétrico dada por:

$$Z = \frac{\alpha^2}{\rho \cdot k} \quad [15]$$

onde:

$\alpha$  = coeficiente Seebeck [V/K];

$\rho$  = resistividade elétrica [ $\Omega \cdot m$ ];

$k$  = condutividade térmica [W/(m.K)].

A unidade de Z é [1/K]. Em uma dada temperatura absoluta T, como Z varia com a temperatura (T), a Figura de Mérito adimensional útil é ZT. A Figura de Mérito determina tanto a máxima depressão de temperatura como o máximo coeficiente de desempenho de um refrigerador termoelétrico. Consequentemente são desejados os materiais que possuam grandes valores de Z sob a faixa de temperatura operacional desejada.

Na Figura 13 apresentam-se as curvas típicas de desempenho de diferentes materiais termoelétricos (Figura de Mérito Z). A caracterização de materiais termoelétricos com alta precisão é muito difícil sendo a condutividade térmica o parâmetro mais difícil de ser avaliado.

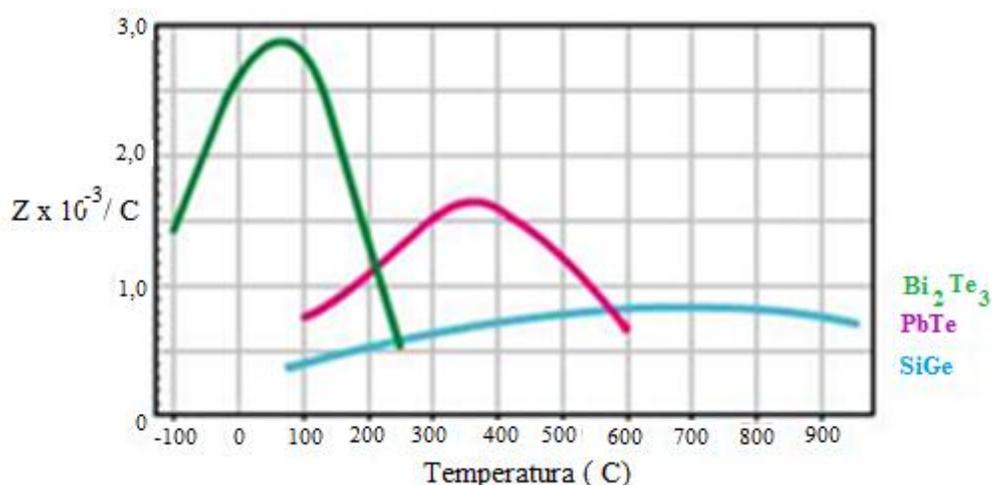


Figura 13. Figura de Mérito “Z” típica de materiais termoelétricos (FERROTEC, 2011).

O telureto de bismuto ( $Bi_2Te_3$ ) e suas ligas têm a mais alta Figura de Mérito, sendo extensivamente empregados na refrigeração. A temperatura máxima de operação do  $Bi_2Te_3$  encontra-se em torno de  $177^\circ C$  e ainda:  $\alpha = \pm 200 \mu V/K$ ;  $\rho = 10 \mu\Omega.m$ ;  $\kappa = 1,5 W/(m.K)$ ;  $Z = 2,67.10^{-3} K^{-1}$ .

Um módulo termoelétrico típico pode proporcionar diferenças de temperaturas de algumas dezenas de graus. Na Figura 14 mostra-se a máxima diferença de temperatura obtida em função do Coeficiente de Mérito (Z), dando destaque para o melhor valor conseguido atualmente com um módulo.

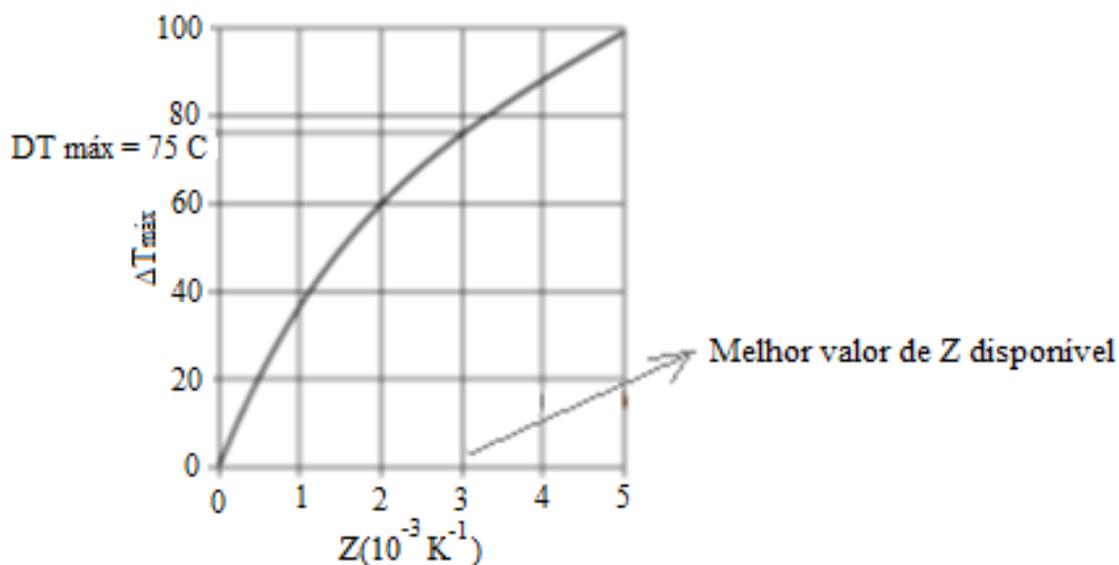


Figura 14. Diferença máxima teórica de temperatura de um módulo termoelétrico plotada pelo Z para temperatura do lado quente de  $25^\circ C$  (ROWE, 2006).

### 3.1.3.5. Quantificação do fenômeno termoelétrico

As relações quantitativas atualmente adotadas para o efeito Seebeck foram derivadas para a física quântica por Sommerfeld e Frank (1931). A teoria para o efeito Peltier não foi desenvolvida da mesma maneira, mas a relação entre o coeficiente Seebeck ( $\alpha$ ) e o coeficiente Peltier ( $\pi$ ) foi derivada de considerações termodinâmicas por Thomson (HEIKES; URE, 1961).

$$\pi = \alpha \cdot T \quad [16]$$

A teoria da termoeletricidade atual está fundamentada na aproximação do não equilíbrio, considerando que a força eletromotriz (f.e.m.) de um termopar é resultado do gradiente da concentração de elétrons num metal com o gradiente de temperatura (SOMERFELD et al., 1931; CALLEN; MURRAY, 1952; DOMINICALI, 1954; GROOT; MAZUR, 1969). De acordo com essa teoria, a f.e.m. ( $\Delta U$ ) de um termopar é a diferença na integral para os coeficientes Seebeck absolutos dos dois metais constituintes (A e B), isto é:

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} (\alpha_A - \alpha_B) dT \quad [17]$$

onde:  $T_1$  e  $T_2$  são as temperaturas das junções.

### 3.1.3.6. Funcionamento e desempenho do sistema de refrigeração termoelétrica

Pela metodologia clássica (IOFFE, 1960), na Equação 18, de balanço térmico para o módulo termoelétrico, mostra-se que o calor absorvido pelo lado frio é:

$$\dot{Q}_f = \alpha \cdot I \cdot T_f - 0,5 \cdot I^2 \cdot R - K \cdot (T_q - T_f) \quad [18]$$

Onde:

$\dot{Q}_f$  - taxa de calor bombeado no lado frio [W];

$\alpha$  - coeficiente total Seebeck do termoelemento [V/K];

I - corrente aplicada ao módulo [A];

R - resistência do termoelemento [ $\Omega$ ];

K - condutância térmica do termoelemento [W/ $^{\circ}$ C];

$T_f$  - temperatura do lado frio [K];

$T_q$  - temperatura do lado quente [K];

$\dot{Q}_{Total}$  - carga térmica externa total, incluindo perdas térmicas [W]

A potência consumida pelo módulo é expressa como:

$$\dot{E}_{elétrica} = I^2 \cdot R + \alpha \cdot (T_q - T_f) \cdot I \quad [19]$$

Conforme visto, uma das características térmicas do módulo termoeétrico é o coeficiente de desempenho ( $\phi$ ). Considerando o uso do módulo termoeétrico como máquina de refrigeração o desempenho é medido, sendo que o trabalho necessário ao funcionamento do sistema, no tempo, é a potência fornecida pela fonte, obtendo-se:

$$\phi = \frac{Q_f}{\dot{E}_{elétrica}} \quad [20]$$

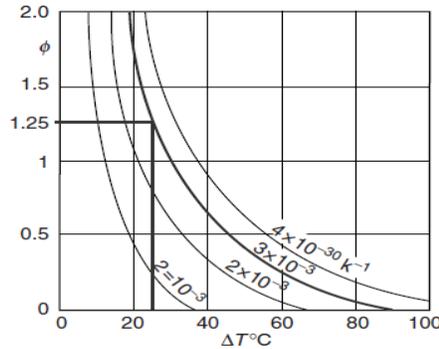
Estas equações estabelecem o desempenho de um sistema de refrigeração construído por módulos. Mas variações em  $\alpha$ ,  $R$  e  $Z$  dos pares semicondutores dependem da temperatura e também das dimensões físicas das pastilhas semicondutoras (HUANG et al., 2000; IOFFE 1960; UEMURA, 1995). Além disso, os fatores tecnológicos e estruturais não são considerados nessas equações. Portanto, o método clássico produzirá resultados precisos apenas se cada termoelemento for equipado com um único par de termopares e que se ajuste  $T_q$  e  $T_f$ . Considerando grande número de termoelementos, em um módulo termoeétrico típico, a prática e o custo desse método clássico de verificação tornam-se impraticáveis. Também é extremamente complicado calcular a carga térmica sobre o módulo, usando as equações propostas, uma vez que em muitos casos é impossível medir a temperatura do lado frio e a condutividade térmica de um módulo operacional estando o sistema instalado em um refrigerador ou alguma aplicação específica. Assim, é imperativo o desenvolvimento de um novo método de investigação das propriedades térmicas de um módulo de trabalho, tanto do ponto de vista de aplicações práticas como de estudos teóricos. Alterando as equações podemos obter expressões onde apenas os valores da corrente aplicada e a voltagem térmica gerada sejam necessários para calcular os demais parâmetros de um módulo operante. Já a corrente e a voltagem térmica de um módulo podem ser medidas com muita precisão e facilidade (DEMIREL et al., 2007).

Como visto, a carga térmica é zero em um módulo termoeétrico sem condições de estado estacionário. Nesses casos a diferença de temperatura será  $\Delta T_{máx}$  e a temperatura no lado frio será mínima ( $T_{f\_min}$ ). Com isso, as propriedades térmicas de um módulo podem ser obtidas empregando esses macroparâmetros.

Na Figura 15, vê-se o coeficiente de desempenho máximo ( $\phi_{máx}$ ) de um sistema de refrigeração termoeétrico que dependerá do coeficiente de mérito ( $Z$ ) e das temperaturas

do lado quente ( $T_q$ ), do lado frio ( $T_f$ ) e da média dessas temperaturas ( $T_{média}$ ) sendo escrito como:

$$\phi_{máx} = \frac{T_f}{T_q - T_f} \cdot \frac{[\sqrt{(1+Z \cdot T_{média})} - \frac{T_q}{T_f}]}{[\sqrt{(1+Z \cdot T_{média})} + 1]} \quad [21]$$



**Figura 15.  $\phi$  teórico de um módulo termoelétrico pela diferença de temperatura para diferentes valores de  $Z$ , temperatura média (ROWE, 2006).**

Para o melhor material disponível atualmente, com  $\frac{T_q}{T_f} \cong 1$ , tem-se:

$$\sqrt{(1 + Z \cdot T_m)} = 1,4 \quad [22]$$

Para a maioria das aplicações de refrigeração, o dispositivo termoelétrico tem aproximadamente 17% do coeficiente de desempenho termodinamicamente ideal (ROWE, 2006). Mas este coeficiente de desempenho pode ser mantido até mesmo com potências de resfriamentos tão baixas como na ordem de mili watts, ao contrário dos refrigeradores mecânicos.

Supondo um refrigerador termoelétrico operado em condições de potência de resfriamento máximo menor que o coeficiente de desempenho máximo, o coeficiente de desempenho será dado por:

$$\phi_q = \frac{[Z \cdot \frac{T_f^2}{2} - (T_q - T_f)]}{Z \cdot T_f \cdot T_q} \quad [23]$$

Considerando um caso particular com  $Z = 3 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ,  $T_f = 250 \text{ K}$  ( $-23^\circ\text{C}$ ) e  $T_q = 300 \text{ K}$  ( $27^\circ\text{C}$ ), tem-se que a potência de resfriamento máxima é 1,7 vezes a potência de resfriamento máxima para um coeficiente de desempenho ótimo. Das Equações 15 e 16 tem-se que os coeficientes de desempenho são  $\phi_{máx} = 0,32$  e  $\phi_q = 0,19$ , ou seja, o aumento da potência de resfriamento é alcançado às custas da redução de 60% do máximo valor do desempenho.

### 3.1.3.7. Dimensionamento de refrigeradores termoelétricos

A prática sobre projeto e montagem de refrigeradores termoelétricos para usos diversos têm sido bastante difundida nos meios de comunicação eletrônicos por empresas que fabricam e comercializam módulos e demais componentes do sistema. Tal material traz a simplificação dos conceitos teóricos quando aplicados na prática. Nesse sentido, apresentam-se as recomendações, segundo material disponibilizado por empresas (TEC-MICROSYSTEMS, 2008; FERROTEC, 2011) de destaque nessa área de projeto e execução de sistemas termoelétricos.

O sistema de refrigeração termoelétrica, assim como os refrigeradores mecânicos, é governado pelas mesmas leis fundamentais da termodinâmica, funcionando de acordo com o mesmo princípio. Assim, o coeficiente de desempenho (razão entre o calor absorvido na junção fria pela potência fornecida ao sistema) pode ser adotado para determinação do melhor módulo. O desempenho máximo terá a menor potência de entrada, ou seja, o menor calor a ser rejeitado no dissipador ( $Q_q = Q_f + Q_{entra}$ ).

A seleção do módulo termoelétrico deve, portanto, estar fundamentada na carga térmica. Deve-se conhecer a temperatura desejada na superfície fria ( $T_f$ ), a temperatura desejada na superfície quente ( $T_q$ ) e a quantidade de calor a ser absorvida ( $Q_q$ ). O dimensionamento do sistema é fundamentado assim, no conhecimento das cargas térmicas esperadas de:

- Carga de calor ativo: calor gerado pelo componente a ser refrigerado. Pode ser considerada como sendo a potência elétrica total fornecida, uma vez que isso representa o pior caso de carga de calor.
- Carga de calor passivo ou calor infiltrado: energia térmica perdida ou recebida por condução, convecção ou radiação pelo sistema que está sendo resfriado. Perdas por calor passivo podem ocorrer devido a algum caminho condutor de calor, incluindo ar, isolamento e instalações elétricas.

Essas avaliações desses aspectos térmicos fundamentais do sistema são feitas utilizando as equações fundamentais da transferência de calor, como segue:

- **Condução de calor através do material sólido**: depende da geometria, da condutividade térmica do material e do gradiente de temperatura através do

material. No caso de material sólido, pode ser colocado em contato direto com a placa termoelétrica e, com fluxo unidirecional, a equação simplifica-se para:

$$\dot{Q}_{\text{Condução}} = \frac{k \cdot A \cdot \Delta T}{L} \quad [24]$$

Onde:

$\dot{Q}_{\text{Condução}}$  – taxa de condução de calor através do material [W];

k – condutividade térmica do material [W/ m.K];

$\Delta T$  – diferença de temperatura do material [K];

A - área da seção transversal do material [m<sup>2</sup>];

L– espessura do material [m].

- **Transferência de calor por convecção:** o calor perdido para ou de uma superfície não isolada para fluido(s) externo(s) pode significar uma perda de calor importante em um sistema térmico. O calor perdido ou ganho desta maneira é matematicamente expresso como:

$$\dot{Q}_{\text{Convecção}} = h \cdot A \cdot \Delta T \quad [25]$$

Com:

$\dot{Q}_{\text{Convecção}}$  – taxa de calor transferido para ou do ambiente [W];

h– Coeficiente de transferência de calor do meio [W/m<sup>2</sup>.K];

A– área da superfície exposta [m<sup>2</sup>];

$\Delta T$  – diferença de temperatura do material [K].

- Transferência de calor através do isolamento:** o calor perdido para ou de um recipiente isolado combina um elemento da condução térmica através do material isolante com um elemento da convecção perdida nas superfícies externas do isolamento. Assim, o calor perdido ou ganho através do isolamento é expresso matematicamente como:

$$\dot{Q}_{\text{Isolamento}} = \frac{A \cdot \Delta T}{\frac{L}{k} + \frac{1}{h}} \quad [26]$$

Sendo:

$\dot{Q}_{\text{Isolamento}}$  – taxa de calor conduzido através do isolamento [W];

A – área da superfície exposta [ $m^2$ ];

$\Delta T$  – diferença de temperatura do material [K];

L – espessura do material [m];

k – condutividade térmica do material [W/ m.K];

h – Coeficiente de transferência de calor do meio [W/  $m^2.K$ ].

Conforme visto, as pastilhas termoelétricas são projetadas para transferir uma determinada quantidade de calor em uma aplicação e não para atingir temperaturas específicas independente da aplicação. Quanto maior a carga térmica transferida, menor será a diferença de temperatura entre o lado quente e frio, e vice versa (com carga zero a maioria das pastilhas tem uma diferença máxima um pouco acima dos 60°C). Por isso é necessário estimar a carga térmica em Watts que precisa ser transferida para que se atinja a temperatura desejada. O módulo termoelétrico apresenta ainda os limites de corrente e tensão de trabalho, bem como as dimensões características.

Em casos onde a transferência de calor excede o que pode ser suprimido por uma só pastilha, módulos adicionais podem ser usados lado a lado, no caso de maior carga térmica, ou empilhados na necessidade de maior diferença de temperatura.

No sistema de refrigeração Peltier é necessária aplicação de uma tensão contínua ao módulo termoelétrico para que uma face seja resfriada, enquanto a face oposta seja simultaneamente aquecida. Este fenômeno pode ser revertido alterando-se a polaridade da voltagem aplicada. Os elementos Peltier irão consumir mais potência do que eles transportam, podendo consumir duas vezes mais energia (em forma de eletricidade) que eles transportam (em forma de calor). Logo, o dissipador de calor usado deve ser muito mais potente que o usado para refrigerar em sistemas convencionais. É interessante que haja uma máxima quantidade de potência que um elemento pode transportar, entretanto, uma baixa quantidade de potência usada no elemento Peltier.

O gradiente de temperatura obtido pelo dispositivo termoelétrico dependerá dos parâmetros de projeto, como o tipo dos trocadores, mas tipicamente para o lado quente considera-se:

- convecção livre: 20 a 40°C;

- corrente de ar forçado: 10 a 15°C;

- trocas térmicas com líquidos: 2 a 5°C acima da temperatura do líquido.

O fluxo de calor no lado frio do sistema é menor que no lado quente, assumindo-se valores de 50% do fluxo de calor do lado quente (com trocadores de calor similares nos lados).

O dissipador de calor pode ser fixado por grampos, soldas ou colas. Mas é fundamental avaliar a influência da forma de fixação utilizada na carga térmica do sistema. Ainda é importante avaliar a possibilidade de efeitos térmicos como dilatação e contração.

Em refrigeração a temperaturas inferiores a do ambiente, o objeto a ser resfriado deve ser bem isolado, minimizando as perdas de calor ao ambiente e deve-se avaliar, ainda, a possibilidade de condensação da umidade do ar.

O suprimento de energia deve ser feito por meio de uma fonte externa de potência de saída variável a ser usada para ajustar o nível de entrada no dispositivo Peltier.

Os dispositivos termoelétricos operam em corrente contínua e o parâmetro mais fácil de detectar e medir para o controle é a temperatura. O controle de temperatura no módulo pode ser feito em laço aberto ou fechado, manual ou automático, sendo que a temperatura controlada é comparada com alguma temperatura de referência, medida em um ponto qualquer do módulo.

Outro aspecto importante é verificar a possibilidade de condensação da água que pode ser evitada pela correta seleção do tipo, evitando super dimensionamentos. Uma boa opção seria o uso de sistemas de controle para evitar excesso de resfriamento e, por consequência, indesejáveis condensações.

O corpo sólido a ser resfriado pode ser colocado em contato direto com o substrato cerâmico do módulo, mas em muitos casos o corpo é resfriado por placa condutora de calor, ou um bloco, ou convecção forçada de ar ou camisa de líquido. O contato direto da amostra com o módulo permite melhor interação energética com troca térmica mais efetiva.

#### *3.1.3.8. Vantagens da refrigeração termoelétrica*

Os sistemas de refrigeração por compressão mecânica podem ter coeficiente de desempenho bem próximos dos termodinamicamente ideais ( $T_f / (T_q - T_f)$ ). São confiáveis e, apesar das partes móveis, operam com pouca necessidade de manutenção. Entretanto, não são silenciosos, principalmente se a potência de resfriamento é grande para carga aproximadamente constante.

Os refrigeradores termoelétricos apresentam sua maior vantagem justamente pela flexibilidade, pois embora atinjam seu coeficiente de desempenho máximo apenas quando operados com uma carga térmica específica, o desempenho não cai desastrosamente se essas condições variam. Embora pouco empregado no condicionamento de ar, devido ao baixo desempenho, torna-se economicamente competitivo se as aplicações implicarem em carga térmica largamente variável, ou necessidade de alta precisão no controle das temperaturas. Devido a essa flexibilidade, um refrigerador termoelétrico pode operar em conjunto com sistema de controle proporcional, podendo assim manter ambientes em temperaturas altamente equilibradas. Outras vantagens da refrigeração termoelétrica são a operação silenciosa, o tamanho compacto e a segurança ambiental, devido à inexistência de partes móveis ou gases que sejam dispensados poluindo o meio ambiente, funcionamento em condições adversas como em qualquer disposição ou no vácuo e a vida útil extremamente longa desde que sejam tomados os devidos cuidados no projeto e construção do sistema. A maior aplicação de refrigeração termoelétrica tem sido em instrumentos científicos, além dos refrigeradores de água, sistemas de condicionamento de ar em automóveis, adegas de vinhos.

#### **3.1.4. Considerações finais sobre refrigeração termoelétrica**

Os estudos feitos em refrigeradores termoelétricos concentraram-se no desenvolvimento de novos materiais termoelétricos e técnicas de produção. Entretanto os métodos usados para analisar o desempenho dos módulos são tão importantes quanto os novos materiais. Os estudos com tal objetivo têm focado a obtenção dos microparâmetros de um módulo (coeficiente Seebeck de um material semicondutor, resistência do material, condutância do material e figura Z de mérito) que não podem ser extraídos facilmente. Tais parâmetros são importantes quando se deseja as características do módulo. Sendo altamente dependentes da temperatura e das dimensões físicas dos elementos, os métodos clássicos ocasionalmente falham na determinação precisa dos parâmetros térmicos dos módulos. Considerando-se o potencial de emprego desse fenômeno Peltier, torna-se imprescindível a perfeita compreensão da termoeletricidade em operações de baixas temperaturas, bem como a necessidade de desenvolvimento de novos métodos e pesquisas para investigar os parâmetros térmicos desses módulos.

O Efeito Thomsom é, de fato, resultado de condições experimentais que proporcionam a coexistência dos Efeitos Seebeck e Peltier (imposição de diferença de potencial e de temperatura). Como o efeito Seebeck acarreta em diferença de potencial, em decorrência do diferencial de temperatura, levando ao deslocamento dos elétrons na forma de corrente, é de fato esperada a existência do campo magnético (Efeito Nerst). No efeito Peltier é a diferença de potencial provocada que gera movimentação eletrônica e, conseqüentemente, a diferença de temperatura, mas, de maneira análoga, tem-se a corrente elétrica que invariavelmente provoca o campo magnético (Efeito Ettinghausen). De fato os efeitos enunciados condizem com a esperada interconversão das diferentes formas de energia: térmica, elétrica e magnética.

É razoável supor, portanto, que o sistema termoelétrico tenha potencial de utilização para identificação e quantificação dessas transformações energéticas, além das características singulares apresentadas enquanto aplicado a processos de refrigeração. O conhecimento do fenômeno termoelétrico é ainda incompleto e existe carência de metodologias adequadas para avaliação das propriedades inerentes do equipamento quando aplicado na refrigeração a baixas temperaturas. As vantagens da refrigeração termoelétrica são evidentes, considerando seu tamanho reduzido, longa vida útil dos componentes, ausência de partes móveis, ausência de gases poluentes, funcionamento independente da gravidade e facilidades de manutenção e transporte. O interesse científico e aplicações práticas limitam-se, entretanto, pelo número de pesquisas desenvolvidas na área de aplicação da tecnologia.

### ***3.2. Congelamento de alimentos: Conceitos fundamentais, transição vítrea e estruturação.***

A indústria de congelados é um grande setor do ramo alimentício. Quando se objetiva maximizar o desempenho de um processo de congelamento ou garantir os padrões de qualidade do produto é imperativo que se conjecture sobre os mecanismos de ação a baixas temperaturas. A forma, o tamanho, a disposição e estabilidade dos cristais de gelo, bem como a viscosidade da matriz resultante do congelamento dependem da especificidade estrutural do alimento e das condições estabelecidas pelo aparato de congelamento.

Alimentos são estruturalmente complexos e diversificados tornando eminente um estudo criterioso. A teoria de formação de compostos metaestáveis de altíssima viscosidade (estado vítreo), antes restrita aos estudos de polímeros na ciência de materiais, tem sido extensivamente aplicada a alimentos na busca de maiores estabilidades. O estado vítreo, fase de baixa energia livre, restringe a difusão molecular, aumentando o tempo de vida útil da matéria congelada. Sob esse contexto, o presente trabalho faz uma revisão bibliográfica esclarecendo conceitos básicos do congelamento e transições de fase em alimentos congelados. Considerando o enredamento do assunto, a transição vítrea é tratada com ênfase para sua ocorrência em alimentos a baixas temperaturas. São também investigados os métodos para preservação estrutural dos alimentos congelados, conceituando-se criostabilizantes e crioprotetores. Discorre-se ainda sobre metodologias de identificação dos cristais de gelo e estados de metaestabilidade, apontando-se parâmetros e técnicas atuais para tais estudos. Finalizando, são evidenciadas as necessidades e as limitações na realização de pesquisas com alimentos congelados, concluindo-se com a necessidade de novas técnicas para estudos das propriedades térmicas.

#### ***3.2.1. Introdução***

Kennedy (2000) conjectura a crescente procura por produtos congelados e a consequente necessidade de pesquisas nesse setor. Nos últimos anos, cientistas, tecnólogos e engenheiros de alimentos têm acompanhado um rápido desenvolvimento na ciência e tecnologia de alimentos congelados através do surgimento de novos conhecimentos, novos equipamentos e novas aplicações comerciais (HUI et al., 2004).

Uma das questões chave para a manutenção da vida útil e outros atributos dos produtos congelados é a cristalização do gelo, que deverá ser investigada, a fim de se

compreender e, conseqüentemente, monitorar a qualidade do produto congelado. Considerando que os alimentos são passíveis de heterogeneidade de composições bem como de complexidade estrutural, são propostas teorias para previsão de efeitos e técnicas para identificação da forma, tamanho, disposição e estabilidade dos cristais de gelo. Recentemente tem-se proposto a aplicação da teoria da transição vítrea no estudo de compostos alimentícios a baixas temperaturas, reconhecendo-se que tal estado é potencialmente possível de ser alcançado em alimentos e de fundamental importância para o alcance de condições de máxima estabilidade estrutural desses.

Para se correlacionar as mudanças estruturais do produto com as diferentes condições de processo, para abaixamento da temperatura, utilizam-se técnicas de análises térmicas. Algumas dessas principais técnicas são apresentadas para comparação de suas vantagens e limitações. O objetivo é proporcionar ao setor da pesquisa, desenvolvimento em alimentos congelados uma informação crítica e de fácil acesso sobre a arte e a ciência de alimentos congelados.

### **3.2.2. Conceitos Básicos**

O processo de congelamento inclui dois estágios principais: a nucleação ou cristalização, quando ocorre formação dos cristais de gelo, e subsequente aumento do tamanho dos cristais ou crescimento. Entretanto, a forma e tamanho dos cristais de gelo, determinantes para manutenção e estabilidade da estrutura do produto congelado, dependerão de fatores como taxa de remoção de calor e composição. Na sequência, apresentam-se conceitos sobre taxa e tempo de congelamento, seguindo para explicação dos fenômenos possíveis durante a formação do gelo em sistemas alimentícios.

#### *3.2.2.1. Definições de taxa e tempo de congelamento*

A taxa de congelamento é muitas vezes usada para comparar as principais técnicas de congelamento como: congelamento com ar por convecção natural, congelamento em placas, circulação forçada de ar, imersão ou aspersão de líquidos e criogenia.

A taxa que ocorre o congelamento pode, de acordo com o foco do estudo, ser alternativamente avaliada como a taxa de mudança de temperatura, ou a taxa de remoção de calor ou ainda como a taxa de avanço da interface congelada. Sua determinação foi proposta diferentemente por diversos pesquisadores: aproximações fundamentadas na

velocidade da frente de congelamento (BEVILACQUA et al., 1979), aproximações do gradiente de temperatura ao longo de um sistema modelo (WOINET et al., 1998), fundamentações no modelo analítico de Plank para expressão da velocidade de movimento da frente de congelamento (BOMBEN; KING, 1982) e ainda um método mais complexo chamado de modelo de três passos foi utilizado para avaliar a temperatura da frente de congelamento durante o processo de congelamento em géis de proteína (MIYAWAKY et al., 1992). Embora seja um caminho mais preciso o cálculo da taxa de congelamento pelo uso de técnicas numericamente desenvolvidas (HELDMAN; LUND, 1992), a precisão computacional requerida com tais técnicas numéricas pode ser maior que a necessária para fins práticos ou industriais.

De acordo com o Instituto Internacional de Refrigeração (IIR), a taxa de congelamento de um alimento é definida como uma razão entre a distância mínima da superfície ao centro térmico, e o tempo decorrido para a superfície alcançar 0° C e o centro térmico 10° C mais frio que a temperatura inicial da formação de gelo. A taxa de congelamento, pela prática comercial, varia entre 0,2-100 cm/h. O valor 0,2-0,5 cm/h (0,03-0,08 mm/min) corresponde a um congelamento lento (congeladores a granel em gabinetes frios), de 0,5-3 cm/h para médio congelamento (deslocamento de ar e congeladores de placa de contato), de 3-10 cm/h para congelamento rápido (congelador individual rápido de produtos de pequenos tamanhos em leitos fluidizados), e de 10-100 cm/h para ultra-rápido congelamento por “spray” ou imersão em fluido de criogenia (nitrogênio líquido ou dióxido de carbono).

A taxa com que o calor é removido depende de fatores diretamente relacionados ao objeto a ser congelado (tamanho, área superficial e propriedades térmicas) além dos fatores característicos do sistema de congelamento (temperatura e o coeficiente de transferência térmica do meio congelante).

A chamada taxa de congelamento local é definida como a razão da diferença de temperaturas, inicial e desejada, pelo tempo gasto para atingir a temperatura final ao congelamento (PERSSON; LOHNDAL, 1993). Foi demonstrado que a taxa de congelamento não é dependente da história térmica durante o congelamento quando consideradas a mesma diferença de temperatura e a mesma duração (LE BAIL; CORNIER, 1994). Mas, nesse caso, devem ser definidos critérios de iniciação e de finalização para congelamento.

Define-se ainda o tempo característico de congelamento local como o tempo necessário para a mudança de temperatura do ponto de congelamento inicial até uma temperatura em que 80% do conteúdo total de água sejam convertidos em gelo num determinado ponto do sistema. Entretanto, esta definição é de uma aplicação limitada uma vez que esta taxa varia com a posição no sistema; ela é maior na superfície próxima à borda refrigerada e menor dentro do produto. O IIR ainda define, de maneira mais apurada, o tempo efetivo de congelamento como o tempo total necessário para abaixar a temperatura do produto de seu valor inicial para uma dada temperatura no centro térmico.

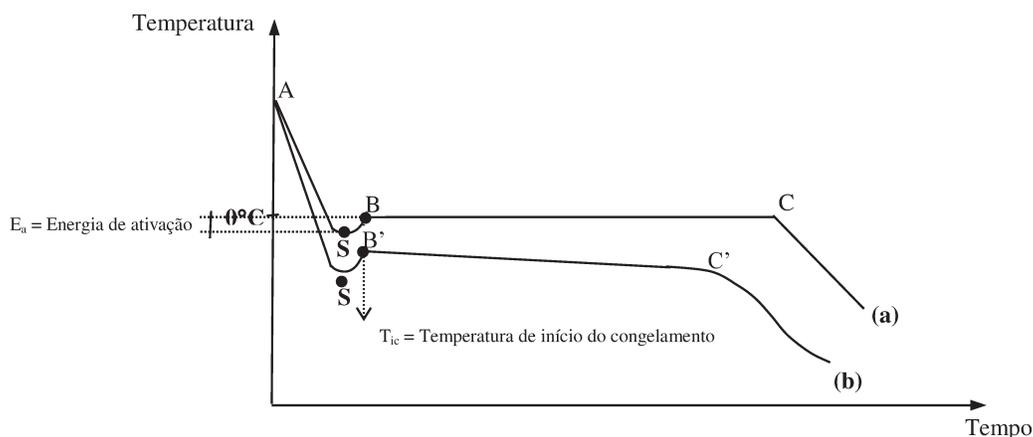
Para questões práticas, o processo de congelamento é completo quando a maioria da água congelável no centro do produto foi convertida em gelo, o que é traduzido como a necessidade de que temperatura de equilíbrio seja  $-18^{\circ}\text{C}$  ou mais baixas, na temperatura de estocagem desejada (FELLOWS, 1987). Industrialmente, define-se o centro geométrico do produto e define-se como tempo de congelamento o tempo decorrido até que esse ponto atinja  $-18^{\circ}\text{C}$  a partir da inserção do produto no meio de congelamento.

#### *3.2.2.2. Nucleação e crescimento dos cristais de gelo*

A nucleação é a combinação de moléculas de água formando uma partícula ordenada de tamanho suficiente para servir como um sítio para o crescimento de cristais de gelo (FENNEMA, 1973). Contudo, para que haja a formação inicial dos primeiros cristais, a temperatura deve atingir valor inferior ao da temperatura característica de congelamento do alimento: etapa denominada subcongelamento ou super-resfriamento. A formação de núcleos de gelo (cristalização) pressupõe, portanto, a superação de uma barreira energética denominada de energia de ativação.

O congelamento de alimentos é mais complexo que o congelamento de água pura (FENNEMA, 1973). Na Figura 16, apresenta-se a curva de congelamento comparativa para os dois sistemas: água pura e um sistema alimentício. Como os alimentos contêm basicamente água e solutos, o comportamento é similar ao de uma solução, conforme descreve Zaritzky (2000). No caso de água pura, a temperatura diminui de A para B e calor sensível é removido ( $4,18\text{ kJ/kg }^{\circ}\text{C}$ ); o ponto S representa o subcongelamento. O subcongelamento é necessário para superar a energia livre que acompanha a formação de uma nova fase (uma partícula sólida ordenada gera os cristais de gelo) da fase descongelada. Durante a nucleação, calor é liberado no sistema e isso causa um aumento na

temperatura para o ponto de fusão de  $0^{\circ}\text{C}$ , permanecendo a temperatura constante até que toda a água seja convertida em gelo. No caso de alimentos, é conveniente analisar a curva tempo-temperatura obtida sob as mais baixas condições de congelamento, o que representa razoavelmente uma situação de equilíbrio, conforme esboçado na Figura 16. Seguindo a linha de cristalização na temperatura  $S'$ , o calor liberado de cristalização causa um aumento na temperatura, alcançando o ponto inicial de congelamento do sistema na temperatura característica ( $T_{ic}$ ). O seguimento  $B'C'$  representa o período durante o qual a maior porção da água está cristalizada, e a concentração do soluto mostra um crescimento moderado na fase descongelada. Durante os últimos estágios da zona  $B'C'$ , existe ainda a possibilidade da formação de misturas eutéticas e sólidos complexos que, quando da ocorrência, deverão ser especificamente avaliados para verificação de seus efeitos.



**Figura 16. Curvas tempo-temperatura: (a) água pura, (b) um alimento (ZARITZKY, 2000).**

Zaritzky (2000) relata que a nucleação é necessária para iniciar o congelamento, caso contrário, a temperatura pode reduzir abaixo de  $0^{\circ}\text{C}$  sem que ocorra cristalização. Segundo o autor, a nucleação ocorrerá em uma dada temperatura dependendo, principalmente, da taxa de congelamento ao longo do volume da amostra. O ponto inicial de congelamento, na respectiva temperatura inicial de congelamento de uma solução depende das concentrações molares das substâncias dissolvidas presentes no sistema e, utilizando princípios termodinâmicos básicos, é possível prever o ponto inicial de congelamento de diferentes alimentos.

Alimentos com alto conteúdo de solutos apresentam um baixo ponto inicial de congelamento sendo que, conforme os produtos progressivamente são resfriados abaixo do ponto inicial de congelamento, mais água é transformada em gelo e a solução residual

torna-se mais concentrada, ou seja, a razão de gelo por solução residual é uma função da temperatura e da concentração de solutos.

Reid (1998) descreve a nucleação do gelo, definindo inicialmente os tecidos alimentícios como sistemas multicomponentes compostos de espaços intra e extracelulares. Assim, a nucleação do gelo começa no espaço extracelular, entretanto, se a taxa de remoção do calor é suficientemente alta para eliminar o calor de cristalização dos núcleos de gelo extracelulares e para produzir subcongelamento dentro das células, a nucleação intracelular também pode ocorrer. O congelamento dentro da célula está relacionado com a perda de água do meio externo via gradiente osmótico: o gelo começa a ser formado no espaço extracelular aumentando a concentração do soluto e reduzindo a atividade de água; a fim de manter o potencial de equilíbrio químico, a água migra do meio intracelular para o extracelular; a parede celular ou membrana, que não é uma boa barreira para molécula de água, irá favorecer a desidratação intracelular e o crescimento de gelo extracelular; atendendo ao balanço do potencial químico, a água intracelular migra para fora, conduzindo à desidratação e a um aumento da força iônica da célula; finalmente, a água que sai do interior das células irá congelar sobre os cristais de gelo extracelulares existentes.

Como a taxa de nucleação é altamente dependente da temperatura do meio congelante e da taxa de congelamento, valores altos de subcongelamento exigem um aumento da taxa de congelamento. Com isso, em altas taxas de congelamento, o avanço do resfriamento mais rápido que o crescimento de cristais leva a um aumento no número de cristais de gelo formado. Como a nucleação depende da taxa de calor removida bem como do volume da amostra, ela poderá ser evitada em amostras com pequeno volume expostas a temperaturas extremamente baixas (REID, 1998). Assim, em temperaturas muito baixas poderá ocorrer um aumento excessivo da viscosidade cessando a nucleação devido ao fenômeno chamado de transição vítrea, tratado mais adiante. Conforme já visto, formados os núcleos de cristais, inicia-se o crescimento, que não é instantâneo e sim controlado tanto pela taxa de remoção do calor ocorrida durante a mudança de fase, quanto pela taxa de transferência de massa (difusão de água das soluções do centro para a superfície dos cristais de gelo). Enquanto a nucleação requer vários graus de subcongelamento, o crescimento do cristal é possível com um mínimo de até 0,01° C em subcongelamento, assim, tão logo ocorra formação de um cristal de gelo estável, o crescimento já é possível (REID, 1998).

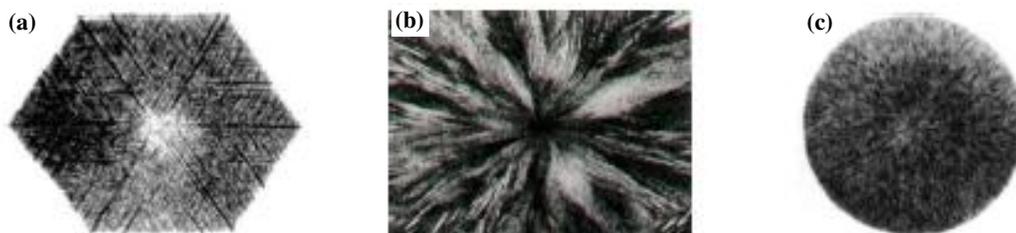
A curva de congelamento pode prever a quantidade de gelo em uma dada temperatura, mas não prediz nada sobre a taxa de formação ou sobre o tamanho do cristal

de gelo. A taxa de crescimento de cristal de gelo depende da taxa de remoção de calor e da difusão de água para a superfície do cristal. Os tamanhos dos cristais de gelo variam inversamente com o número de núcleos formados, assim, a massa de gelo é distribuída em um grande número de pequenos cristais quando taxas de congelamento são muito altas, e alternativamente, em baixas taxas de congelamento menos núcleos são formados, levando a grandes tamanhos de cristais (ZARITZKY, 2000).

### 3.2.2.3. Forma, localização e estabilidade dos cristais de gelo

A quantidade de gelo em uma dada temperatura é função do decréscimo do ponto de congelamento e, portanto, do número de solutos como, por exemplo, a concentração de açúcares. As formas dos cristais de gelo obtidos pelo congelamento dependerão do meio empregado e da velocidade de congelamento alcançada no processo, mas também da constituição estrutural do produto. Considerando a diversidade estrutural dos alimentos, são possíveis diferentes interações estruturais do gelo e alguns alimentos possuem maior vulnerabilidade frente aos processos de congelamento e armazenamento refrigerado.

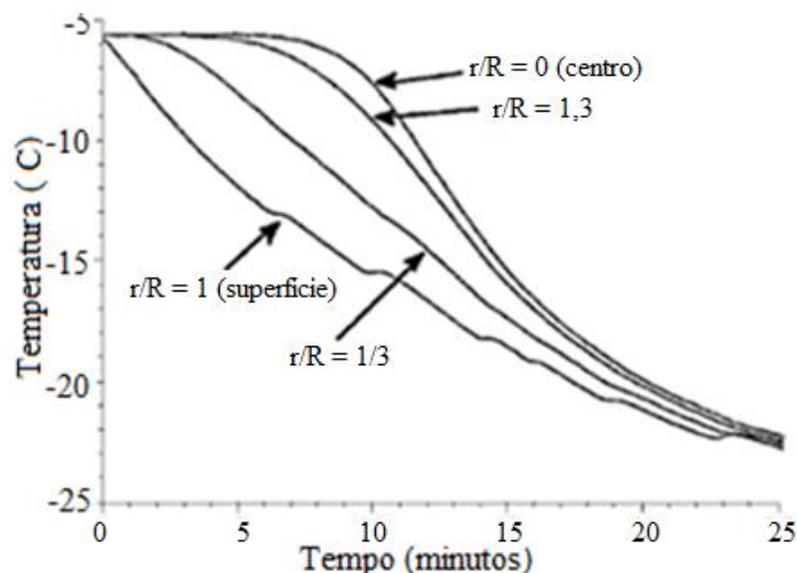
Conforme demonstrado por Tressler et al. (1968) e reproduzido na Figura 17, moléculas de água submetidas a períodos longos de congelamento da água pura originam cristais hexagonais regulares. Quando existe a presença de solutos em solução, as moléculas de água cristalizam junto ao sólido, levando a cristais irregulares, onde várias colunas são formadas a partir do centro de cristalização. Em taxas de congelamento altas o número de lanças formadas a partir do centro é muito grande e não se observa formação de colunas, mas sim de unidades esféricas.



**Figura 17. Unidades principais de cristalização em: (a) Água pura; (b) Solutos em solução; (c) Solução submetida a altas taxas de congelamento (TRESSLER et al., 1968).**

A velocidade de congelamento tem impacto significativo sobre o tamanho do cristal de gelo (HUI, 2006), mas é importante ressaltar que poderá haver diferenças ao longo do produto, conforme identificado para sorvetes por Hartel (1998) e ilustrado na Figura 18,

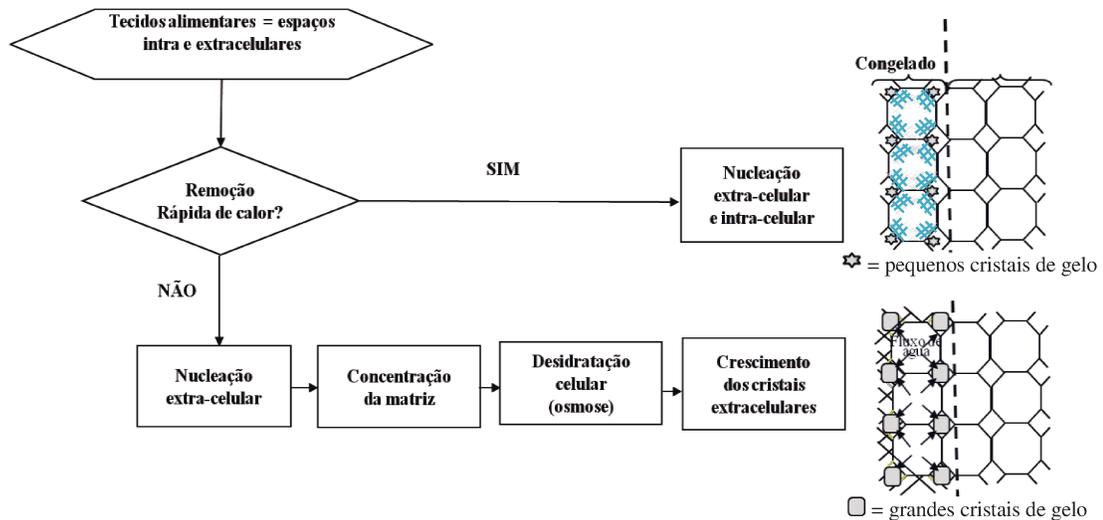
devido às variações da frente de congelamento. Isso evidencia as diferenças entre estruturas e disposições de gelo ao longo do produto congelado.



**Figura 18. Perfis de temperatura em função do tempo a diferentes distâncias do centro (dimensão radial relativa,  $r/R$ ), em congelamento de recipiente com meio litro de sorvete cremoso a  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  (HARTEL, 1998).**

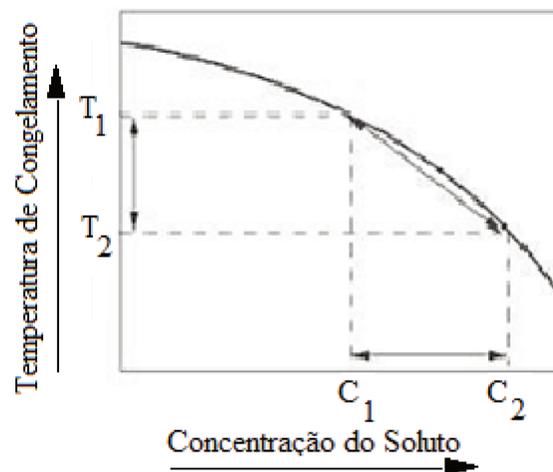
Concluindo, a forma, a localização e a estabilidade dos cristais de gelo formados estão relacionadas diretamente com a composição (soluto, solvente, concentrações) e forma estrutural (mistura, emulsão, dispersão) do gênero alimentício. Assim, é conveniente avaliar as diferentes condições empregadas para o congelamento (corrente gasosa forçada ou natural, imersão em líquidos, criogenia e contato em placa), para um alimento específico, definindo a velocidade do processo, a fim de conjecturar sobre as diferentes ocorrências dos cristais (inter ou extracelular uniformemente distribuído ou não, entre outros).

A Figura 19 propõe um diagrama esquemático comparativo para os efeitos de altas e baixas taxas de congelamento sobre a localização dos cristais de gelo, considerando a estrutura celular como matriz composta por espaços intra e extracelulares. A simplificação estrutural para forma de matriz auxilia na compreensão do mecanismo uma vez que a rápida remoção do calor implicaria, assim, em tempo insuficiente para saída da água de dentro da célula, formando os cristais intracelulares. A lentidão do processo de congelamento possibilitaria, assim, a nucleação inicialmente extracelular com consequente concentração da matriz e perda de água intracelular via gradiente osmótico, o que levaria ao aumento dos cristais extracelulares com exsudação após descongelamento.



**Figura 19.** Esquemática para congelamento rápido e lento de tecidos alimentares idealizados como matrizes compostas por espaços intra e extracelulares (do autor).

A temperatura de congelamento diminui com o aumento da concentração de soluto por implicar em alteração das propriedades coligativas e na redução da pressão de vapor (BECKER; FRICKE, 1999). O calor liberado durante a mudança de fase é transferido através da fase congelada, e a temperatura diminui no sentido de afastar-se da interface. Simultaneamente, o acúmulo de soluto na fase não congelada próximo da interface produz gradiente de concentração que dá origem a uma modificação na temperatura de equilíbrio sólido/líquido (HUI, 2006), conforme esboçado na Figura 20.

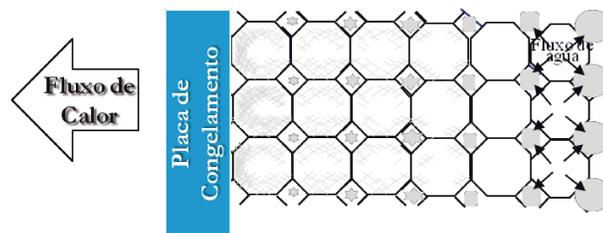


**Figura 20.** Temperatura de congelamento em função da concentração do soluto (HUI, 2006).

Como pode ser gerada uma zona onde o super-resfriamento aumenta na frente da interface (BEVILACQUA et al., 1980), essa situação conduziria a uma condição instável, onde a forma do gelo não é plana e protuberâncias crescem diante da interface, devido ao

subcongelamento. Este tipo de subcongelamento, onde células de gelo crescem adjacentes umas as outras com segregação do soluto entre elas, é conhecido como congelamento constitucional (BEVILACQUA et al., 1979). Em amostras grandes de alimentos a nucleação é produzida somente na borda que está em contato com o meio refrigerado (CALVELO, 1981). O aumento de temperatura causado pela cristalização destas protuberâncias impede qualquer nucleação subsequente no sistema, assim, o subcongelamento ocorre somente na camada próxima da superfície do alimento enquanto nas zonas mais internas o congelamento acontece mais vagorosamente. O crescimento dos cristais de gelo acontece, portanto, das bordas em direção ao interior formando colunas perpendiculares à direção da frente de congelamento. O diâmetro dessas colunas aumenta na direção da borda refrigerada para o centro do gênero alimentício (MOUSAVI et al., 2007).

Na Figura 21 propõe-se uma esquematização de tamanhos e disposições de cristais de gelo em grandes pedaços de alimentos compostos por estruturas celulares, formados durante o congelamento por placa. O esquema pressupõe um congelamento rápido do alimento na região em contato direto com a placa e, devido à proposta de grande tamanho da amostra, há ocorrência de gradiente de temperatura na direção para o centro do alimento. Tal gradiente de temperatura e demora do congelamento promovem o crescimento dos cristais extracelulares decorrente do gradiente osmótico.



**Figura 21. Diagrama esquemático idealizado para distribuição de cristais de gelo formados em estrutura celular alimentícia submetida ao congelamento por placas.**

Os efeitos do gradiente de temperatura durante o congelamento sobre a estrutura dos cristais de gelo puderam ser observados em amostras grandes de alimentos submetidos ao congelamento por placa (BEVILACQUA et al., 1979; BEVILACQUA; ZARITZKY, 1980; MOUSAVI et al., 2007).

Considerando fluxo de calor homogêneo, de fato a localização dos cristais de gelo dependerá principalmente da taxa de congelamento implicando no nível de qualidade do produto alimentício. De maneira geral, o congelamento lento (menor que 1°C por minuto) provoca aumento dos cristais de gelo nas regiões extracelulares e leva a formação de cristais grandes, máximo deslocamento da água, uma aparência de encolhimento das células no estado congelado, perda por exsudação, encolhimento do tecido durante descongelamento e uma redução em toda a qualidade do alimento (GOFF, 1992). Por outro lado, o congelamento rápido promove cristalização uniforme em todo o produto e produz cristais de gelo menores, o que leva a um produto de qualidade superior (FRANKS, 1982), sendo por isso desejável.

De fato a indústria de alimentos pode garantir a boa qualidade de seus produtos congelados controlando a nucleação do gelo e certificando que a transição de água para gelo origine apenas muitos cristais de gelo pequenos (KENNEDY, 2000). Entretanto, é necessário que se garanta a estabilidade dos pequenos cristais formados em condições de armazenamento, principalmente se existe possibilidade de oscilações de temperatura na estocagem.

A desejada estabilidade dos cristais de gelo formados dependerá da temperatura e condições de estocagem. Durante o armazenamento do produto congelado poderá ocorrer movimentação da água congelada no produto, devido a oscilações na temperatura ou pressão de vapor do meio e, com isso, poderá ocorrer o rearranjo ou renucleação (sequência derretimento-migração de umidade-crescimento dos pequenos cristais) acarretando em crescimento dos cristais de gelo (FRANKS, 1982). Na Figura 22 delinea-se possibilidades de efeitos das oscilações de temperatura sobre as estruturas de pequenos cristais de gelo. Nessa figura, partindo do pressuposto de que o alimento congelado inicialmente com pequenos cristais de gelo foi submetido a uma oscilação de temperatura, apresentamos duas possibilidades de ocorrência: A) descongelamento dos pequenos cristais, durante aumento da temperatura, com a renucleação em cristais maiores no novo aumento da temperatura; B) redução da viscosidade da solução, decorrente do aumento da temperatura, com rearranjo dos núcleos antigos na nova elevação de temperatura e conseqüente alteração apenas na disposição dos cristais após diminuição da temperatura. Ambas as alternativas propostas como efeitos decorrentes da instabilidade da temperatura de estocagem, acarretam em aumento relativo dos cristais de gelo iniciais.

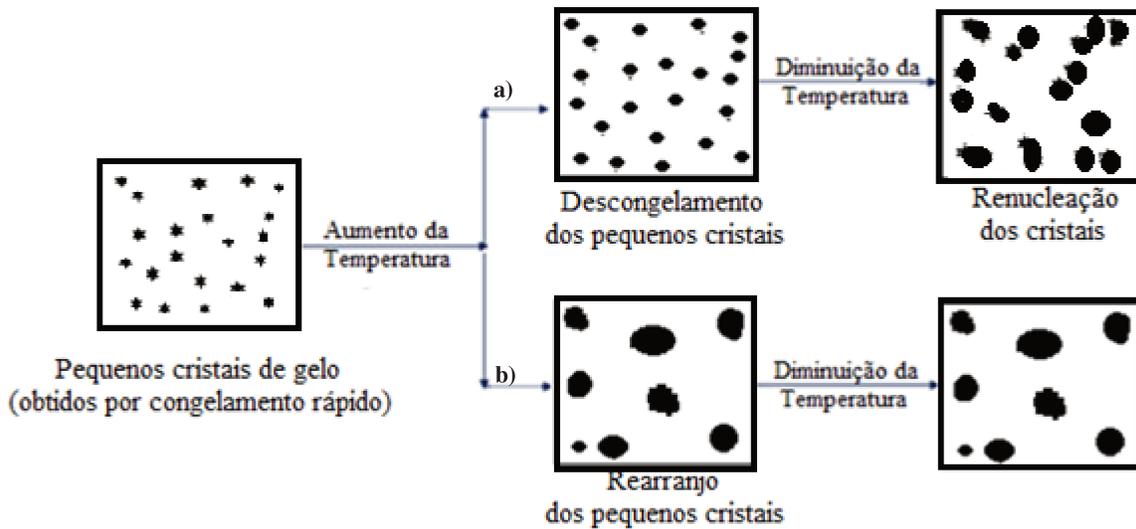


Figura 22. Exemplificação dos efeitos das oscilações de temperatura de estocagem sobre a estabilidade estrutural de pequenos cristais de gelo (adaptado de REGAND; GOFF, 2002).

De fato, a ocorrência dos indesejáveis efeitos de rearranjo, recristalização ou renucleação dos cristais de gelo em alimentos dependerá do tempo de permanência, período, frequência e amplitude das oscilações de temperatura de estocagem e ainda da constituição estrutural do alimento.

De maneira geral, o tempo de estocagem tende a provocar um aumento do tamanho dos cristais, conforme ilustrado na Figura 23.

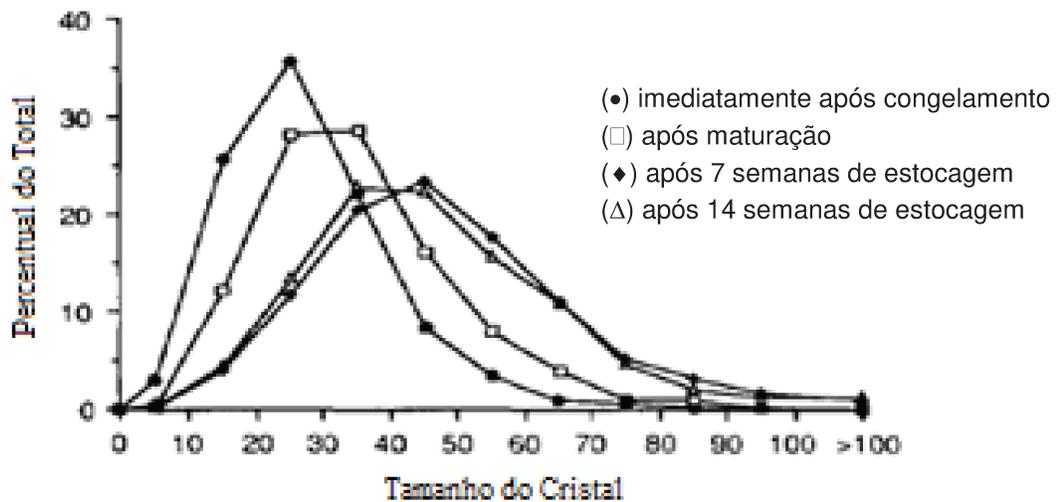


Figura 23. Distribuição de tamanhos de cristais de gelo em sorvete cremoso (BRADLEY et al., 1991).

O efeito das flutuações de temperatura para diferentes composições do mesmo produto como função das ligações entre as moléculas constituintes foi demonstrado por Goff (1992), conforme Figura 24.

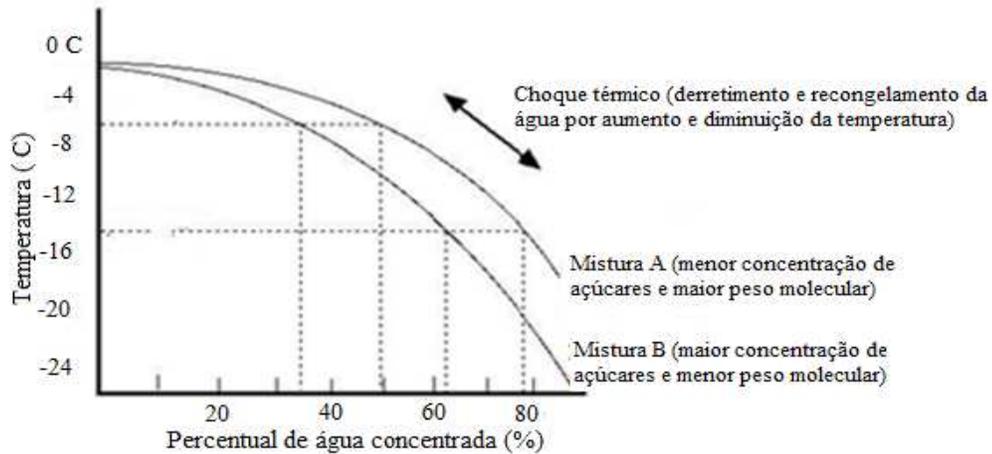


Figura 24. Curvas de congelamento em formulações de sorvete cremoso (GOFF, 1992).

Para correlacionar os efeitos da temperatura e diferentes amplitudes de oscilações sobre a taxa de recristalização, Donhowea e Hartef (1996) estudaram amostras de sorvete de baunilha, confirmando que quanto maior a temperatura, maior a taxa de recristalização. O trabalho ainda concluiu que a oscilação de temperatura de apenas 1 °C provoca um aumento exponencial significativo na taxa de recristalização e crescente com o tempo de aplicação da oscilação. Esses resultados podem ser observados na Figura 25. Obviamente, a amplitude maior da oscilação implicará em taxas de recristalização maiores.

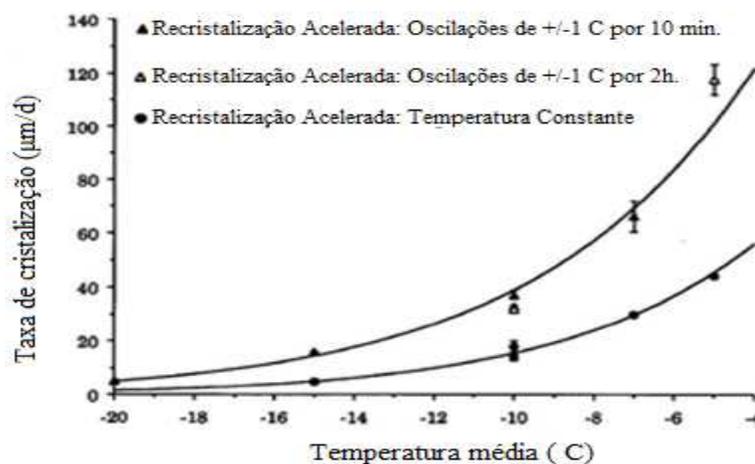


Figura 25. Efeito da temperatura e da amplitude de oscilações térmicas sobre a taxa de recristalização de cristais de gelo de sorvete de baunilha (DONHOWEA; HARTEF, 1996).

Conforme esquematizado por Hartel (2010) e reproduzido na Figura 26, para um determinado alimento, como o sorvete por exemplo, a temperatura e velocidades de congelamento empregadas determinarão a massa de gelo em equilíbrio com a solução não congelada. Tal fato justifica-se pelas diversas transições de fase e de estado as quais as complexas estruturas em alimentos estão sujeitas e suas dependências quanto à temperatura, tempo e conteúdo de água. Levine e Slade (1986) foram os pioneiros, no início dos anos 80, em descrever os alimentos como sistemas metaestáveis e a água como agente plastificante dos sólidos alimentícios, evidenciando a importância do reconhecimento das condições de concentrações impostas pelos mecanismos de congelamento.

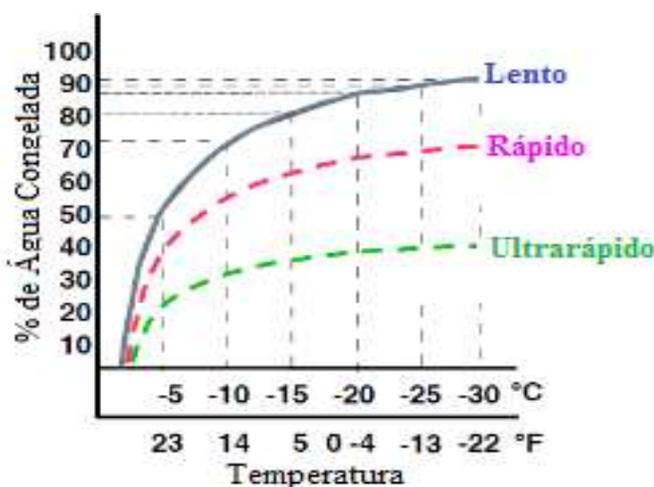


Figura 26. Percentual de água congelada em função da Temperatura para diferentes velocidades de congelamento (HARTEL, 2010).

### 3.2.3. Transições de fases e estabilidade de alimentos

As transições de fase referem-se a mudanças que ocorrem na fase ou estado das substâncias. Entre as transições mais comuns em alimentos Slade e Levine (1991) e Ross (1995) destacam o derretimento (dissolução de materiais cristalinos) e a cristalização, a desnaturação proteica (perda da estrutura proteica nativa), a retrogradação e gelatinização do amido (rompimento dos grânulos de amido e derretimento de regiões cristalinas em componentes poliméricos do amido), e a transição vítrea (transição entre estados sólido-líquido supercongelado de substâncias amorfas).

Conforme visto, a temperatura de formação do gelo em alimentos congelados é sempre menor que a temperatura de gelo puro e extremamente dependente da composição do alimento. Como o congelamento implica na separação da água pura para formação dos

cristais, com o decorrer da formação do gelo no alimento progressivamente diminui-se a temperatura de equilíbrio da água remanescente não congelada. Portanto, alimentos congelados contêm gelo e uma fase não congelada concentrada pelo congelamento (LEVINE; SLADE, 1986; ROOS et al., 1996). A fase não congelada concentrada pelo congelamento pode variar com um soluto e a extensão da concentração depende da temperatura, mas a quantidade máxima de gelo é formada nas vizinhanças da transição vítrea da fase não congelada, conforme a formação do gelo cesse abaixo temperatura de ocorrência da transição vítrea (SLADE; LEVINE, 1991; ROOS; KAREL, 1991; ROSS, 1995; ROOS et al., 1996).

A definição termodinâmica de transições de fase está baseada na observação de mudanças que ocorrem na energia de Gibbs,  $G$ , e do potencial químico,  $\mu$ , na temperatura de transição. Neste sentido, as transições de fase podem ser classificadas como de primeira ou de segunda ordem.

As transições de primeira ordem são definidas como aquelas onde a derivada primeira do potencial químico e da energia de Gibbs exibem descontinuidade na temperatura de transição. Ocorre um salto de mudança na entalpia, entropia ou volume na temperatura de transição de primeira ordem, e a primeira derivada (capacidade calorífica) mostra descontinuidade na temperatura de transição. Observa-se que transições de primeira ordem ocorrem em temperaturas bem definidas e específicas para cada material, e há uma mudança de entalpia que corresponde ao calor latente da transição. Geralmente essas transições ocorrem entre os estados de equilíbrio sólido-líquido (cristalização e derretimento), sólido-gás (sublimação) e líquido-gás (condensação e evaporação). Em alimentos, as principais transições de primeira ordem são as da água e dos lipídios, mas a desnaturação de proteínas e gelatinização do amido também podem apresentar características de primeira ordem. Outras transições comuns de primeira ordem em alimentos são a cristalização e derretimento de carboidratos. Fenômenos de cristalização com o tempo são frequentemente observados como materiais amorfos em não equilíbrio, transformados em estado sólido, cristalino em equilíbrio (ROSS; KAREL, 1991; ROSS, 1995). A maioria das transições de primeira ordem em alimentos é influenciada por componentes e, sendo assim, as transições não ocorrem em uma temperatura simples, mas em uma faixa de temperatura: um exemplo típico é o derretimento de gelo e gorduras. As transições de temperaturas, como cristalização e derretimento de açúcares, desnaturação de

proteína e gelatinização de amido, os quais dependem muito do conteúdo em água. Os lipídios dos alimentos não são miscíveis em água, e suas transições de cristalizações e recristalizações e temperaturas de transições não são significativamente afetadas pela água.

Transições de segunda ordem são termodinamicamente definidas como aquelas em que as segundas derivadas do potencial químico e da energia de Gibbs exibem descontinuidade na transição de temperatura. Não existem transições de segunda ordem bem definidas em alimentos, mas sabe-se que a transição vítrea de materiais amorfos, onde se incluem os alimentos, tem as propriedades de transição de fase de segunda ordem (WUNDERLICH, 1981).

A transição vítrea é uma mudança em não equilíbrio no estado e sempre ocorre em uma taxa de aquecimento ou resfriamento, dependendo da faixa de temperatura. Ainda existem vários relaxamentos associados com a transição vítrea dependendo da extensão dos arranjos moleculares durante a formação vítrea e maturação física no estado vítreo (ROSS, 1995; WUNDERLICH, 1981). Entretanto, a observação da transição vítrea é dependente do tempo seguido por relaxações moleculares, e isto não pode ser considerado verdadeiro para transições de fase de segunda ordem.

Os alimentos podem, enquanto sistemas complexos, sofrer várias mudanças de fase e estado durante o processamento e a estocagem (ROSS, 1995). Formados basicamente de carboidratos, lipídios, proteínas e água os sistemas alimentícios podem existir em estado líquido e sólido cristalino ou estado amorfo não cristalino quando puros e abaixo de suas temperaturas de fusão. Considerando a estrutura dos compostos alimentícios, que a baixas temperaturas solidificam-se em estado fundamentalmente não cristalino (amorfos), e as condições de não equilíbrio estabelecidas a esses produtos, pode-se afirmar que a principal transição de estado que ocorre nos produtos congelados é a transição vítrea. Assim, o perfeito reconhecimento desse estado é imprescindível para manutenção das características desejáveis ao produto final. A compreensão da transição vítrea pressupõe o conhecimento dos diagramas de fase e de estado do corpo em estudo.

#### **3.2.4. Diagramas de fase/estado e a transição vítrea**

Os diagramas de fase são usados para descrever relação entre estados de equilíbrio e temperatura, pressão e volume de substâncias puras. O diagrama de fase da água é usado para mostrar a dependência da temperatura e pressão para temperaturas de transições de

primeira ordem. Os diagramas de fase frequentemente mostram a dependência entre pressão e temperatura, de várias linhas de fase e equilíbrio, para duas fases coexistentes em equilíbrio (diagramas bidimensionais) e são, de fato, simplificações de diagramas de estado.

Os diagramas de estado podem mostrar relações temperatura-concentração para estados tanto de equilíbrio como de não equilíbrio, bem como as transformações dependentes do tempo. O termo “estado” é sugerido em lugar de “fase” devido à natureza instável do estado físico do material então concentrado pelo congelamento (FRANKS et al., 1977). Esses esquemas têm sido ferramentas poderosas na caracterização de materiais amorfos e sistemas alimentares, mostrando a temperatura de ocorrência da transição vítrea ( $T_g$ ) como função do conteúdo em água e o efeito da formação de gelo sobre a temperatura de transição vítrea e sobre a temperatura de equilíbrio do derretimento do gelo (ROSS, 1995). Os diagramas de estado são frequentemente baseados em equações de ajuste, tais como as equações de Gordon-Taylor ou Couchman-Karasz, para dados experimentais (ROSS, 1995). A equação de Gordon-Taylor tem sido útil para estabelecer os diagramas de estado e prever o decréscimo da  $T_g$  com o aumento do conteúdo de água de alimentos (ROOS; KAREL, 1991; ROOS, 1995):

$$T_g = \frac{w_1 \cdot T_{g1} + cte \cdot w_2 \cdot T_{g2}}{w_1 + cte \cdot w_2} \quad [27]$$

Onde:

$T_g$  - temperatura de transição vítrea, [K];

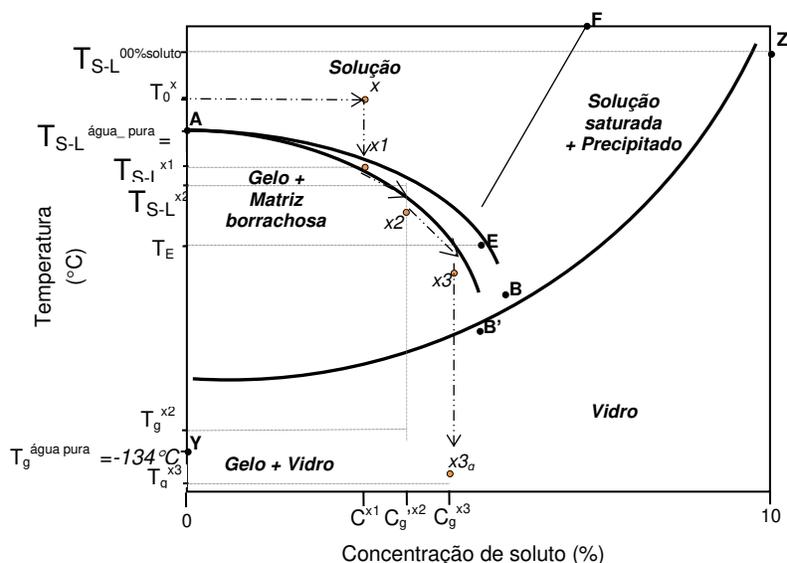
$w_1$  e  $w_2$  - frações de peso de sólidos e água, respectivamente [kg/kg];

$T_{g1}$   $T_{g2}$  - temperaturas de transição vítrea de sólidos e água, respectivamente [K];

cte - constante.

Os diagramas de estado podem também mostrar a solubilidade como função da temperatura e conter informações sobre várias mudanças dependentes do tempo que ocorrem. Tais mudanças se devem ao estado metaestável de sólidos alimentícios amorfos, conforme eles se aproximam do estado de equilíbrio sendo, por isso, bastante úteis na caracterização dos estados físicos dos sólidos constituintes dos alimentos a várias temperaturas e conteúdos de água.

Na Figura 27 esquematiza-se um diagrama de fase dos possíveis estados físicos quando se correlaciona a temperatura e a concentração de compostos aquosos durante o processo de congelamento.



**Figura 27. Diagrama de estados temperatura-concentração generalizado para soluções aquosas.**

Observa-se, na Figura 27, a curva AB de congelamento em condições de equilíbrio estável, obtido geralmente por condições lentas de queda de temperatura: tem-se aí a correspondência entre a concentração de soluto (relação soluto-solvente da matriz não congelada) para cada temperatura de congelamento em equilíbrio. O ponto A correspondendo exatamente a temperatura de fusão da água pura ( $T_{S-L}^{\text{água\_pura}}$ ). A introdução gradativa de um soluto qualquer na água implicará na diminuição da temperatura de congelamento da nova mistura, para condições de equilíbrio estável da mistura (curva AB). Nessa figura, ilustra-se ainda um congelamento hipotético de mistura x (soluto em solvente aquoso) cuja temperatura inicial é  $T_0^x$  e a concentração de soluto no solvente é  $C^{x1}$ . Com o abaixamento da temperatura, atinge-se a temperatura de congelamento para a concentração desse composto ( $T_{S-L}^{x1}$ ), formando-se o gelo. Se continuada a redução lenta da temperatura (condições de equilíbrio) haverá prosseguimento de formação do gelo promovendo a separação da água do composto e, portanto, no aumento da concentração da matriz resultante ( $C^{x2}$ ) cuja temperatura de congelamento será  $T_{S-L}^{x2}$ . A separação da água durante congelamento seguirá a curva AB apenas em condições de equilíbrio, formando-se nesse caso uma mistura de gelo e matriz concentrada. Se eventualmente as condições da mistura durante o congelamento impedir o composto de ter suas condições moleculares de equilíbrio, uma curva de congelamento alternativa poderá ser seguida (AB') onde haverá formação do gelo e matriz com características de borracha.

A alta viscosidade eventualmente provocada pelas baixas temperaturas pode restringir a mobilidade das moléculas evitando a cristalização (ou precipitação) do soluto. Exemplificando-se, propõe-se o congelamento ultra-rápido do composto identificado no estado x2. Sendo as condições de processamento e/ou do produto tais que limitem o deslocamento da água para formação dos cristais de gelo, será formado gelo em uma matriz de altíssima viscosidade (vítrea), isto é, baixíssima mobilidade molecular com formação de gelo, agora em equilíbrio metaestável nessa temperatura de processo ( $T_g^{x2}$ ). A curva de transição vítrea está representada pelo seguimento YZ: abaixo dela as soluções estão no estado vítreo (sólido amorfo) e acima podem ser misturas de gelo com soluto vítreo ou borrachoso. A curva de transição vítrea representará a barreira limite abaixo da qual as movimentações moleculares responsáveis por deteriorações ou mudanças de conformação poderão levar meses ou anos para se difundir. Utopicamente pode-se prever que um congelamento ultra-rápido do composto a partir do ponto x3 até uma temperatura inferior a sua temperatura de transição vítrea ( $T_g^{x3}$ ), acarretaria na formação de um composto vítreo de toda a matriz sem a separação dos cristais de gelo e, portanto, baixíssimas possibilidade de alterações. A curva EF é conhecida como curva de solubilidade ou curva eutética, demarcando a solubilidade do soluto a partir de onde haverá a formação do precipitado coexistindo com a solução em concentração máxima (supersaturada). O ponto E identifica a intersecção entre as curvas de congelamento e solubilidade: trata-se do ponto eutético, definido como a temperatura mais baixa ( $T_E$ ) na qual uma solução saturada (fase líquida) pode coexistir em equilíbrio termodinâmico com cristais de gelo (fase sólida). Segundo Goff (1992) a crioconcentração máxima (máxima formação de gelo) acontecerá apenas na região acima da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e abaixo da temperatura de derretimento do gelo ( $T_f$ ).

Materiais amorfos em estado vítreo são praticamente misturas com sólidos e líquidos que têm viscosidade extremamente alta (acima de  $10^{12}$  Pas), apresentando movimentação molecular bastante restrita e, conseqüentemente, mudanças físicas extremamente lentas. A denominação “vítrea”, portanto, deve-se às similaridades com as propriedades físicas do vidro.

A transição vítrea refere-se à mudança no estado físico de materiais amorfos (entre os estados sólido/líquido para produtos supercongelados) ou borrachoso. Roos (1995) relaciona três teorias básicas a respeito da ocorrência da transição vítrea:

- Teoria do volume livre: as lacunas entre as moléculas fornecem o volume necessário ao rearranjo molecular;
- Teoria cinética: define a transição vítrea como a temperatura, onde o tempo de relaxamento para a movimentação do segmento da cadeia do polímero aproxima-se da escala de tempo experimental;
- Teoria termodinâmica: utiliza o conceito de equilíbrio e exigências termodinâmicas para uma transição de segunda ordem real.

Durante a transição vítrea propriedades termodinâmicas como capacidade calorífica, coeficiente de expansividade térmica, coeficiente de compressibilidade, propriedades mecânicas, dielétricas e viscoelásticas são afetadas. Mas estas modificações não ocorrem em uma temperatura específica, como no processo de mudança fase, mas em uma faixa de temperaturas, o que leva alguns autores a sugerirem a expressão faixa de temperatura de transformação vítrea. Assim, a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é tomada como a temperatura de início das transformações nas propriedades, dentro da faixa de ocorrência da transição vítrea. Essa faixa de temperatura de ocorrência da transição vítrea depende ainda do método de medida e, para um mesmo método, depende das condições de realização da medida. A faixa de temperatura da transição vítrea de componentes alimentares compatíveis com água, por exemplo, é altamente dependente do conteúdo em água (SLADE ; LEVINE, 1991; ROOS, 1995). Isso porque a água em produtos alimentícios amorfos, de baixa umidade e congelados com concentração pelo congelamento, atua como um plastificante aumentando o volume livre e a mobilidade molecular (SLADE; LEVINE, 1991; ROOS, 1995; ROOS et al., 1996).

Muitas das temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) reportadas para alimentos estão baseadas na determinação da mudança da capacidade calorífica, usando o DSC, e definições das mudanças em propriedades mecânicas que ocorrem a partir da transição vítrea. Os valores de  $T_g$  reportados para alimentos variam entre a da água a  $-135^\circ\text{C}$  e as de polímeros alimentares com alto peso molecular como, por exemplo, amido a cerca de  $250^\circ\text{C}$  (SLADE; LEVINE, 1991; ROOS, 1995; ROOS et al., 1996).

#### *3.2.4.1. Crioestabilizantes e crioprotetores*

Devido à forma e estabilidade dos cristais de gelo, assim como das características físicas e químicas do soluto resultante, os produtos alimentícios congelados apresentarão

comportamentos específicos frente às diversidades da estocagem. A preservação pelo frio é reconhecida como criopreservação, e pode ser melhorada pela introdução de componentes que promovam a maior estabilidade do alimento frente às condições de congelamento e estocagem: os criopreservantes. Os criopreservantes podem ser compostos naturais presentes no alimento ou aditivos, sendo genericamente classificados como crioestabilizantes ou crioprotetores (LIM et al., 2004).

A crioestabilização estuda a reatividade da fase não congelada e sua relação com a vida de prateleira do produto, sendo sua base o conhecimento e manipulação do estado vítreo formado na fase não congelada, que circula os cristais de gelo (SLADE; LEVINE, 1991). Os crioestabilizantes são adicionados ao produto para aumento da viscosidade do sistema congelado, controlando-se a difusão do soluto e assim a taxa de deterioração da qualidade (LEVINE; SLADE, 1988). A introdução de um aditivo de maior transição vítrea não necessariamente aumentará as taxas de reações controladas pela difusão (LIM e REID, 1991), sendo, portanto, imprescindível o estudo específico do composto bem como sua interação com o aditivo específico. Geralmente crioestabilizantes que possuem altos pesos moleculares, como amido ou hidrolizados de amido, elevam a transição vítrea do produto final (LEVINE ; SLADE 1986; LEVINE; SLADE, 1988). Levine e Slade (1988) concluíram que componentes com baixo peso molecular geralmente tem mais baixa temperatura de transição vítrea que componentes de peso molecular mais altos. Segundo Kennedy (2000), se o alimento puder ser formulado ou acrescido com carboidratos, a temperatura de transição vítrea aumenta e, sendo este aumento acima da temperatura de estocagem, a estabilidade e a vida de prateleira dos produtos aumentarão. Com isso carboidratos típicos como sacarose, maltose, frutose e maltodextrina têm sido utilizados visando-se o aumento da temperatura de transição vítrea.

Crioprotetores são definidos como componentes que também conferem boa qualidade e aumentam a vida prateleira de alimentos congelados, incluindo todos os componentes que ajudam a prevenir alterações deteriorantes causadas pelo congelamento ou estocagem dos congelados (Mac DONALD; LANIER, 1997). Os aditivos crioprotetores são usados, entretanto, para mudar ou estabilizar a estrutura de componentes susceptíveis às indesejáveis mudanças causadas pelo congelamento. Como crioprotetores, são utilizados componentes como açúcares, aminoácidos, polióis, metil aminas, carboidratos, algumas proteínas, sais inorgânicos e, mais recentemente, proteínas anticongelantes (KENNEDY, 2000). Crioprotetores são amplamente utilizados para prevenirem a desnaturação de

proteínas (Mac DONALD; LANIER, 1991). Os crioprotetores podem atuar na melhoria da capacidade de retenção de água, como no caso do uso de concentrados proteicos de soro bovino que apresentam a formação de gel em tecido de peixes (GORMLEY, 1999). Estudos apontam, ainda, proteínas anticongelantes como aditivos alimentares que interagem com o gelo, influenciando o crescimento e estabilizando a estrutura dos cristais dentro do alimento.

### **3.2.5. Avaliação estrutural e medidas térmicas para estudos de alimentos congelados**

A observação do gelo em maiores detalhes nos alimentos congelados é complexa, devido à necessidade do preparo das amostras antes da observação em microscópios ópticos ou eletrônicos. As técnicas geralmente utilizadas para visualização dos cristais se baseiam na substituição a frio do gelo (criosubstituição), deposição de material fixando as estruturas para visualização de porções superficiais por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), observação direta da estrutura a baixa temperatura em microscopia eletrônica de varredura (*cryo*-SEM) ou ainda na eliminação do gelo sem danos à estrutura da matriz resultante (liofilização).

A criosubstituição consiste em substituir o gelo por um solvente como, por exemplo, o metanol (BEVILACQUA et al., 1979). Os alimentos cujas estruturas devam ser fixadas congeladas são imersos em solução fixadora de glutaraldeído que migra dentro das amostras e cria ligações entre proteínas para fixar a estrutura da amostra (MIYAWAKY et al., 1992). O problema com esta técnica de preparação é que tanto o soluto quanto o gelo dissolverão e, assim, a estrutura do soluto solidificado desaparecerá e a morfologia pontiaguda do gelo será perdida.

A visualização de uma superfície fraturada de uma amostra congelada por microscopia eletrônica de transmissão evita os artefatos de outros métodos, mas a reprodutibilidade é difícil e a área vista é somente de uma fração muito pequena da amostra toda. A TEM, ainda tem alto custo e consome muito tempo, não sendo, portanto, apropriada para o estudo de numerosas amostras.

A microscopia eletrônica de varredura direta da fase congelada (*cryo*-SEM) é um instrumento novo, conveniente para observação da morfologia do gelo diretamente da amostra congelada. Entretanto, apresenta o inconveniente da limitada fração de amostra a ser visualizada além do alto custo da análise.

Na técnica de preparação por liofilização, a perda do soluto é evitada, mas especialmente os carboidratos solúveis em materiais vegetais poderão sofrer colapso, destruindo as estruturas detalhadas dos cristais. A liofilização tem a vantagem de ser fácil de ser feita e proporcionar resultados satisfatórios.

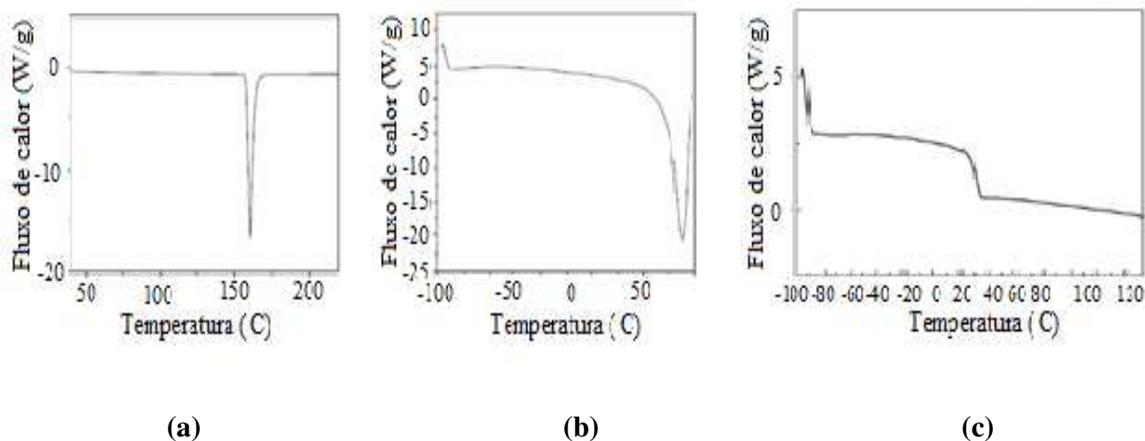
#### 3.2.5.1. Caracterização térmica de materiais

O reconhecimento dos gêneros alimentícios congelados como sistemas multifásicos implica na necessidade da compreensão dos mecanismos e parâmetros que governam as fases de transições, uma vez que estes exercerão um papel decisivo no estabelecimento de condições operacionais adequadas à obtenção de um produto congelado cujas estruturas sejam estáveis. Objetivando identificar as condições operacionais de abaixamento de temperatura necessárias ou suficientes para se alcançar um estado específico, são propostas as técnicas de análise térmica.

As técnicas de análise térmica tradicionais consistem em submeter o alimento a uma programação controlada de temperatura enquanto registra-se uma propriedade física específica em função da temperatura. Frequentemente são empregadas a Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC = *Differential Scanning Calorimetry*), Análise Termo-Mecânica (TMA = *Thermal Mechanical Analysis*), Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA = *Dynamic Mechanical Thermal Analysis*). Estes métodos de análise térmica fornecem resultados na forma de curvas, que contêm informações a respeito da variação do parâmetro medido. Recentemente uma técnica fotopiroelétrica tem sido utilizada para caracterização térmica completa de materiais, incluindo alimentos como margarina (DELGADILLO-HOLTFORT et al., 2004).

O DSC mede a diferença de energia entre a amostra a ser analisada e um material de referência (inerte) sendo ambos submetidos a uma programação controlada de temperatura. A magnitude do sinal medido está diretamente relacionada com a capacidade calorífica dos compostos em análise. Uma curva de DSC fornece a variação de entalpia em função do tempo ou da temperatura (SILVA et al., 1998). Quando se trata de uma transição de primeira ordem, caso de um processo de fusão, a determinação é bastante precisa em um DSC apresentando-se como um pico bem definido. Na Figura 28 apresenta-se as curvas obtidas em um DSC para o caso de picos de fusão de um material cristalino (índio) e o semicristalino polietileno de alta densidade (PE), cuja transição entre as fases do sólido-

vítreo e a do líquido da região amorfa não foram detectadas pela técnica. Ainda para o caso da transição vítrea, que envolve geralmente uma pequena taxa de calor, as variações detectadas de capacidade calorífica ou de entalpia são pequenas, tornando a determinação nesse aparelho bastante imprecisa, conforme reproduzido (Figura 28) para curva corresponde à segunda varredura de material completamente amorfo, o poliacetato de vinila (PVAc).



**Figura 28. Curvas obtidas por DSC: a) fusão do índio b) fusão do PE c) Tg do PVAc (YAMAKI et al., 2002).**

Diferentes tipos de equipamentos usam o termo DSC, mas tais instrumentos são baseados em configurações que podem ser divididas basicamente em dois grupos: DSC de fluxo de calor e DSC de compensação de potência.

O DSC de compensação de potência é um calorímetro, onde se mede diretamente a energia envolvida nos eventos térmicos. A amostra e a referência são aquecidas ou resfriadas em fornos separados e idênticos sendo sempre mantidas em condições isotérmicas, em conformidade com os princípios de funcionamento do referido. Se a amostra sofrer alterações de temperatura promovida por processo endotérmico ou exotérmico, os termopares detectam a diferença de temperatura entre ela e a referência, e o equipamento modifica automaticamente a potência de entrada de um dos fornos, de modo a igualar prontamente a temperatura de ambos.

Pode-se ter um DSC com temperatura modulada, oscilatória ou alternada cuja nomenclatura diverge de acordo com o fabricante: MDSC (*Modulated DSC* – patenteado pela TA Instruments, Inc.), DDSC (*Dynamic DSC* ou *Step Scan* – Perkin Elmer), ADSC (*Alternating DSC* – Mettler), ODSC (*Oscillating DSC* – Seiko Instruments).

Genericamente, utiliza-se a nomenclatura MT-DSC ou DSC com temperatura modulada. O princípio de funcionamento de um DSC com temperatura modulada baseia-se na modulação senoidal da rampa de aquecimento, fazendo com que a temperatura da amostra mude continuamente, mas de forma não linear. O resultado final é uma curva complexa do fluxo total, que pode ser desmembrada em duas outras curvas: uma delas registra os eventos térmicos reversíveis e, a outra, os irreversíveis. Algumas das vantagens da técnica de um DSC com temperatura modulada comparativamente ao DSC convencional é o aumento da sensibilidade para transições fracas, a fácil interpretação de transições complexas e a medida direta da capacidade calorífica.

Um foto-DSC (DPC-TA *Instruments*; DPA-7- *Perkin Elmer*) avalia o calor envolvido nas reações foto-induzidas. Irradia-se simultaneamente a amostra e a referência com um feixe precisamente controlado de luz ultravioleta (UV), sobre o forno contendo amostra e referência (DSC de fluxo de calor) ou sobre os fornos separados para a amostra e referência (DSC de compensação de potência). Esses experimentos ocorrem geralmente em condições isotérmicas (temperatura próxima à ambiente).

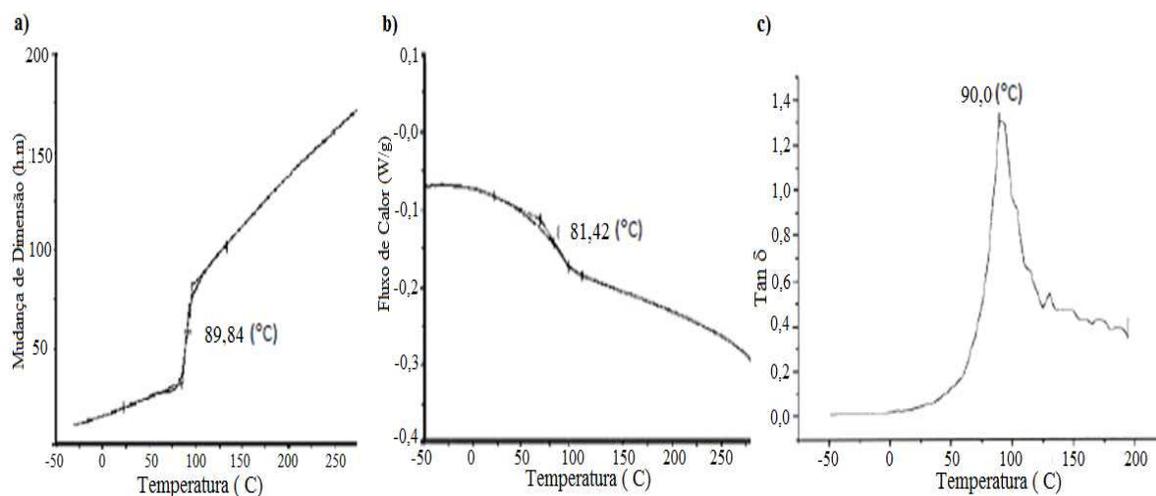
Existe ainda o DSC fotovisual, no qual um microscópio é acoplado na parte superior da célula de DSC, permitindo acompanhamento das alterações na superfície da amostra durante o processo de aquecimento ou resfriamento.

A avaliação de uma amostra em DSC pressupõe o conhecimento da linha base das curvas geradas pelo equipamento, obtida pela realização de um ensaio com duas cápsulas vazias ou deixando-se a célula DSC sem as cápsulas de amostra e referência. As condições experimentais (programação de temperatura, atmosfera do forno e vazão do gás) devem ser as mesmas dos experimentos com amostras. A linha base ideal é uma reta paralela ao eixo X, em toda a faixa de temperatura. Entretanto, variações no sentido positivo ou negativo do sinal podem ocorrer e, em geral, estão associadas com a construção do forno, vazão do gás de arraste, desgaste do equipamento, devido ao uso, material residual depositado sobre o sensor ou a combinação destes fatores. Os fatores podem ser divididos em duas categorias; fatores instrumentais e características da amostra. Fatores instrumentais como geometria do forno ou localização dos termopares dependem da construção do equipamento não podendo ser alterados pelo operador. Os principais fatores instrumentais que afetam as curvas de DSC são razão (ou taxa) de aquecimento, atmosfera do forno, tipo de gás fluente, condutividade térmica do gás de arraste, tipo de cápsula (cadinho ou panelinha) e material de cápsula.

A análise térmica dinâmico-mecânica (DTMA ou DMA) é capaz de fornecer informações sobre o comportamento viscoelástico do sistema: a contribuição elástica e a viscosa. A técnica consiste na aplicação de uma pequena tensão (ou deformação) oscilatória em um sólido ou líquido viscoso, medindo-se a resposta de tensão (deformação), sob uma variação de frequência ou de temperatura. Obtém-se assim o comportamento dinâmico-mecânico de um material. Essa técnica é geralmente mais sensível para o estudo de transições vítreas do que o DSC convencional, podendo ainda ser usada para medir transições termodinâmicas de primeira ordem como a fusão ou cristalização (YAMAKI et al., 2002).

A técnica de análise termo-mecânica (TMA) mede o coeficiente de expansividade térmica e a variação de volume de uma amostra em função da temperatura. Nessa técnica são medidas deformações de uma amostra, sob a ação de uma carga não oscilatória, como função da temperatura ou tempo, enquanto o material é submetido a um programa controlado de temperatura.

Yamaki et al. (2002) comparam o uso das técnicas DSC, DMA e TMA na determinação da temperatura de transição vítrea de um poliéster insaturado. As curvas obtidas estão mostradas na Figura 29. Conforme identificado, as temperaturas de transição vítrea variam bastante com o método.



**Figura 29. Curvas de transição vítrea em amostra de poliéster: a)TMA; b)DSC; c)TDMA; (YAMAKI et al., 2002).**

Algumas pesquisas propõem a utilização de um calorímetro, que utilizam a refrigeração termoeletrica, controlando-se com alta precisão a temperatura através da

correção da potência dos elementos Peltier (ZOGG, et al., 2004). O estudo sugere a possibilidade da adaptação do módulo termoeletrico para estudos de propriedades térmicas de materiais.

### **3.2.6. Pesquisas com alimentos congelados**

Industrialmente, propõe-se alcançar a qualidade de produtos em temperaturas abaixo de zero, fazendo com que a transição de água para gelo ocorra por meio de altas taxas de congelamento, o que acarreta na formação de pequenos cristais de gelo. Propostas como o congelamento sob pressão, congelamento com utilização de ultrassom e ainda uso de crioprotetores ou crioprotetores têm sido apresentados como formas de se monitorar a estruturação dos cristais de gelo em produtos congelados (BECKER; FRICKE, 1999; BELLO et al., 1982; CALVELO, 1981; GORMLEY, 1999; KENNEDY, 2000; Mac DONALD; LANIER, 1997; MIYAWAKY et al., 1992; MIYAWAKY et al., 2004; ROOS et al., 1996; ROWE, 2006).

A relação entre estrutura de gelo e taxa de congelamento em alimentos é investigada em termos qualitativos (BELLO et al., 1982) e quantitativos quando relacionada ao tamanho do cristal de gelo com a taxa de congelamento (BEVILACQUA et al., 1979; BOMBEN; KING, 1982; WOINET et al., 1998; MIYAWAKY; YANO, 1992; MIYAWAKI et al., 2004). Esses estudos usaram amostras isoladas em todos os lados exceto um, onde a troca de calor tem lugar, garantindo a transferência de calor unidimensional (geometria plana), mas diferem em relação ao estabelecimento da queda de temperatura na área de secção transversal da amostra.

Os pesquisadores da geometria plana interessam nas relações entre o tamanho representativo do cristal de gelo e localização, tempo de congelamento e taxa de congelamento. Bevilacqua et al. (1979) realizaram estudos histológicos em amostras de bifes de 5 cm em diâmetro e 10 cm em comprimento, congelados sob condições controladas, observando uma relação linear entre o diâmetro médio dos cristais e o logaritmo do tempo característico de congelamento ( $t_c$ ). Esse estudo também correlacionou o tamanho do cristal de gelo extracelular com a velocidade linear da frente de congelamento, obtendo uma relação entre o diâmetro médio do cristal de gelo com o inverso da velocidade da frente de congelamento e o gradiente da frente de mudança de fase. Bomben e King (1982) estudaram a morfologia em tecidos congelados de maçã de 2

cm de diâmetro e 3 mm de espessura, em função da taxa de congelamento, comprovando que o espaço entre os cristais foi proporcional ao inverso da raiz quadrada da taxa de congelamento. Um modelo para descrever o tamanho médio do cristal de gelo foi proposto também por Miyawaki et al. (1989), para géis de proteína de soja e gel de albumina de ovo: observaram que o produto do tamanho representativo do cristal de gelo e a taxa de congelamento foram proporcionais ao coeficiente de difusão da água. Woinet et al. (1998) determinaram a distribuição do cristal de gelo em gel de gelatina congelado em várias condições de operação com e sem adição de cloreto de sódio: um modelo baseado no princípio do subcongelamento resultando da diferença de concentração máxima foi proposto para interpretar relações experimentais.

A utilização de módulo termoelétrico em sistema para o congelamento mostrou-se bastante adequada em sistemas de congelamento por contato (DEMIREL et al., 2007) uma vez que o sistema possibilita frente de congelamento unidimensional além da agilidade e alta precisão no controle da temperatura.

### **3.2.7. Considerações finais sobre estruturação em alimentos**

Verificou-se que a forma, a disposição, o tamanho e a estabilidade dos cristais de gelo formados dependerão de fatores como: tamanho e composição do alimento, temperatura e velocidade de congelamento, binômio tempo-temperatura e condições de estocagem.

A diversidade e complexidade estrutural dos alimentos, aliadas as fortes restrições cinéticas do fenômeno de transição vítrea, limitam a realização de trabalhos teóricos e experimentais na área, mas as linhas de pesquisa, envolvendo o fenômeno de transição vítrea em alimentos congelados, são fundamentais ao desenvolvimento científico e tecnológico.

Considerando, ainda, as limitações dos métodos de caracterização térmica de materiais apresentadas, evidencia-se a necessidade de novos estudos bem como técnicas alternativas para reconhecimento e avaliação das fases de transições em alimentos durante congelamento ou estocagem desses produtos por longos períodos.



## 4 Metodologia

Essa pesquisa científica foi desenvolvida pelo método Hipotético-Dedutivo (CARVALHO, 2006).

O desenvolvimento prático desse trabalho foi norteado por duas considerações básicas: primeiro a aplicabilidade do módulo termoelétrico como equipamento para estudos de congelamento e, em segundo, a necessidade da escolha de um sistema modelo alimentício que possibilitasse a visualização dos cristais de gelo por metodologia rápida, eficiente e de baixo custo. O fluxograma lógico dessa execução encontra-se na Figura 30. A numeração (I a IV) foi utilizada no fluxograma para identificar os quatro diferentes problemas abordados por essa pesquisa. O esquema traz em cores (diferenciadas do preto) cada uma das onze sequências de procedimentos que geraram dados passíveis de discussões e conclusão.

No Quadro 1 especificam-se as quatro hipóteses levantadas para cada um dos problemas abordados. Especificam-se ainda as variáveis selecionadas para avaliação, via ensaios práticos, para cada uma das onze etapas. A numeração identificada na coluna “Metodologia” servirá como subdivisão utilizada ainda nos itens “5. Resultados e Discussão” e “6. Conclusão”.

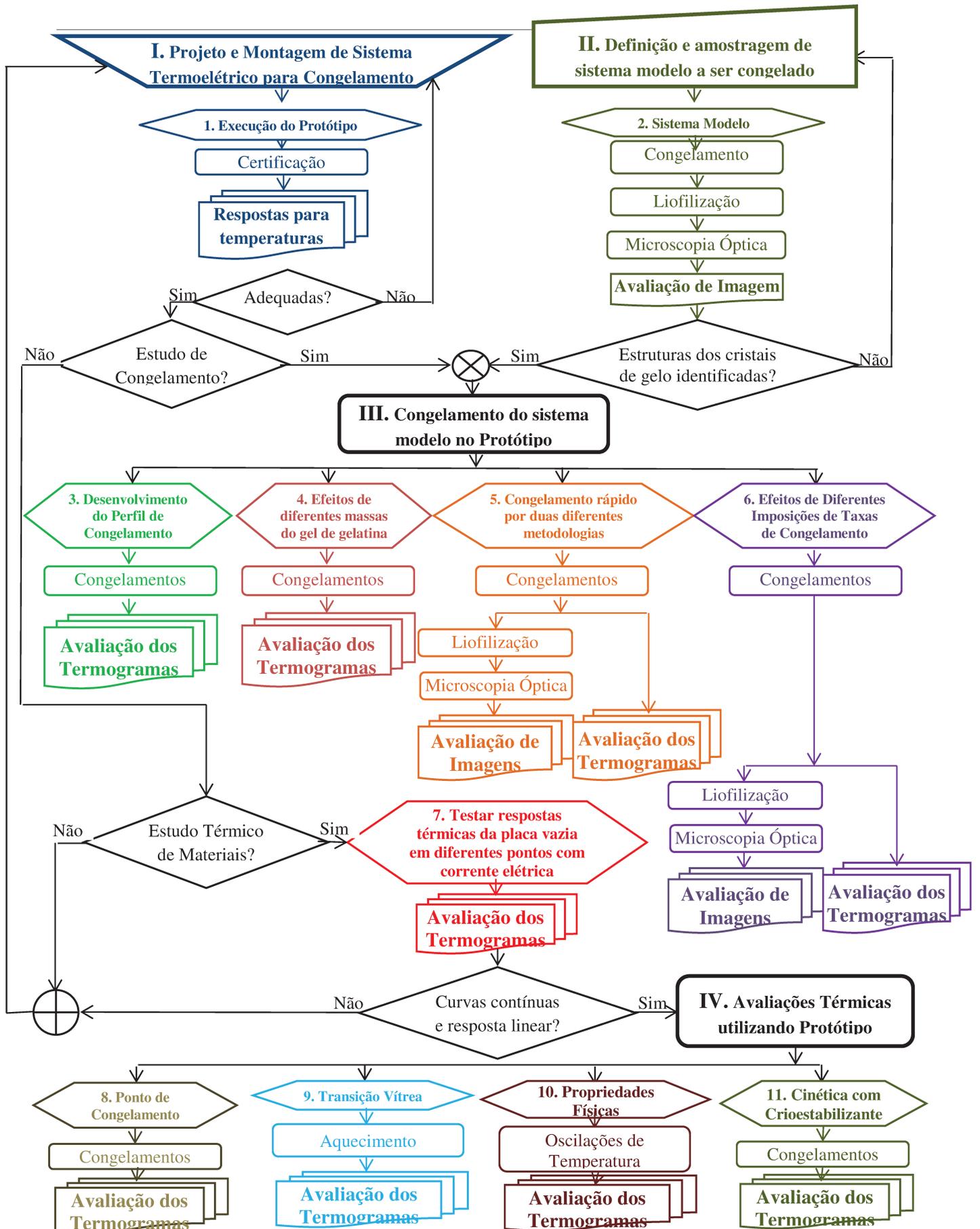


Figura 30. Fluxograma de desenvolvimento do trabalho.

**Quadro 1. Elucidação e desdobramento das etapas propostas ao desenvolvimento do trabalho.**

PROBLEMA	HIPÓTESES	VARIÁVEIS ABORDADAS	METODOLOGIA
I	Sistema termoeletrico é adequado para operações de congelamento por contato direto promovendo fluxo unidirecional de transferência de calor. (p. 57 - 62)	• Condições operacionais a serem estabelecidas: cargas térmicas e temperaturas.	4.1.1. Memorial de cálculos do protótipo de congelamento.
		• Monitoramento do processo, instruções de comando e registro de dados.	4.1.2. Instrumentação do sistema.
		• Agilidade e precisão de respostas dos sensores de temperatura.	4.1.3. Certificação de respostas dos termopares instalados.
II	Gel de gelatina pode ser utilizado como sistema modelo alimentício para estudos de estruturas de cristais de gelo por microscopia óptica após liofilização. (p. 63 - 65)	• Metodologia de amostragem de gel de gelatina 2%.	4.2.1. Definição e padronização das amostras do sistema modelo
		• Parâmetros utilizados durante liofilização e visualização em microscópio óptico.	4.2.2. Identificação estrutural do sistema modelo após congelamento
III	O protótipo termoeletrico montado é adequado para estudos de congelamentos de gel de gelatina. (p. 66 - 75)	• Estruturação do gelo e termogramas em diferentes pontos da amostra	4.3.1. Desenvolvimento do perfil de congelamento do gel de gelatina em placa termoeletrica.
		• Coordenadas (tempo x temperatura) identificadas para diferentes massas de gel em congelamento	4.3.2. Efeitos da massa do gel sobre o perfil de congelamento.
		• Comportamento e estruturação do gel em placa a altas taxas de congelamento	4.3.3. Efeitos da sinergia placa-amostra sobre congelamento e estruturação do gelo.
		• Estruturação do gelo e termogramas para taxas de congelamento impostas de forma diferente	4.3.4. Efeitos das diferentes imposições de taxas sobre congelamento e estruturação do gelo no gel.
IV	A placa termoeletrica é sensível a alterações de amostras submetidas a tratamentos térmicos. (p. 76 - 84)	• Resposta térmica da placa para a região esperada de alterações de propriedades físicas de material	4.4.1. Desenvolvimento de perfil de congelamento para placa vazia.
		• Temperatura de congelamento detectada em termograma durante congelamento em placa	4.4.2. Avaliação do uso do protótipo termoeletrico para detecção do ponto de congelamento.
		• Resposta térmica da placa vazia, para diferentes pontos horizontais durante incremento de corrente	4.4.3. Avaliação do uso do protótipo termoeletrico para detecção da faixa de transição vítrea.
		• Resposta térmica da placa para região de transição vítrea durante tratamento térmico	4.4.4. Avaliação do uso do protótipo termoeletrico para detecção de mudanças de propriedades físicas.
		• Comparação entre perfis de congelamento de gel de gelatina com e sem ingrediente crioestabilizante	4.4.5. Avaliação do uso do protótipo termoeletrico para alterações de cinéticas de congelamento devido uso de crioestabilizante.

## *4.1. Sistema termoelétrico para congelamento: Projeto, Montagem e Avaliação.*

### **4.1.1. Memorial de cálculos do protótipo de congelamento**

**Objetivo da etapa:** Projetar um sistema simples, de baixo custo e hábil para retirada ou acréscimo de calor, de acordo com direção da corrente inserida no módulo.

O projeto e a montagem do sistema de congelamento tiveram, como fundamento, as condições operacionais para utilização de aparato em simples estágio (módulo termoelétrico único) com habilidade para carga térmica máxima de 76 W. O memorial de cálculos para projeto do sistema termoelétrico encontra-se em Resultados e Discussão no item 5.1.1.

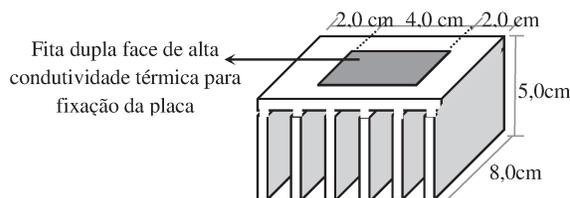
Um dissipador de calor em alumínio foi fixado no lado inferior da placa termoelétrica com fita térmica dupla face adesiva e de alta condutividade térmica. A dissipação de calor foi promovida por convecção forçada com fluido líquido a temperatura controlada (desvio máximo de  $\pm 0,2$  °C) por um banho termostático e sistema com controle on/off independente (com resistência para o aquecimento ou com refrigeração por compressão de vapor). No plano superior da placa termoelétrica puderam ser realizadas operações de aquecimento ou refrigeração (+80°C a -40°C) por contato direto de amostras com área máxima de 4,0 cm x 4,0 cm.

#### 4.1.2. Instrumentação do sistema

**Objetivo da etapa:** Instrumentar o protótipo termoeétrico, garantindo comunicação rápida, diversificada e confiável.

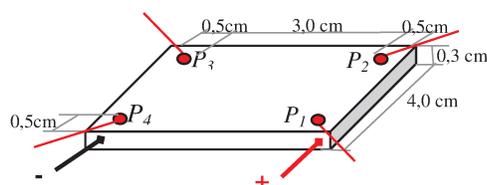
O sistema foi instrumentado com sensores para obtenção dos sinais de temperaturas em pontos especificados. Utilizou-se fonte de potência remotamente controlada via protocolo de comunicação GPIB (*General Purpose Interface Bus*), com possibilidade de imposições de corrente com sensibilidade mínima de 0,001 A.

As medidas de temperatura da amostra e do interior do sistema de congelamento foram realizadas por sensores de temperatura, termopares tipo T, AWG 32, cujas junções de leitura possuíam diâmetro médio aproximado de  $5,0 \pm 0,5$  mm. A calibração dos sensores de temperatura foi realizada pelo método de comparação, com uso de um banho termostático com circulação forçada de solução de propilenoglicol a 50% nas temperaturas de trabalho. Utilizou-se como sensor padrão um termômetro de bulbo de mercúrio aferido (ASTM, precisão  $\pm 0,05^\circ\text{C}$ ). Para a obtenção das funções de correção da temperatura medida pelos sensores, as tomadas de dados de temperatura foram feitas em intervalos de 1 segundo, durante um tempo total de aquisição de 60 segundos, após a estabilização para cada uma das temperaturas de calibração. Foram realizadas regressões lineares com obtenção da equação característica para cada sensor. As relações entre os valores lidos pelos termopares e os valores do termômetro padrão foram analisados obtendo-se a distribuição linear dos dados. As equações de calibração foram estabelecidas por técnica de regressão linear. O critério para seleção da melhor equação de calibração foi fundamentado na determinação do coeficiente  $R^2$ , estimativa do desvio padrão  $\sigma$ . Um dissipador de calor em alumínio, conforme Figura 31, foi fixado no lado quente da placa termoeétrica com fita térmica adesiva dupla face de alta condutividade térmica (Singlass IMS150, marca Implastec®). O resfriamento do dissipador foi feito por circulação forçada de água a  $3,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ , em taxa de 12 L/min. Na parte inferior do módulo, no projeto, adminitru-se  $8,0^\circ\text{C}$ .



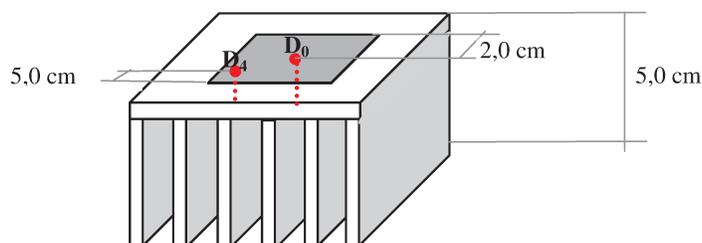
**Figura 31. Dissipador em alumínio fixado a placa termoeétrica por fita térmica adesiva.**

Os termopares foram fixados em posições equidistantes das diagonais superiores da placa termoeétrica ( $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$  e  $P_4$  na Figura 32). A introdução dos cabos foi feita pelas diagonais para os extremos e pela superfície da placa, passando através da cobertura isolante da amostra, para a posição central: isso minimizou a interferência dos fios sobre os fluxos de calor. Para fixação permanente dos medidores de temperatura utilizou-se fita térmica de alta condutividade térmica e baixa condutividade elétrica.



**Figura 32. Disposição dos termopares na placa termoeétrica.**

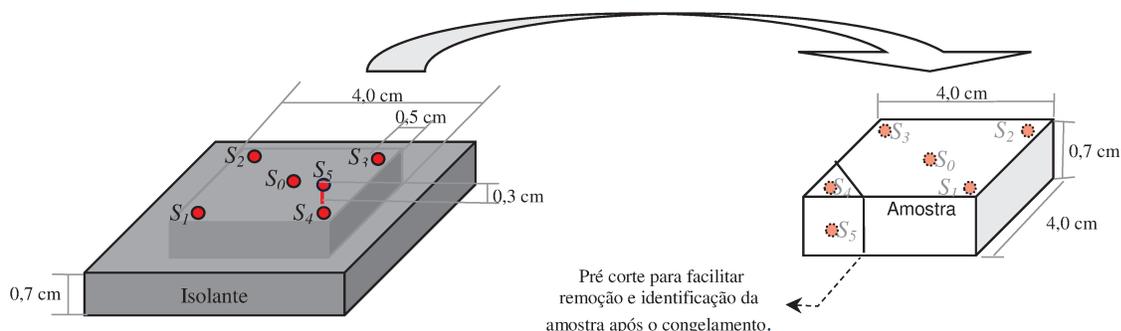
Dois termopares ( $D_0$  e  $D_4$ ) foram colocados em contato com a parte inferior do módulo termoeétrico passando pelos orifícios de 0,1 cm de diâmetro feitos no dissipador em posições central e diagonal esquerda, conforme Figura 33. Foram utilizados ainda termopares para leitura da temperatura interna do ambiente do experimento (sensor fixado a 3,0 cm abaixo da tampa de acrílico) e temperatura do banho (sensor fixado a 3,0 cm de imersão no fluido de refrigeração do dissipador da placa termoeétrica): esses sensores externos a placa foram identificados respectivamente por  $T_a$  e  $T_b$ .



**Figura 33. Detalhes de montagem e instrumentação do dissipador.**

Os termopares nomeados  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ,  $S_4$ ,  $S_5$  e  $S_0$  foram introduzidos na tampa isolante instalados na parte superior da amostra (sensores de temperatura na superfície do gel), esquematizados na Figura 34. O sensor  $S_0$  ocupou a posição central e os sensores  $S_1$  a  $S_4$  foram fixados nas posições equidistantes diagonais do limite superior do gel. O sensor  $S_5$  foi introduzido na amostra a uma profundidade de  $35 \pm 5$  cm. Para garantir a retirada da amostra após congelamento, a despeito da introdução do sensor  $S_5$ , foi efetuado um fino

corte na diagonal da amostra de gel. O corte na diagonal ainda auxiliou na identificação das posições relativas da amostra na placa Peltier, para posterior correlação com a formação dos cristais de gelo. As esquematizações dos posicionamentos desses sensores na superfície da placa ( $P_0, P_1, P_2, P_3$  e  $P_4$ ), na superfície da amostra ( $S_0, S_1, S_2, S_3, S_4, S_5$ ) e no inferior da placa ( $D_0$  e  $D_4$ ) serão apresentadas em Resultados e Discussão no item 5.1.2. Instrumentação do Sistema.



**Figura 34. Esquema de fixação dos termopares na tampa isolante (vertida sobre a amostra).**

Utilizou-se a fonte de potência Hewlett Packard®, modelo 6642-A (Figura 35) com especificações de funcionamento apresentadas no Anexo b. O isolamento térmico da amostra foi feito com manta isolante devidamente impermeabilizada para contato direto entre a superfície e as laterais da amostra.



**Figura 35. Fonte de potência utilizada no sistema de refrigeração termoelétrico.**

A rapidez e complexidade do processo e a precisão necessária à coleta, armazenamento e processamento simultâneo de dados, implicou na necessidade da aquisição eletrônica de sinais com implementação de interface gráfica para processamento e monitoramento dos dados. Os sensores de temperatura foram conectados à unidade de

aquisição de dados, além dos atuadores viabilizando comandos, leitura e registro da corrente e tensão enviada ao módulo termoeletrico. A fonte de potência e a aquisição de dados foram interconectadas ao microcomputador utilizando protocolo de comunicação GPIB por esse permitir simultaneidade, rapidez e segurança tanto no recebimento como envio de dados. O gerenciamento do sistema foi possibilitado pela implementação de interface gráfica, utilizando o MatLab® da MathWorks. As informações foram fornecidas em tempo real e permitiram monitoramento e interferência tanto remota como local.

Considerando que o calor absorvido, na junção fria, é enviado para a junção quente a uma taxa proporcional a corrente que passa pelo circuito, conforme afirmação da teoria proposta ao efeito Peltier, a potência fornecida para queda de temperatura da placa foi definida por incrementos de corrente, até verificação de condições de regime permanente de temperatura da amostra.

Foram realizados testes para certificação quanto às respostas de leituras dos termopares fixados no módulo em diferentes condições de temperatura no banho termostático com a fonte de potência desligada. A temperatura do banho ( $T_b$ ) foi inicialmente estabilizada a  $20,5 \pm 0,1^\circ\text{C}$ , procedendo a registros das respostas dos termopares sobre a placa ( $P_1, P_2, P_3, P_4$ ) e em sua parte inferior ( $D_0, D_4$ ). Após 20 minutos de registros, a temperatura do banho foi regulada para  $10,5 \pm 0,1^\circ\text{C}$  e estabilizada durante 10 minutos com registro das respostas dos termopares em estado estacionário. A seguir, a temperatura do banho foi diminuída para  $0,5 \pm 0,1^\circ\text{C}$ , permanecendo assim por 30 minutos. Finalizando, a temperatura do banho foi deixada a  $-8,5 \pm 0,1^\circ\text{C}$  durante 20 minutos.

A disposição física completa dos equipamentos pode ser vista no Apêndice E.

### **4.1.3. Certificação das respostas dos termopares instalados**

**Objetivo da etapa:** Garantir a confiabilidade de leitura dos sensores de temperatura depois de fixados nos pontos especificados do protótipo.

Ainda, objetivando verificar a eficácia de leitura dos sensores de temperatura, a temperatura do banho foi variada com amostra posicionada sobre a placa, avaliando-se as respostas mínimas dos sensores frente a dois ciclos dessas perturbações.

O tempo e estabilidade de respostas dos termopares frente a distúrbios do banho termostático ainda foram verificados com a presença de amostras de gel de gelatina 2%, conforme condições padrão propostas para congelamento no módulo.

Os resultados foram submetidos a análises de variância (ANOVA) para regressões lineares simples durante condições de estado estacionário para os patamares de temperatura estabelecidos ao banho termostático e ainda Teste de Comparação Múltipla, utilizando a caixa de ferramentas estatístico disponível no MATLAB®.

## 4.2. Sistema alimentício para estudo da estruturação do gelo

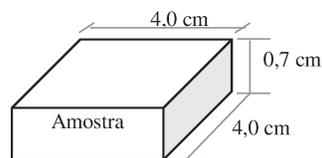
### 4.2.1. Definição e padronização das amostras de sistema modelo

**Objetivo da etapa:** Investigar o melhor padrão de preparo e amostragem do gel de gelatina 2% a ser usado como sistema modelo.

Os alimentos possuem uma grande variedade em estrutura, textura e composição, dificultando os estudos dos efeitos do congelamento e implicando na adoção de sistema modelo alimentício, cujas composições e características sejam bem definidas e facilmente manipuladas. Vários autores (WOINET et al., 1998; CHEVALIER et al., 2000; ZHU et al., 2005) utilizaram o gel de gelatina como sistema modelo alimentar, devido à homogeneidade de sua estrutura tridimensional. A estrutura do gel de gelatina é formada por fios macromoleculares que são solúveis em água acima de aproximadamente 40°C, sendo que abaixo desta temperatura eles progressivamente criam junções locais entre si que formam gradualmente uma rede tridimensional característica da estrutura gel.

Foram definidos procedimentos para obtenção de pequenos volumes de amostra visando alto nível de repetibilidade amostral. Para a preparação do gel de gelatina 2% utilizou-se gelatina em pó, água, agitador mecânico, banho termostático e refrigerador. O pó de gelatina foi adicionado à água e a solução foi agitada por 10 minutos em temperatura ambiente. Em seguida, a mistura foi agitada por 30 minutos a  $80 \pm 2^\circ\text{C}$ . A formação da rede característica do gel foi garantida com maturação a  $4,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$  por 8 horas. A solução a ser maturada foi vertida em diferentes recipientes a fim de verificar o melhor procedimento para amostragem do gel em blocos com área de base de 4,0 cm x 4,0 cm e altura de 0,7 cm (Figura 36). Testou-se:

- a) Formas individuais em alumínio, com as dimensões necessárias para cada amostragem, de onde as amostras foram retiradas com lâminas de aço carbono;
- b) Forma de vidro com 30,0 cm x 30,0 cm com marca em vinco na altura de 0,7 cm, de onde as amostras foram, após geleificação, cortadas com lâminas de aço carbono nas dimensões necessárias à amostragem.
- c) Forma de vidro com 30,0 cm x 30,0 cm com marca em vinco na altura de 0,7 cm, de onde as amostras foram, após geleificação, cortadas com moldes vazados.



**Figura 36. Dimensões da amostra de gel de gelatina.**

As amostras foram colocadas sobre folhas de alumínio, medindo-se a massa e procedendo-se congelamento em freezer comercial.

#### ***4.2.2. Identificação estrutural do sistema modelo após congelamento***

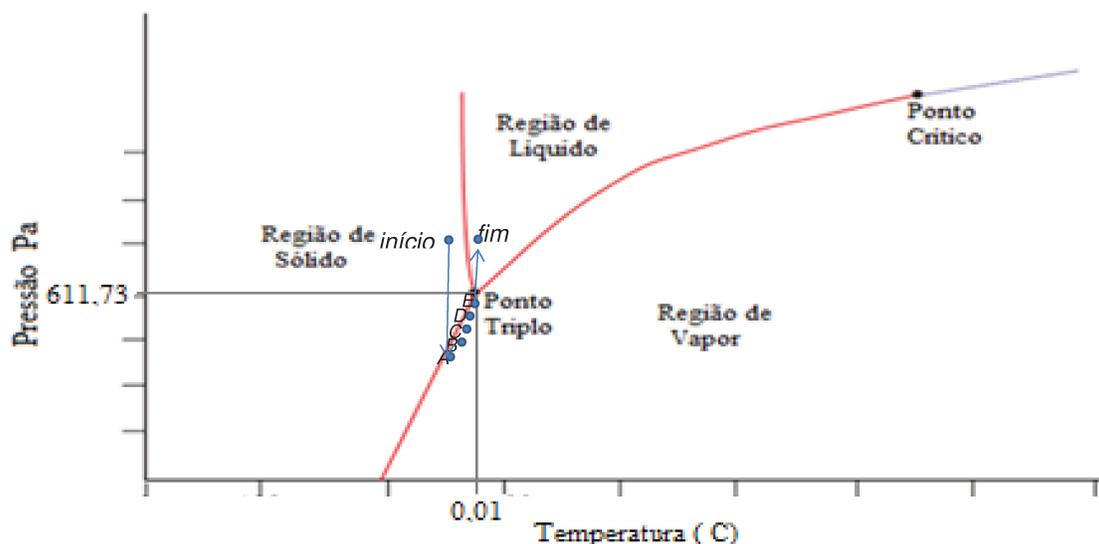
**Objetivo da etapa:** Definir procedimento de liofilização e visualização de estruturas de gelo formadas em gel de gelatina 2% após congelamento.

O estudo dos alimentos congelados ainda encontra limites quanto à visualização do gelo formado, uma vez que metodologias usuais como microscopia eletrônica de transmissão ou varredura são caras e ambientalmente inseguras. Os trabalhos com géis de gelatina congelados, fundamentam-se em Woinet et al. (1998), que utilizou a liofilização para eliminar o gelo por sublimação sem danos a matriz estrutural formada. Os autores sugerem um período de dois ou três dias, sem distinção quanto à massa e dimensões de amostras e ainda sem especificações das condições do binômio tempo-temperatura durante a liofilização. Entretanto, a formação e estabilidade do gelo estão eminentemente relacionadas às características do gel, ao tempo e temperatura de geleificação, as dimensões da amostra e condições impostas de congelamento. Isso sugere que as condições necessárias e suficientes para a liofilização da amostra a ser visualizada em microscopia óptica devem ser definidas e fundamentadas nas características do gel.

Com isso, após o período de 12 horas em congelamento, o gel de gelatina 2% foi colocado em Liofilizador Automático Labconco® para remoção da água formadora dos cristais de gelo e possibilidade de visualização das estruturas em temperatura ambiente. Sendo o gel de gelatina composto por 98% em água, foram consideradas as propriedades da água pura cujo processo de liofilização só é possível quando a temperatura e pressão parcial forem inferiores a do ponto triplo da água, isto é 0,01°C e 611,73 Pa. Com base no ponto trifásico da água, idealizou-se o procedimento de liofilização com diminuição da pressão na temperatura de congelado o que possibilitou a sublimação do gelo, conforme

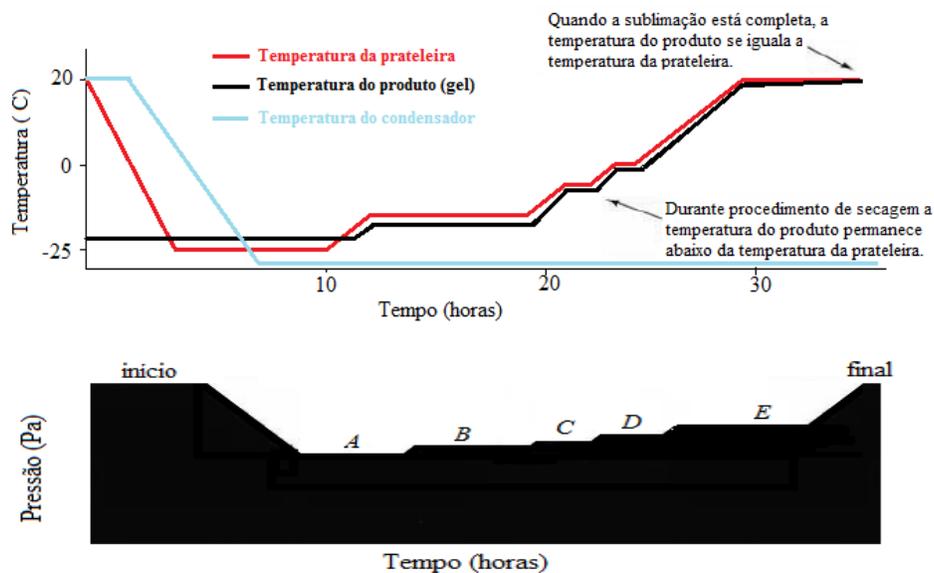
esquematizado na Figura 37. A sequência com aumentos progressivos do binômio temperatura-pressão, sempre abaixo da curva de mudança de fase, também pode ser visualizado no esquema pelos pontos B, C, D e E antecedentes da retomada das condições características ao fim do processo.

Inicializando o processo, a cabine de liofilização foi refrigerada a  $-25,0 \pm 0,2$  °C para inserção das amostras congeladas, sendo então evacuada até 40 Pa. A partir dos dados de pressão de vapor em função da temperatura para água líquida e gelo (conforme Anexo a), o final do processo de liofilização foi monitorado pela temperatura na amostra de controle comparativamente a temperatura do interior da câmara de liofilização: a igualdade entre essas implica no final do processo de sublimação da água. A secagem secundária, feita a partir de 0°C, garantiu a completa secagem do gel.



**Figura 37. Diagrama trifásico para água pura: A, B, C, D e E indicam etapas do processo de liofilização.**

Esquematiza-se na Figura 38 o monitoramento do processo de liofilização realizado. A secagem para sublimação do gelo foi estabelecida por controle da pressão de vácuo versus o aumento da temperatura.



**Figura 38.** Esquema ilustrativo do processo de liofilização do gel de gelatina congelado, conforme etapas A, B, C, D e E especificadas.

Liofilizadas, as amostras foram laminadas e visualizadas em microscópio óptico com lente objetiva 12,5x e optular 1,25 x.

#### 4.3. Sistema termoelétrico aplicado ao congelamento de gel de gelatina

A refrigeração termoelétrica tem sido bastante utilizada, principalmente para fins científicos, devido sua alta habilidade para monitoramento e controle de temperatura. O controle da temperatura da placa fundamenta-se na proporcionalidade e continuidade entre a corrente (estímulo) e a resposta térmica da placa, na lógica de controle “feedback”: a temperatura medida num determinado ponto da placa (variável controlada) é comparada ao valor desejado (“set point”) para realimentação de corrente elétrica (variável manipulada). Na Eq. 9\* verifica-se que a taxa de calor retirado da amostra pela placa termoelétrica durante o resfriamento ( $\dot{Q}_f$ ) é simplificada como sendo diretamente proporcional a corrente elétrica inserida e não propriamente à temperatura.

\*Equação [9]:  $I = \pi \cdot \dot{Q}$

Na Equação 18<sup>†</sup> observa-se a evidência da dependência desta  $\dot{Q}_f$  quanto: a corrente (I), a temperatura do lado frio ( $T_f$ ), a temperatura do lado quente ( $T_q$ ), o coeficiente Seebeck ( $\alpha$ ), a resistência (R) e a condutância térmica do termoelemento (K). Em última análise, essa equação estabelece que a potência elétrica implantada na placa dependerá não somente da corrente elétrica inserida (I), mas também da resistência do termoelemento (R), do coeficiente Seebeck ( $\alpha$ ) e da diferença entre as temperaturas do lado quente e frio do módulo. Assim, é pertinente o questionamento sobre a conveniência em se utilizar uma temperatura do lado frio da placa como parâmetro único ao controle da taxa de retirada de calor.

Sendo de interesse central a utilização da placa como meio de promoção de retirada de calor por taxas bem definidas, tabula-se assim o impacto das variáveis envolvidas:

- ✓ Avalia-se inicialmente o impacto dos parâmetros característico do material do módulo ( $\alpha$ = coeficiente Seebeck,  $\rho$  = resistividade elétrica,  $k$  = condutividade térmica), bem correlacionados na figura de mérito  $Z^\ddagger$  em função da temperatura (Figura 13, Anexo e, Anexo f). A placa em foco é constituída por telureto de bismuto. Constata-se que, a despeito da variação na Figura de Mérito, que dentro do intervalo de temperaturas estabelecidas no presente trabalho (entre  $-20^\circ\text{C}$  e  $80^\circ\text{C}$ ), os efeitos térmicos sobre esses parâmetros podem ser considerados constantes;
- ✓ Tratando-se da corrente elétrica (I): está relacionada diretamente à taxa de calor ( $\dot{Q}$ ), com fator de proporcionalidade representando o coeficiente Peltier ( $\pi$ ). Relaciona-se ainda a taxa de retirada de calor ( $\dot{Q}_f$ ) tendo sua influência direta afetada pelo coeficiente Seebeck ( $\alpha$ ) e influência direta quadrática influenciada pela resistência do termoelemento (R). Para o intervalo de temperatura de trabalho em questão, a ordem de grandeza da resistência do termoelemento estará, aproximadamente, entre  $3,5\Omega$  a  $2,8\Omega^\S$ . O coeficiente Seebeck, entretanto, terá seu valor podendo ser considerado  $0,05\text{ V/K}^{**}$ , teoricamente influenciando menos, comparativamente à influência de R;

<sup>†</sup>Equação [18]  $\dot{Q}_f = \alpha \cdot I \cdot T_f - 0,5 \cdot I^2 \cdot R - K \cdot (T_q - T_f)$

<sup>‡</sup>Equação [15]  $Z = \frac{\alpha^2}{\rho \cdot k}$

<sup>§</sup> O cálculo foi feito aproximando-se a resistência do termoelemento como função polinomial da temperatura, truncada no terceiro termo, calculada para as condições de temperatura máximas e mínimas. Foram tomados os valores tabelados para as constantes do módulo de 127 pares.

<sup>\*\*</sup> Considerações de cálculos similares aos feitos para resistência do termoelemento.

- ✓ Passando à temperatura do lado frio da placa ( $T_f$ ): Relaciona-se à taxa de retirada de calor ( $\dot{Q}_f$ ). A influência direta, entretanto, é comprometida pelo coeficiente Seebeck ( $\alpha$ ). Sua influência ainda está correlacionada ao comportamento da temperatura no lado quente da placa, mas será diminuída pela condutância térmica do termoelemento ( $K$ ), por ser essa estimada em  $0,3 \text{ W/K}^{\dagger\dagger}$ .

Conforme identificado na Revisão Bibliográfica, são escassos os trabalhos reportando dados experimentais obtidos em congelamento por contato direto com placas Peltier. Ressalta-se, que os parâmetros termoelétricos exercem efeito sobre o desempenho dos termoelementos (EMIN, 2006), enfatizando os efeitos das interações entre os portadores de carga elétrica sobre o Coeficiente Seebeck. Instiga-se, assim, a dúvida sobre a isotermicidade ao longo do plano horizontal da amostra e, mais uma vez, sobre a validade de se tomar a temperatura como parâmetro para monitoramento do fluxo de retirada de calor durante estudos para verificação desse efeito sobre a estruturação do gelo. Finalmente, é importante lembrar-se que o processo de congelamento é uma mudança de fase que implica em diferentes comportamentos dos mecanismos de transferência de calor durante as transições: remoção de calor sensível (taxa aproximadamente linear e descendente bem estabelecida) e remoção de calor latente (com liberação de energia e, conseqüentemente, descontinuidade do processo de declínio da temperatura). Questiona-se a influência da massa nas taxas do processo e respostas térmicas da placa, para as mesmas condições impostas de corrente. Com o exposto, foram propostas etapas à investigação, descritas nos subitens que seguem.

---

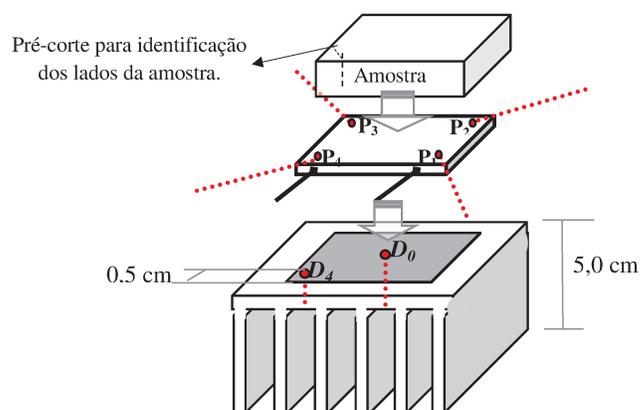
<sup>††</sup> Considerações de cálculos similares aos feitos para resistência do termoelemento.

### 4.3.1. Desenvolvimento do perfil de congelamento do gel de gelatina em placa termoelétrica

**Objetivo da etapa:** Avaliar qual a resposta térmica obtida na placa e se o contato direto da amostra com a placa influenciará ou não a temperatura da superfície para as condições máximas e instantâneas de aplicação de corrente.

O acompanhamento do termograma relativo ao lado quente da placa (interface placa-dissipador) permite uma correlação entre os dois perfis térmicos estabelecidos. Não havendo efeitos decorrentes de mudanças de fase nesse lado, verifica-se se existe influência considerável dessa etapa sobre o funcionamento do módulo.

Por questões práticas, o processo de congelamento é completo quando a maioria da água congelável no centro do produto foi convertida em gelo. Em testes preliminares de congelamento no protótipo do sistema Peltier, constatou-se que a inserção de 3,5 A de corrente e 7,0 V de tensão implicava em temperaturas médias de  $-20 \pm 2^\circ\text{C}$  no gel de gelatina (CAMPANINI et al., 2008). Considerando a correlação direta entre a corrente elétrica e a queda de temperatura da placa, a maior taxa de congelamento foi estabelecida pela imposição direta de corrente elétrica. Os sensores de temperatura considerados nos resultados estiveram posicionados conforme mostrado na Figura 39.



**Figura 39. Posicionamento dos sensores para ensaio de congelamento do gel de gelatina 2%.**

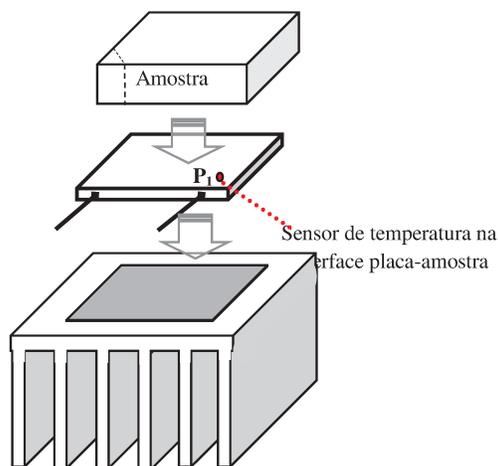
Essa etapa permite a avaliação de termogramas do congelamento promovido com inserção direta de corrente elétrica em rampa (Apêndice A). A escolha do estímulo em rampa foi fundamentada na intenção de acompanhar a resposta térmica da amostra ao longo do abaixamento lento, progressivo e linear da temperatura da placa.

### 4.3.2. Efeitos da massa do gel sobre parâmetros de congelamento

**Objetivo da etapa:** Averiguar, para massas de amostra diferentes, quais os valores de temperatura obtidos nos instantes de subcongelamento, congelamento e final da remoção do calor latente e sensível.

O módulo Peltier para congelamento funciona, conforme visto e similarmente aos demais sistemas de refrigeração, por quantidade de calor a ser retirada. Assim, a temperatura final atingida no processo, estará condicionada à massa e propriedades térmicas do material a ser congelado. O perfil de congelamento obtido com placa termoelétrica para uma amostra específica (gel de gelatina, no presente trabalho), deixa explícitos os pontos característicos do congelamento (subcongelamento, ponto de derretimento e final de retirada de calor latente). Posto isso, conjectura-se se os valores obtidos para esses parâmetros de congelamento da amostra seriam ou não alterados por divergências na massa de gel amostrada.

Essa investigação foi feita através de comparação das curvas de congelamentos para amostras divergentes de 15 a 30% em massa. As amostras foram submetidas a ensaios com inserção de corrente elétrica em incrementos lineares de 0,01A, desde 0,00 A até 3,50 A (interface gráfica utilizada é mostrada no Apêndice A). Foram obtidos termogramas para o sensor na interface placa-amostra fixado de acordo com a Figura 40.



**Figura 40.** Posicionamento do sensor para ensaio de verificação da influência da massa de gel amostrada sobre as características dos termogramas.

### **4.3.3. Efeitos da sinergia placa-amostra sobre congelamento e estruturação do gelo**

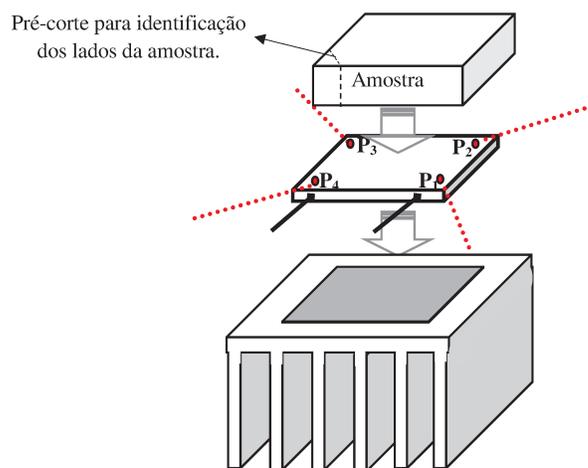
**Objetivo da etapa:** Verificar se existem efeitos sinérgicos entre a placa e a amostra observando como o estabelecimento das condições estáveis de máxima corrente repercutem sobre os termogramas e estruturação dos cristais de gelo.

No presente trabalho, os ensaios de congelamento por contato direto da amostra com a placa e inserção de degrau de corrente (em 3,5 A), utilizando interface gráfica mostrada no Apêndice B, comprovaram que as temperaturas da placa (medidas na interface placa-amostra do lado frio e direto da placa no lado quente) apresentam súbito aumento ao atingir o ponto de congelamento (métodos citados nos itens 4.3.1 e 4.3.2 com resultados em 5.3.1 e 5.3.2). Ainda, constatou-se que a mudança de fase da amostra influencia na resposta térmica do lado frio da placa (súbito aumento da temperatura na interface placa-amostra). Por conseguinte, na prática, embora a corrente seja inserida em degrau, a queda da temperatura da placa está inerentemente associada à resposta térmica da amostra, não constituindo uma frente de congelamento com queda da temperatura em degrau. É razoável conjecturar se o termograma e a estruturação do gelo no gel serão ou não influenciados pela sinergia placa-amostra para condições de temperatura mínima com aplicação do degrau de corrente .

Nesse contexto, essa etapa propõe a avaliação comparativa entre as duas séries que, com mesma potência elétrica para congelamento inserida em degrau (24,5 W), tiveram imposição de diferentes condições para frente de congelamento na interface placa-amostra: 1) série P.R. degrau inserido no conjunto placa-amostra e 2) série P.C. degrau inserido na placa para posterior posicionamento da amostra em sua superfície.

Considerando ainda a existência de diferentes temperaturas dentro do mesmo plano horizontal na amostra, os ensaios de congelamento foram feitos com monitoramento das temperaturas nas extremidades da amostra, por sensores fixados na superfície da placa termoelétrica ( $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$  e  $P_4$ ), conforme especificado na Figura 41. Foram também monitoradas as temperaturas do ambiente interno do sistema ( $T_a$ ) e do fluido de refrigeração da placa ( $T_b$ ). As avaliações estatísticas foram feitas apenas para condições de temperatura em estado estacionário. O sistema possibilitou o monitoramento e registro da corrente e da tensão inseridas no processo com uma interface gráfica permitindo os

comandos, acompanhamentos, registros e análises dos sinais em tempo real. O congelamento foi individualizado, procedendo-se o pré-corte diagonal no canto esquerdo frontal (acima do termopar  $P_4$ ) para identificação das posições relativas na amostra. A montagem do sistema placa-amostra e posicionamento relativo dos termopares na interface também segue apresentado na Figura 41. Após colocação do gel na placa, a configuração permitiu que os sensores da superfície da placa ( $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$  e  $P_4$ ) ficassem imediatamente na interface gel-placa.



**Figura 41. Posicionamento do gel para congelamento com especificação dos termopares  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$  e  $P_4$  fixados na interface placa-amostra em posições equidistantes das arestas.**

#### 4.3.3.1. Avaliação dos Termogramas

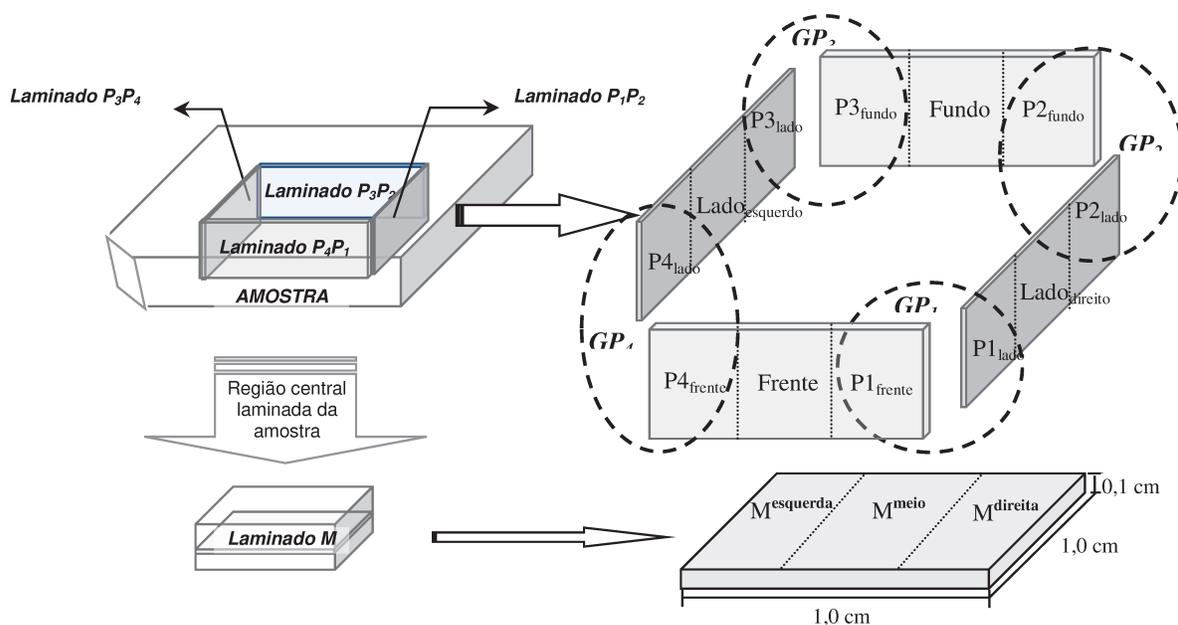
Foi realizada inserção de corrente máxima de 3,0 A, com comparação do momento e magnitude dos pontos de subcongelamento e derretimento obtido. Os termogramas foram traçados a partir dos dados médios para dois ensaios de cada série assim definidas:

- **Placa Resfriada (P.R.):** colocação da amostra em placa até condições de equilíbrio com sistema refrigerado para posterior aplicação do degrau de corrente;
- **Placa Congelada (P.C.):** aplicação de degrau de corrente na placa, aguardando-se condições de estado estacionário das temperaturas mínimas para posterior introdução da amostra a ser congelada.

#### 4.3.3.2. Comparação da estruturação dos cristais de gelo

Após o congelamento a amostra imediatamente retirada do sistema foi estocada em freezer, na temperatura de congelamento. Na sequência, todo material congelado foi liofilizado em aparelho Labconco® para posterior laminação e visualização em microscópio óptico, segundo condições estabelecidas em estudos preliminares (CAMPANINI et al., 2008).

A laminação foi feita no volume central de  $(1,0 \times 0,7 \times 1,0) \text{ cm}^3$  da amostra, tanto no sentido paralelo como perpendicular ao plano de congelamento. Cada lâmina foi subdividida em três partes, devidamente identificadas (Figura 42).



**Figura 42.** Esquema da laminação e nomenclatura da amostra para visualização em microscópio. As notações “GP” referem-se aos agrupamentos das lâminas de acordo com proximidades dos termopares.

As avaliações das imagens foram feitas em duas etapas:

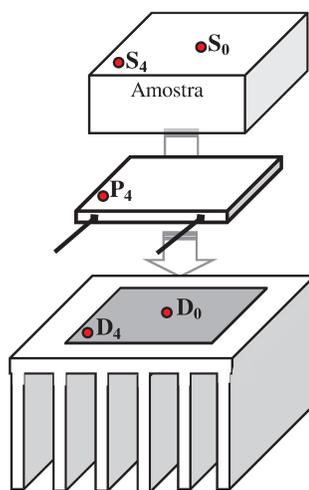
- **Etapa A:** Avaliação do laminado central das amostras, nas posições centrais e laterais. O objetivo foi verificar, a partir da hipótese de homogeneidade estrutural no plano central, o efeito comparativo das duas séries.
- **Etapa B:** Avaliação das imagens obtidas em lâminas seccionadas na direção perpendicular ao fluxo de calor. O objetivo foi verificar o efeito do gradiente de temperatura horizontal sobre a estruturação do gelo em diferentes posições. Esta etapa foi subdividida em dois passos:

- **Passo 1:** Agrupamento das imagens segundo proximidade dos termopares. Aqui as imagens obtidas de cada uma das três regiões das quatro lâminas perpendiculares à placa termoeétrica (laminados  $P_1P_2$ ,  $P_3P_2$ ,  $P_3P_4$  e  $P_4P_1$  na Figura 42), totalizando doze lâminas, foram agrupadas segundo suas proximidades dos termopares posicionados sobre a placa. Isso possibilitou a correlação entre a temperatura local e as formações estruturais do gelo. Os grupos de imagens, nomeados G de grupo seguido da nomenclatura do termopar próximo, foram assim escalonados:
  - **GP<sub>1</sub>** : comparação das imagens das lâminas paralelas ao fluxo de retirada de calor e próximas do termopar  $P_1$ , identificadas na Figura 42 como  $P1_{frente}$  e  $P1_{lado}$ ;
  - **GP<sub>2</sub>** : comparação das imagens das lâminas paralelas ao fluxo de retirada de calor e próximas do termopar  $P_2$ , identificadas na Figura 42 como  $P2_{lado}$  e  $P2_{fundo}$ ;
  - **GP<sub>3</sub>** : comparação das imagens das lâminas paralelas ao fluxo de retirada de calor e próximas do termopar  $P_3$ , identificadas na Figura 42 como  $P3_{fundo}$  e  $P3_{lado}$ ;
  - **GP<sub>4</sub>** : comparação das imagens das lâminas paralelas ao fluxo de retirada de calor e próximas do termopar  $P_4$ , identificadas na Figura 42 como  $P4_{lado}$  e  $P4_{frente}$ ;O objetivo foi estabelecer uma correlação entre a temperatura das quatro bordas e a formação estrutural do gelo.
- **Passo 2:** Comparação das imagens perpendiculares nas posições centrais dessas lâminas. O objetivo foi, partindo-se da premissa que a região central da lâmina perpendicular apresenta homogeneidade estrutural, comparar as unidades estruturais.

#### 4.3.4. Efeitos das diferentes imposições de taxas sobre congelamento e estruturação do gelo no gel

**Objetivo da etapa:** Avaliar o efeito das diferentes taxas de congelamento, para três diferentes metodologias de imposição, comparando os termogramas e as imagens obtidas.

Conforme apresentado na Revisão Bibliográfica e resumido na Figura 43, durante o congelamento os mecanismos de transferência de calor (principalmente de condução e convecção) podem ocorrer concomitantemente aos mecanismos de transferência de massa. Com isso, as formações estruturais do gelo na amostra dependerão das características da amostra (constituição física, disposição das partículas constituintes, concentração, viscosidade, porosidade, entre outros) tanto quanto das condições estabelecidas pelo processo de congelamento (frente ou taxa ou velocidade de congelamento, por exemplo). Para estudos da estruturação do gelo com diferentes taxas de congelamento<sup>‡‡</sup>, torna-se plausível, portanto, garantir a ocorrência da taxa selecionada como sendo o único efeito sobre a amostra.



**Figura 43. Posicionamento do gel para congelamento com termopares colocados no centro (S<sub>0</sub>) e na diagonal (S<sub>4</sub>) da amostra.**

O uso da placa termoeletrica em estudos do congelamento, a despeito dos métodos convencionalmente propostos para congelamento por contato direto, justifica-se pela possibilidade do monitoramento e controle do fluxo de calor. Teoricamente, a refrigeração

<sup>‡‡</sup> Taxa de congelamento aqui definida como sendo a relação da variação de temperatura pelo intervalo de tempo em que ocorre a remoção de calor.

termoelétrica possibilita a retirada de calor por taxa constante em fluxo com direcionamento unidirecional (desde que o isolamento seja perfeito de todas as demais faces que não a interface placa-amostra). Com o sistema termoelétrico proposto nesse trabalho, fixa-se o mecanismo de transferência de calor na interface entre o meio congelante e a amostra, possibilitando a correlação entre diferentes intensidades do fluxo (durante retirada de calor) com os mecanismos de transferência de calor (identificados pelos termogramas) e massa (identificados pelas imagens dos cristais de gelo). Entretanto, os ensaios realizados com imposição de taxas de congelamento rápida em gel de gelatina por duas metodologias (P.R. e P.C. do item 4.3.3.) aludiram quanto à influência de sinergia placa-amostra no desenvolvimento dos perfis térmicos e, conseqüentemente, na formação estrutural do gelo. Havendo sinergia na interface placa-amostra para o desenvolvimento do perfil térmico, deve-se pressupor que não seja a placa o melhor ponto para monitoramento da temperatura quando se deseja estabelecer uma taxa para seu comportamento.

Com o acima exposto, enfatiza-se a importância de se estabelecer procedimentos que garantam o desenvolvimento do processo na taxa de congelamento definida a partir da resposta térmica da amostra, e não da placa.

Para avaliar o efeito do congelamento sob diferentes taxas sobre a estrutura dos cristais de gelo, as amostras foram posicionadas na superfície da placa Peltier. Os testes, feitos em triplicata, foram inicializados a partir do momento em que o sistema apresentava estabilidade de temperatura e fonte de potência desligada. A estabilidade de temperatura do sistema foi considerada a partir do momento no qual as médias, calculadas entre as temperaturas dos sensores posicionados nas extremidades do plano superior da amostra, não apresentavam variações superiores a  $0,5^{\circ}\text{C}$ . Foram inseridos sensores de temperatura para monitoramento da temperatura da placa termoelétrica ( $P_4$ ), dissipador ( $D_0$  e  $D_4$ ) e na superfície da amostra (Figura 43).

Após o sistema atingir equilíbrio térmico, foram realizados os testes de congelamento para três diferentes taxas de congelamento (ver interface gráfica utilizada em Apêndice C), desde 0,0 A até 3,5 A, assim definidas:

- **Rápido (C.R.):** obtido por inserção direta máxima de corrente elétrica;
- **Intermediário (C.I.):** obtido por incrementos de 0,1 A, a cada um segundo;
- **Lento (C.L.):** obtido por incrementos de 0,001 A, a cada um segundo.

Após o congelamento cada amostra foi imediatamente retirada do sistema e estocada em freezer, na temperatura de congelamento. Na sequência, todo material congelado foi liofilizado para visualização. A laminação foi feita retirando o volume central de (1,0 x 1,0 x 1,0) cm<sup>3</sup> da amostra, depois laminando esse volume no sentido horizontal. A região central dessa lâmina foi cisalhada cuidadosamente gerando cada amostra “**M**” a ser visualizada em microscópio.

#### *4.4. Utilização do protótipo termoelétrico para avaliação térmica de materiais*

Considerando um volume de controle no sistema placa-amostra do protótipo montado para esse trabalho (volume aproximado de  $7 \times 10^{-7} \text{ m}^3$ ), e pressupondo desprezíveis as trocas térmicas nas interfaces livres dessa amostra, as trocas energéticas seriam provenientes: da taxa de calor recebida da amostra, da taxa de calor eliminada pelo dissipador e do trabalho elétrico inserido na placa. Mesmo que, apenas o Efeito Peltier seja desejado ao se utilizar uma placa termoelétrica para refrigeração, os efeitos Seebeck<sup>§§</sup> e Thompson também são potencialmente possíveis no processo, além de efeitos termomagnéticos<sup>\*\*\*</sup> menos considerados como os Efeitos de Nerst e Ettinghausen.

Os testes realizados nas etapas precedentes demonstraram a sensibilidade da resposta térmica do módulo frente a respostas térmicas da amostra durante transições de fase tão enfáticas como as de primeira ordem (congelamento), como outras menos incisivas (cross-link do gel). Isso remete a ideia de utilização desse efeito da placa para identificação e caracterização térmica de materiais. A proposta que se estabelece é assistir a resposta térmica de uma amostra durante a imposição de incrementos mínimos e crescentes de corrente. Conjectura-se que se esses incrementos forem da ordem de 0,01 A, será possível atingir a temperatura que provoca alteração estrutural na amostra em processo quase estacionário. A nova conformação estrutural implica, em última instância, em mudanças nas propriedades físicas do material testado e, conseqüentemente, na maneira como a referida amostra responde ao estímulo térmico. A proporcionalidade direta da corrente com a taxa de calor constitui a garantia de estabelecimento de um estímulo proporcionalmente estabelecido, possibilitando a comparação estímulo linear com a resposta inesperada.

Para verificação do exposto, foram feitos nessa etapa testes aplicando o módulo em avaliações térmicas diversas. Os testes com o protótipo foram bancados exclusivamente com amostras semissólidas, em virtude da facilidade de amostragem, colocação sobre a placa e isolamento do sistema. Foi testada ainda a possibilidade para estudos térmicos em condições de aquecimento da amostra.

---

<sup>§§</sup> O coeficiente Seebeck varia com a densidade de carga, temperatura e campo magnético (EMIN, D., 2006).

<sup>\*\*\*</sup> Os efeitos magnéticos ocorridos em decorrência da passagem de corrente elétrica pelos termoelementos é advertido como sendo potencialmente importante na refrigeração termoelétrica por Goldsmid (1995).

#### 4.4.1. Desenvolvimento de perfil de congelamento para placa vazia

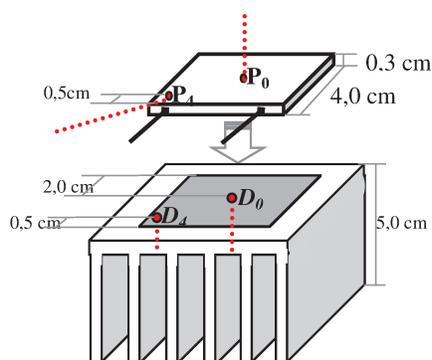
**Objetivo da etapa:** Caracterizar o desenvolvimento do perfil de temperatura na superfície da placa.

Testou-se o protótipo termoelétrico vazio em três etapas sequenciais, descritas nos itens que seguem.

##### 4.4.1.1. Perfil térmico correlacionando lados quente e frio da placa

**Objetivo específico:** Comparar o perfil térmico do lado frio com o do lado quente, verificando se a presença da amostra é fator determinante das discrepâncias térmicas observadas durante congelamento.

Reproduzindo as condições efetuadas para congelamento do gel de gelatina, a placa foi submetida a degrau de corrente de 3,5 A, utilizando interface gráfica apresentada no Apêndice B. Objetivando verificar ainda a eventual divergência de temperaturas estabelecidas para o mesmo plano horizontal da placa vazia, foram registradas duas temperaturas de cada plano (Figura 44): uma no centro ( $P_0$ ) e outra no canto esquerdo frontal ( $P_4$ ); dois sensores atravessando o dissipador nas posições, imediatamente abaixo das anteriores citadas, sendo  $D_0$  no centro do lado inferior da placa e  $D_4$  no canto esquerdo frontal do lado inferior da placa (Figura 44). Toda a superfície foi selada com isolante térmico e o banho regulado para manter a temperatura a aproximadamente  $3,0^\circ\text{C}$ .

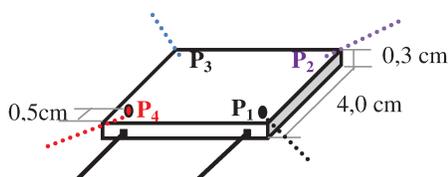


**Figura 44.** Fixação dos termopares para comparação dos perfis de temperatura para lado quente e frio da placa vazia.

#### 4.4.1.2. Perfil térmico avaliado nas quatro extremidades no lado frio da placa

**Objetivo específico:** Verificar se existe divergência térmica, entre os diferentes cantos da porção superior da placa vazia, em condições de aplicação de degrau de corrente

Foram inseridos degraus de 3,5 A em períodos aleatórios, com banho regulado para temperatura ambiente. Essa oscilação possibilitou a verificação da repetibilidade dos resultados em condições transientes. Monitorou-se as temperaturas do banho e para as quatro arestas da porção superior da placa, conforme mostrado na Figura 45.



**Figura 45.** Fixação dos termopares para avaliação do perfil de temperatura nos pontos extremos da placa vazia.

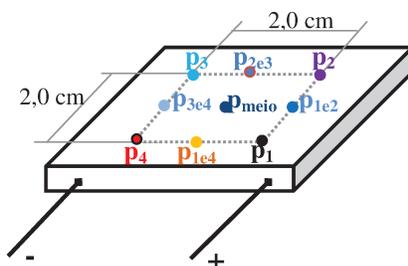
#### 4.4.1.3. Perfil térmico avaliado ao centro do lado frio da placa

##### Objetivos específicos:

- Mapear a temperatura na porção central da placa frente a imposição de degrau de corrente sem presença de amostra;
- Verificar se existe correlação do perfil térmico formado na superfície da placa com a inserção da potência elétrica (corrente e/ou tensão ao longo dos terminais de entrada e saída da placa).

A terceira e última etapa de caracterização térmica da placa termoelétrica teve como foco de acompanhamento térmico a porção central da placa.

A área central de 2,0 cm x 2,0 cm da placa foi mapeada pelos sensores de temperatura posicionados conforme ilustrado na Figura 46.



**Figura 46. Fixação dos termopares para perfil de temperatura no centro da placa vazia.**

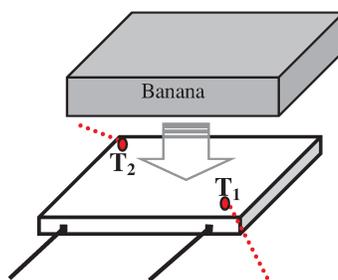
A aquisição dos sinais de temperatura medidos é feita através de leitura indireta estabelecida por blocos de comando, assim, haverá um tempo aproximado de 3 segundos entre as instruções e leituras efetivas das temperaturas. Sendo esta uma etapa com leituras de vários sensores, é importante minimizar o intervalo de tempo tanto entre os comandos de imposição/leitura de potência elétrica e de leitura/registro de temperaturas. Para isso, foi estabelecida uma nova interface gráfica com sequências simplificadas de comandos e leitura sequencial dos sensores em forma de vetor unidimensional (Apêndice D). Essa combinação de processamento dos dados (multitarefa e monotarefa) possibilitou minimizar o tempo de leituras tanto entre duas temperaturas consecutivas como entre dois sensores diferentes, eliminando a possibilidade de eventuais distorções dos resultados devido ao tempo de processamento dos sinais de entrada e saída.

#### 4.4.2. Avaliação do uso do protótipo termoeétrico para detecção do ponto de congelamento

**Objetivo da etapa:** Comparar o ponto de congelamento detectado pelo protótipo com o teoricamente esperado para banana.

Considerando a viabilidade de uso do equipamento termoeétrico montado para detecção de ponto de início de congelamento, optou-se por ensaio de congelamento com outras amostras congeladas na faixa de temperatura de trabalho do protótipo. Tratando-se de alimento semissólido passível de amostragem por laminação, elegeu-se a banana nanica como amostra passível de congelamento no aparato termoeétrico montado.

Foram fatiadas amostras com espessura máxima aproximada de 0,5 cm. Cada amostra foi colocada diretamente sobre a placa, aguardando-se estabilização da temperatura do sistema e procedeu-se ao congelamento por inserção de corrente até 3,5 A. Foram tomados dois pontos ( $T_1$  e  $T_2$ ) para monitoramento da temperatura das amostras, conforme ilustrado na Figura 47.

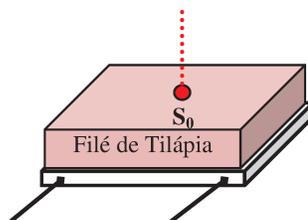


**Figura 47. Posicionamento da amostra de banana laminada para congelamento com especificação dos termopares ( $T_1$  e  $T_2$ ) colocados na interface placa-amostra.**

#### 4.4.3. *Uso do protótipo termoelétrico para detecção da faixa de transição vítrea*

**Objetivo da etapa:** Comparar a faixa de transição vítrea detectada pelo protótipo com o teoricamente esperado para filé de tilápia.

Objetivando verificar a habilidade do sistema termoelétrico montado em detectar outras alterações de propriedades térmicas de materiais em temperaturas superiores a temperatura ambiente em condições de aquecimento da amostra, foram realizados testes com filé de tilápia. A escolha do filé de tilápia foi fundamentada em dados científicos que apresentam sua transição vítrea em 54,7°C (MEDINA-VIVANCO et al., 2007). O procedimento de aumento da temperatura dessa amostra foi estabelecido por inserção de corrente elétrica até 3,5 A, em sentido oposto ao padrão apresentado para refrigeração, em duas séries de ensaios: com incrementos de corrente de 0,001 A com intervalos de tempo de 1 s. Os termogramas acompanharam a curva característica de aquecimento no centro da amostra ( $S_0$ ), conforme Figura 48.

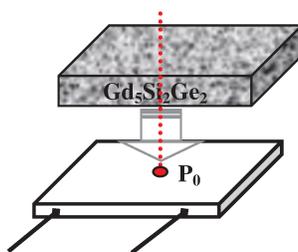


**Figura 48.** Filé de tilápia para congelamento com especificação do termopar colocado no centro da superfície da amostra ( $S_0$ ).

#### 4.4.4. Uso do protótipo termoelétrico para detecção de mudanças de propriedades físicas

**Objetivo da etapa:** Comparar a mudança de propriedade física detectada pelo protótipo com o teoricamente esperado para material magnetocalórico.

Ainda para verificação de uso do equipamento no estudo de mudanças térmicas em materiais durante tratamento a temperaturas superiores a temperatura ambiente, foi aquecida uma amostra de material espalhado uniformemente sobre a placa termoelétrica. O material escolhido para o teste foi o magnetocalórico. A escolha fundamentou-se nos dados recentes da literatura que especificam a ocorrência de transição de fase de material magnetocalórico na faixa 5 a 10 °C (ALVES; SANCHES, 2009). Esse material magnetocalórico ( $Gd_5Si_2Ge_2$ ) está em forma de pó extremamente fino e passível de dispor uniformemente sobre a placa. Ainda, a transição de propriedades térmicas desse material ocorre em faixa de temperatura abaixo da ambiente e ligeiramente acima do ponto de congelamento da água, tornando-o uma amostra adequada para verificação da resposta da placa frente à transição de fase durante tratamento térmico. O sensor de temperatura foi posicionado conforme especificado na Figura 49.



**Figura 49. Posicionamento do sensor para leitura de temperatura ( $P_0$ ) durante aquecimento de material magnetocalórico depositado sobre a placa termoelétrica.**

#### **4.4.5. Uso do protótipo termoeétrico para avaliações no congelamento com uso de crioprotetor**

**Objetivo da etapa:** Avaliar os resultados obtidos após congelamento, em protótipo termoeétrico, de gel de gelatina com e sem crioprotetor.

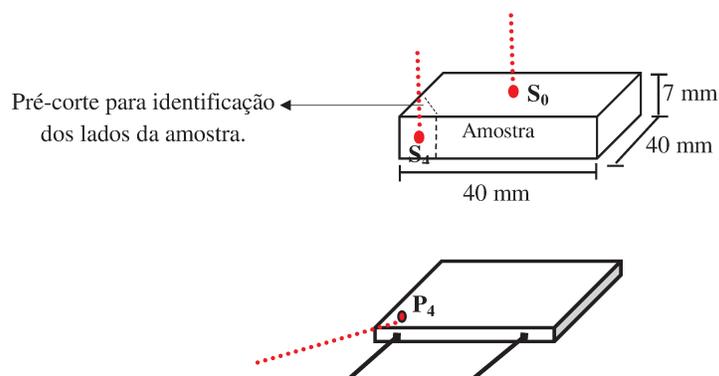
Roos (1995) relata que a maioria dos trabalhos relacionando a formação do gelo com o estado físico do produto concentrado pelo congelamento tem sido feito com soluções binárias tais como açúcares e água. O autor enfatiza que as transições de fase dos açúcares são particularmente importantes em processos de congelamento e para a estabilidade de alimentos congelados, pois agem como crioprotetor. Considerando ainda que o sorbitol apresenta temperatura de congelamento em pico em  $99^{\circ}\text{C}$ , optou-se por sua inserção no gel de gelatina para estudo da alteração na cinética do congelamento em placa termoeétrica.

Foram congelados no protótipo termoeétrico amostras de gel de gelatina com e sem a presença de sorbitol como potencial agente crioprotetor. Para preparação do gel de gelatina 2% utilizou-se gelatina em pó, água, agitador mecânico, banho termostático e refrigerador. O pó de gelatina foi adicionado à água e a solução foi agitada por 10 minutos em temperatura ambiente. Em seguida, a mistura foi agitada por 30 minutos a  $80 \pm 2^{\circ}\text{C}$ . A formação da rede característica do gel foi garantida com maturação a  $4,5 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$  por 8 horas. Os géis com sorbitol foram preparados de maneira análoga aos géis de gelatina 2%, mas substituindo 2% da água por sorbitol.

A solução a ser maturada foi vertida em diferentes recipientes para amostragem do gel em blocos com área de base de 40 mm x 40 mm e altura de 7 mm (Figura 50). Considerando a correlação direta entre a potência elétrica e a queda de temperatura da placa, a maior taxa de congelamento foi assim estabelecida pela imposição da corrente elétrica. Assim, o congelamento de gel de gelatina, utilizando protótipo termoeétrico, foi obtido por corrente elétrica desde 0,0A até 3,5A em procedimentos por degrau e rampa, caracterizando as taxas de congelamento rápida e lenta respectivamente.

Os termogramas foram construídos pelas temperaturas registradas dos sensores instalados no centro da superfície da amostra ( $S_0$ ) na interface placa-amostra ( $P_4$ ) e 0,6 cm acima desse o sensor para cálculo da frente de congelamento ( $S_4$ ), além dos sensores para monitorar a temperatura no lado quente inferior da placa ( $D_0$  e  $D_4$ ) e ainda nas temperaturas do ar ( $T_a$ ) e no fluido do banho termostático ( $T_b$ ). As avaliações estatísticas foram feitas dos testes realizados em triplicata, definindo-se os termogramas médios dos ensaios. O sistema

possibilitou o monitoramento e registro da corrente e da tensão inseridas no processo com uma interface gráfica permitindo os comandos, acompanhamentos, registros e análises dos sinais em tempo real. O congelamento foi individualizado, procedendo-se o pré-corte diagonal no canto esquerdo frontal (eliminando-se canto diagonal com termopares  $P_4$  e  $S_4$ ) para identificação das posições relativas na amostra. A montagem do sistema placa-amostra e posicionamento relativo dos termopares na interface segue apresentado na Figura 50.



**Figura 50. Posicionamento do gel para congelamento com especificação dos termopares fixados na interface placa-amostra ( $P_4$ ) e amostra ( $S_4$ ,  $S_0$ ).**

O procedimento de congelamento foi realizado em degrau e rampa de potência do sistema termoelétrico, para verificação e comparação do momento e magnitude dos pontos de subcongelamento e derretimento obtidos. Todos os testes foram inicializados a partir do momento em que o sistema apresentava estabilidade de temperatura (condições de equilíbrio com a fonte de potência desligada). A estabilidade de temperatura do sistema foi considerada a partir do momento no qual as médias, calculadas entre as temperaturas dos sensores posicionados nas extremidades do plano superior da amostra, não apresentavam variações superiores a  $0,1^{\circ}\text{C}$ .

O congelamento em taxa rápida foi obtido durante teste em degrau e consistiu na introdução de 3,5 A em corrente instantaneamente. O monitoramento remoto do sistema foi feito utilizando interface gráfica apresentada e explicada no Apêndice B.

O teste para obtenção da taxa de congelamento lenta incidiu em rampa de corrente elétrica obtida por incrementos de 0,01 A, a cada segundo, desde 0,0 A até 3,5 A. A taxa de congelamento muito lenta também foi em rampa, mas com incrementos de corrente de 0,001 A. A interface gráfica utilizada para os procedimentos com taxas lenta e muito lenta encontra-se no Apêndice A.



## 5 Resultados e Discussão

### 5.1. Sistema termoeletrico para congelamento: Projeto, Montagem e Avaliação

#### 5.1.1. Memorial de cálculos do protótipo de congelamento

O projeto e a montagem do sistema de congelamento tiveram como base as condições operacionais desejadas, conforme estabelecido como segue.

##### 5.1.1.1 Avaliação da Carga Térmica

A carga térmica a ser suprimida pelo módulo termoeletrico selecionado foi decorrente de apenas duas fontes: perdas de calor através das paredes do isolamento e calor decorrente do resfriamento da amostra, conforme cálculos descritos na sequência.

#### i. PERDAS DE CALOR ATRAVÉS DAS PAREDES DO ISOLAMENTO:

A manta isolante utilizada foi da marca Armaflex® modelo Armacell, com condutividade térmica  $k_i = 2,9 \times 10^{-2} \text{ W/m K}$  e espessura  $x_i = 3 \times 10^{-2} \text{ m}$ , totalizando uma área externa de  $A_i = 160,0 \times 10^{-2} \text{ m}^2$ .

As perdas de calor através das paredes do isolante foram estimadas pela equação:

$$Q_i = (\Delta T_i \cdot A_i) / (x_i \cdot k_i^{-1}) \quad [28]$$

Onde:

$Q_i$  = Calor conduzido através do material a ser congelado [W];

$\Delta T_i$  = diferença de temperatura entre o lado externo e interno do isolante = 44°C;

$k_i$  = condutividade térmica do isolante =  $2,9 \times 10^{-2} \text{ W/m K}$ ;

$A_i$  = área da superfície externa do isolante =  $160 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ ;

$x_i$  = espessura do isolante =  $3,0 \times 10^{-2} \text{ m}$ ;

$$Q_i \cong 0,7 \text{ W}$$

#### ii. CALOR DECORRENTE DA REFRIGERAÇÃO DA AMOSTRA:

O calor a ser retirado da amostra foi estimado pela equação:

$$Q_{gel} = m \cdot [c_{p\_Resf} \cdot (T_i - T) + L + c_{p\_Cong} \cdot (T - T_f)] \quad [29]$$

Onde:

$m$  = massa de amostra a ser refrigerada = 10 [g];

$c_{p\_Resf}$  = calor específico da amostra resfriada = 0,99 cal/g°C = 4,18 J/kg K;

$c_{p\_cong}$  = calor específico da amostra congelada = 0,50 cal/g°C = 2,09 J/ kg K;

$T_i$  = temperatura inicial da amostra a ser resfriada = 4°C;

$T$  = temperatura de congelamento = 0°C;

$T_f$  = temperatura final da amostra congelada = -40°C;

$L$  = calor latente de congelamento da amostra = 80 cal/g = 334,9 J/g.

Obteve-se assim:

$$Q_{gel} \cong 69,3 W$$

A carga térmica total calculada:

$$Q_{Total} = Q_i + Q_{gel} \cong 70 W$$

#### 5.1.1.2. Seleção do módulo termoelétrico

A partir das condições operacionais estabelecidas para efeitos de projeto e do valor necessário de potência do módulo, selecionou-se o módulo termoelétrico comercial da marca TE Technology, modelo TE-127-1.4-1.15, com características físicas e operacionais apresentadas no Anexo c.

### 5.1.2. Instrumentação do sistema

A montagem completa do protótipo é mostrada na Figura 51.

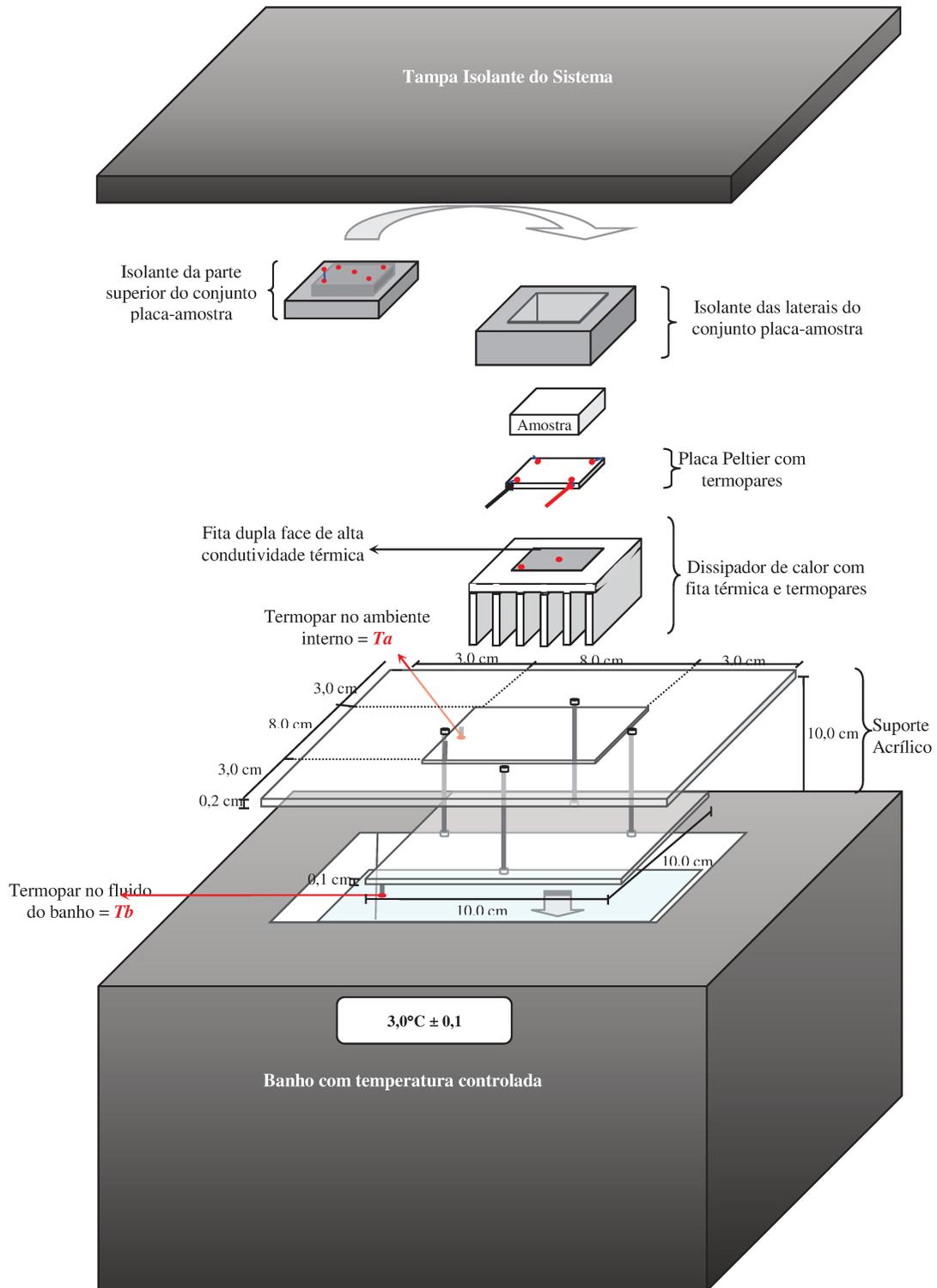


Figura 51. Vista explodida do protótipo termoeletrico.

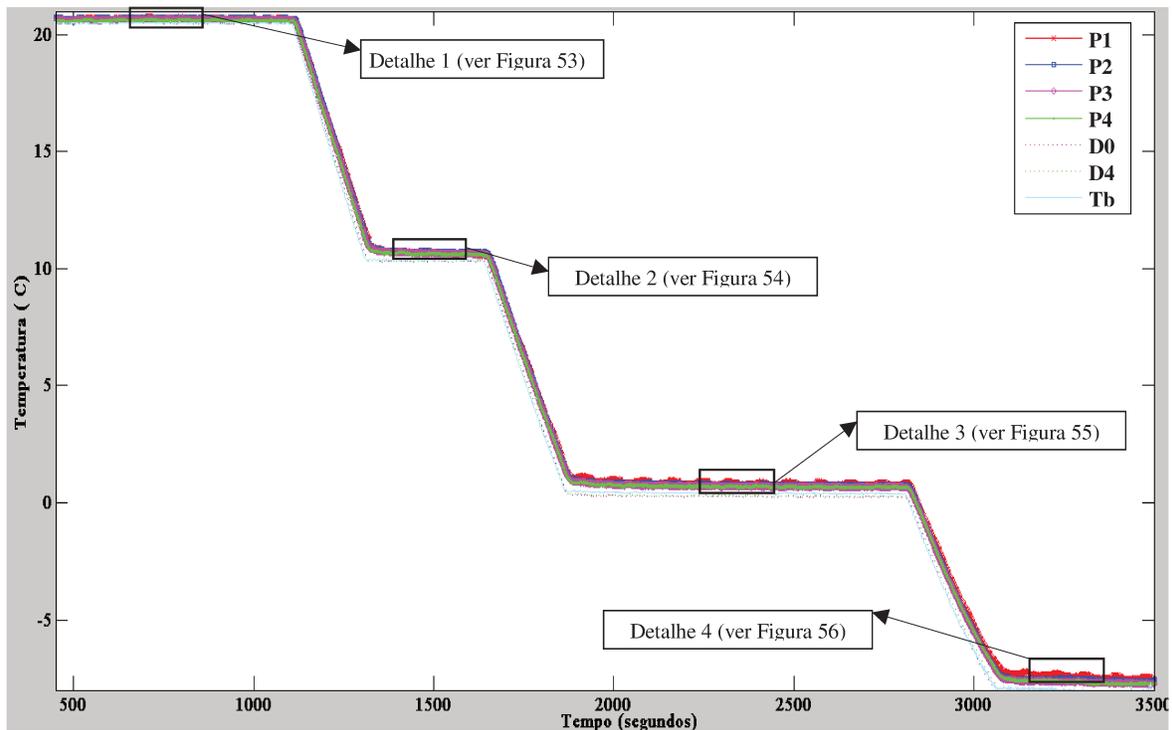
Foram obtidas equações lineares para todos os sensores calibrados, conforme Tabela 1. Com vistas aos valores estatisticamente obtidos, o desvio padrão para cada um dos sensores foi menor ou igual ao valor de desvio padrão adotado para termopares do tipo “T” ( $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ ). O sensor D<sub>0</sub> apresentou o menor desvio. Confirmou-se a repetibilidade.

**Tabela 1. Equações e desvios de calibração dos termopares.**

<b>Equação</b>	<b>Forma</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>Desvio Padrão</b>
$P_0 = 1,0 \cdot T_{\text{medida}} + 0,3$	linear	0,997	0,4
$P_1 = 1,0 \cdot T_{\text{medida}} + 0,2$	linear	0,998	0,5
$P_2 = 1,0 \cdot T_{\text{medida}} + 0,2$	linear	0,999	0,5
$P_3 = 1,0 \cdot T_{\text{medida}} + 0,2$	linear	0,998	0,5
$P_4 = 1,0 \cdot T_{\text{medida}} + 0,2$	linear	0,998	0,5
$D_0 = 1,0 \cdot T_{\text{medida}} + 0,1$	linear	0,999	0,3
$D_4 = 1,0 \cdot T_{\text{medida}} + 0,2$	linear	0,999	0,4
$T_a = 1,0 \cdot T_{\text{medida}} + 0,1$	linear	0,998	0,4
$T_b = 1,0 \cdot T_{\text{medida}} + 0,2$	linear	0,999	0,5
$S_0 = 1,0 \cdot T_{\text{medida}} + 0,2$	linear	0,997	0,4
$S_1 = 1,0 \cdot T_{\text{medida}} + 0,1$	linear	0,998	0,5
$S_2 = 1,0 \cdot T_{\text{medida}} + 0,3$	linear	0,997	0,4
$S_3 = 1,0 \cdot T_{\text{medida}} + 0,2$	linear	0,998	0,4
$S_4 = 1,0 \cdot T_{\text{medida}} + 0,2$	linear	0,997	0,3
$S_5 = 1,0 \cdot T_{\text{medida}} + 0,2$	linear	0,999	0,3
$S_0 = 1,0 \cdot T_{\text{medida}} + 0,3$	linear	0,996	0,5

### 5.1.3. Certificação de respostas dos termopares instalados

Na Figura 52 é mostrado o termograma das temperaturas registradas para os diferentes termopares fixados no plano superior e inferior da placa termoelétrica vazia, durante o teste a diferentes temperaturas do banho termostático com fonte de potência sem inserção de corrente. Nas Figuras 53 a 56, apresentam-se ampliações dos intervalos selecionados dos termogramas da Figura 52. Os resultados demonstraram que não houve diferença estatisticamente significativa entre as temperaturas médias registradas pelos termopares posicionados no topo ou na parte inferior da placa termoelétrica.



**Figura 52.** Termogramas dos termopares postos acima (P1, P2, P3, P4) e abaixo (D0, D4) da placa peltier. Testes em temperaturas descendentes do banho ( $20,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$ ;  $10,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$ ;  $0,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$ ;  $-8,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$ ) e fonte de potência desligada.

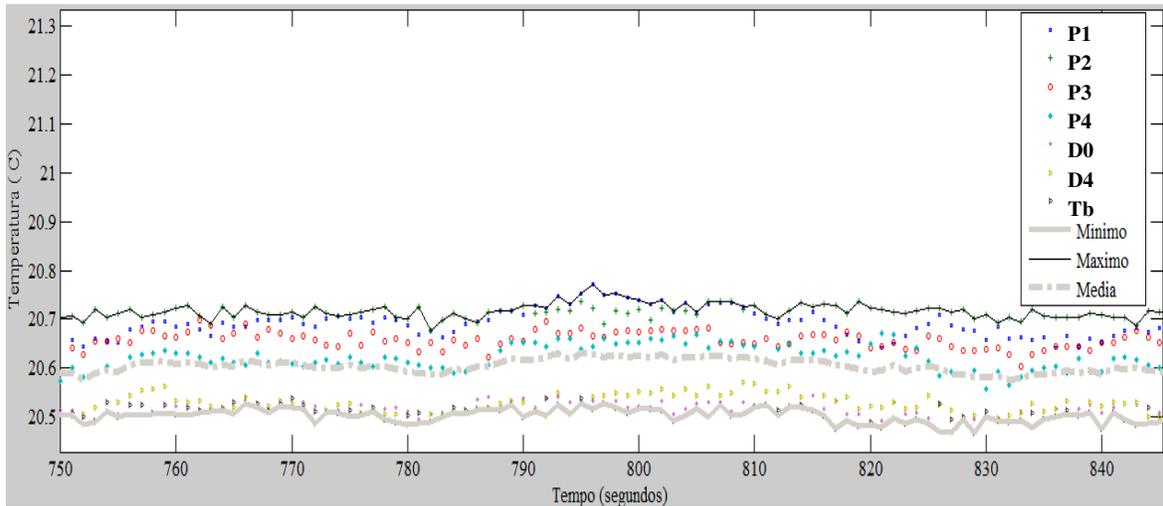


Figura 53. Ampliação do “Detalhe 1” especificado na Figura 52.

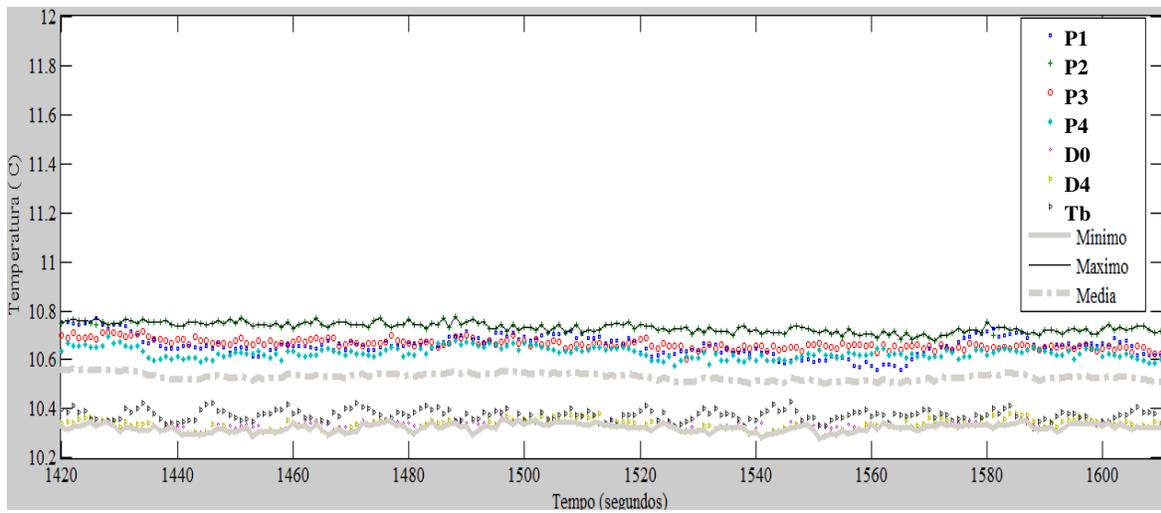


Figura 54. Ampliação do “Detalhe 2” especificado na Figura 52.

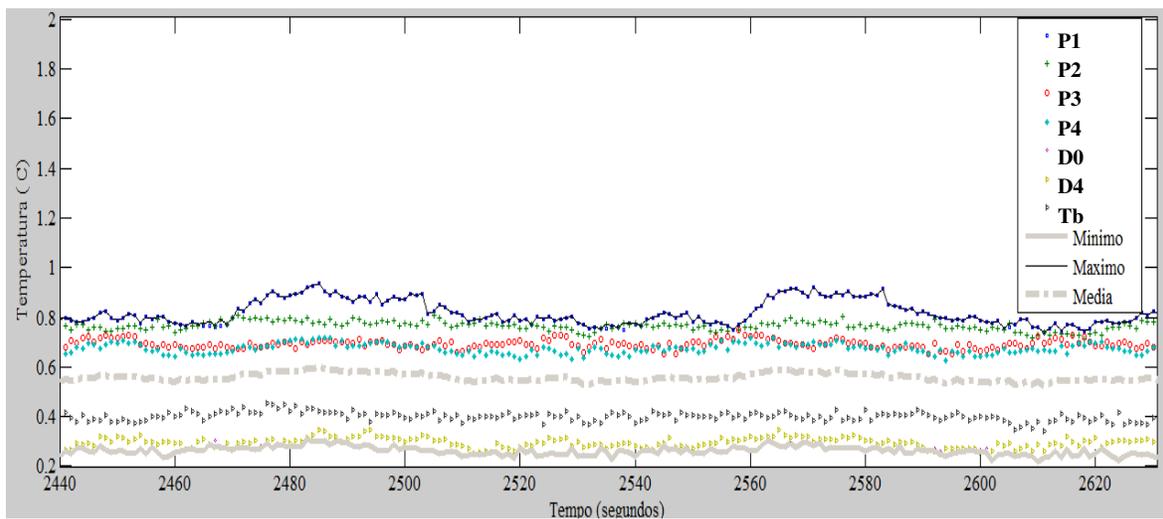


Figura 55. Ampliação do “Detalhe 3” especificado na Figura 52.

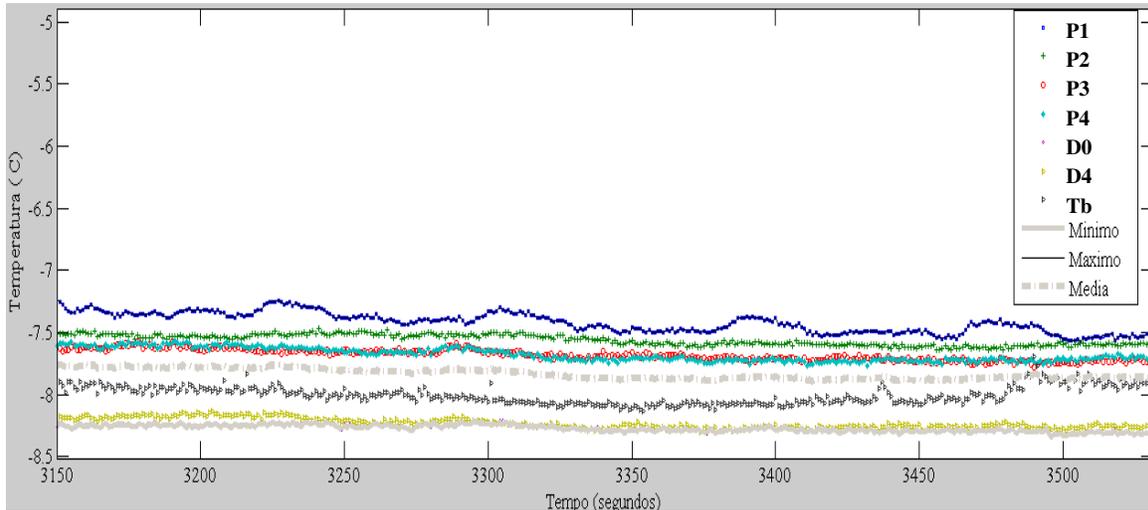


Figura 56. Ampliação do “Detalhe 4” especificado na Figura 52.

Os desvios padrão e a variância foram calculados para todos os termopares em cada intervalo de tempo (Figura 57). Ambos aumentaram com o decréscimo da temperatura do banho, concordando com o esperado. Houve uma pequena diferença de temperatura entre os ambientes interno e externo ao protótipo ( $0,5^{\circ}\text{C}$ ), sendo esse um resultado coerente ao esperado uma vez que o isolante térmico não é ideal. Esses resultados comprovam que o desempenho das medidas de temperatura dos termopares em suas posições fixas é adequado, com um desvio padrão máximo de  $0,4^{\circ}\text{C}$  e variância de  $0,1^{\circ}\text{C}$ , certificando o posicionamento e leitura dos sensores.

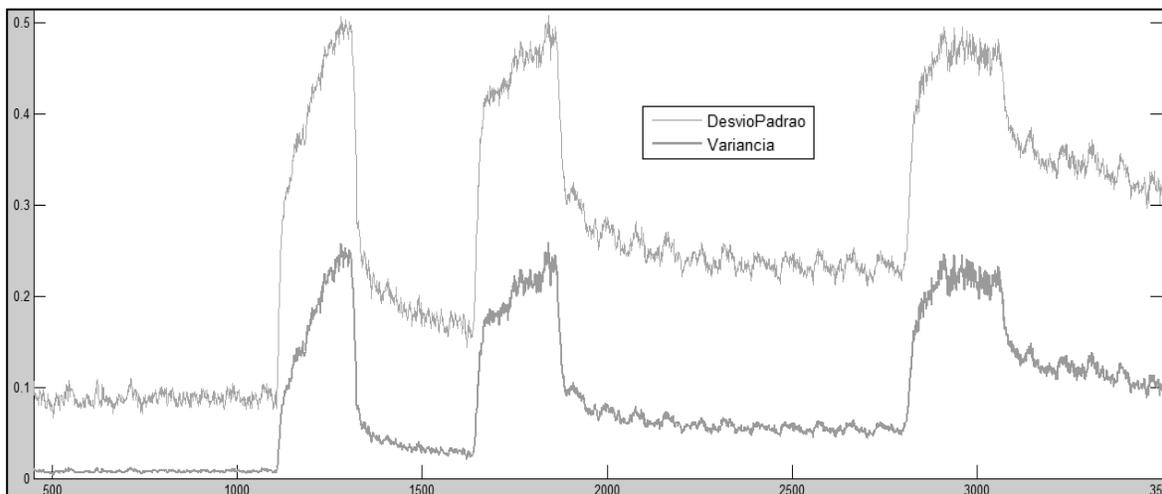
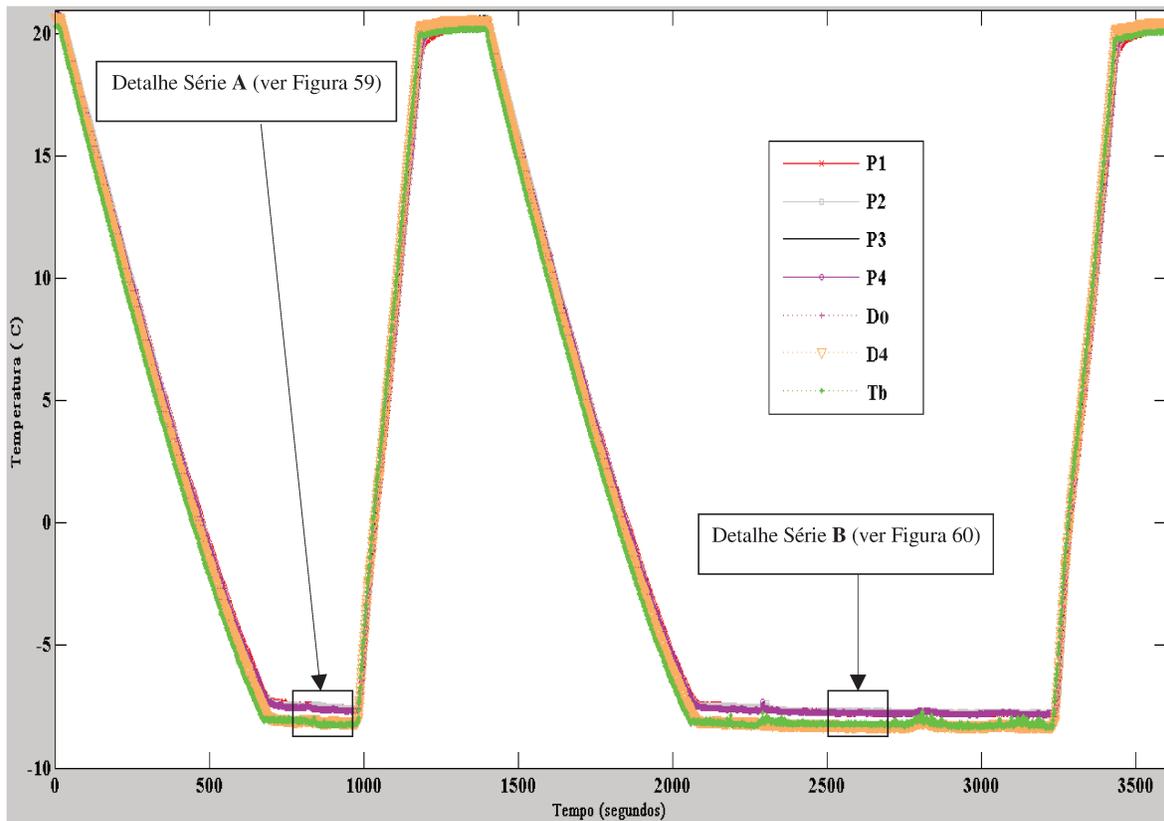


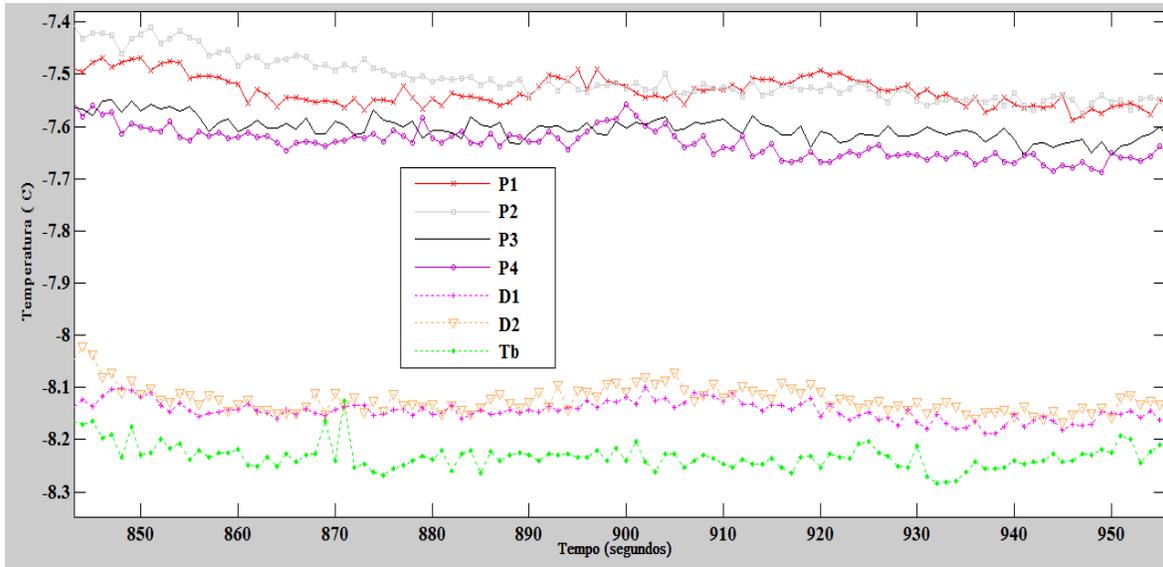
Figura 57. Desvio padrão e variância média para registros de temperaturas dos termopares em cada instante durante testes com temperaturas descendentes do trabalho ( $20,5 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ ;  $10,5 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ ;  $0,5 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ ;  $-8,5 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ ) para fonte de potência sem envio de corrente.

O posicionamento das amostras não pode acarretar em gradiente de temperatura significativo para o teste de congelamento no sistema termoeletrico. Isso foi demonstrado registrando as respostas térmicas dos sensores frente a oscilações de temperatura no ambiente do sistema, com amostra posicionada em placa desligada. Na Figura 58 mostram-se as respostas dos termopares para o teste com dois patamares de oscilações de temperatura do banho entre  $-8^{\circ}\text{C}$  e  $20^{\circ}\text{C}$  em presença de  $9,5 \pm 0,1$  g em amostra de gel de gelatina 2%, na área  $4,0 \times 4,0$  cm do módulo. Em detalhes, ampliados na região selecionada da Figura 58 e mostrados nas Figura 59 e Figura 60, destacam-se os dois patamares para temperaturas mínimas nos intervalos estatisticamente avaliados:

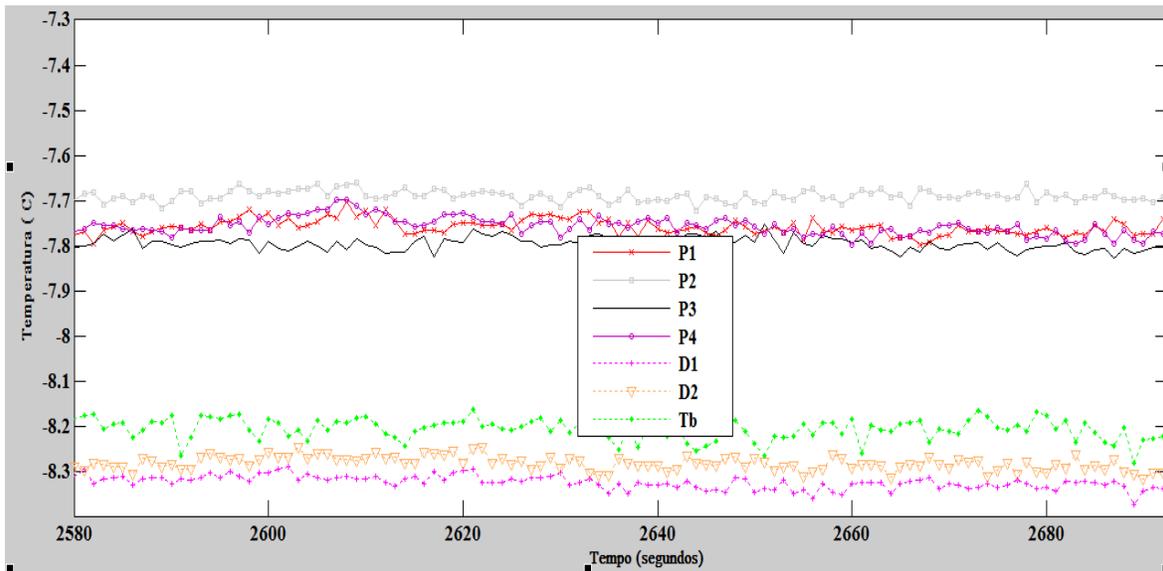
- **Série A:** durante 300 segundos de banho em estado estacionário a  $-8,2 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ ;
- **Série B:** durante 420 segundos de banho em estado estacionário a  $-8,2 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 58.** Amostra posicionada sobre a placa e banho (Tb) oscilando entre  $20,5 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$  e  $-8,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ . Termopares fixados na interface amostra-placa (P1, P2, P3, P4) e lado inferior da placa (D0, D4).



**Figura 59.** Ampliação do detalhe especificado na Figura 58.



**Figura 60.** Ampliação do detalhe especificado na Figura 58.

As médias calculadas para as temperaturas registradas em cada termopar durante os períodos avaliados encontram-se na Tabela 2. As temperaturas médias registradas para a superfície da placa (P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub>, P<sub>4</sub>) diferiram 0,6°C das temperaturas registradas para a parte inferior da placa (D<sub>0</sub>, D<sub>4</sub>, T<sub>b</sub>) demonstrando a coerência da montagem, uma vez que existe gradiente de temperatura entre os dois planos: fluido líquido na parte inferior e fluido gasoso sobre a placa. Os testes ANOVA e de Comparação Múltipla para as duas séries (Série A e Série B) confirmaram a ausência de diferença estatística significativa ao nível de significância de 5% entre os termopares na superfície ou inferior da placa. Confirmou-se,

ainda, a rapidez e paralelismo de respostas entre os termogramas durante todo o período, tanto de aumento como diminuição de temperatura do banho.

**Tabela 2. Temperaturas médias registradas durante condições estacionárias (banho a  $-8,2 \pm 0,5^\circ\text{C}$ ).**

Estado Estacionário	Temperaturas médias ( $^\circ\text{C}$ )						
	$\bar{T}_b$	$\bar{D}_0$	$\bar{D}_4$	$\sigma = \pm 0,1^\circ\text{C}$			
				$\bar{P}_1$	$\bar{P}_2$	$\bar{P}_3$	$\bar{P}_4$
<b>Série A</b>	-8,2	-8,1	-8,1	-7,4	-7,4	-7,6	-7,6
<b>Série B</b>	-8,2	-8,2	-8,2	-7,6	-7,6	-7,6	-7,6

## 5.2. Sistema alimentício para estudo de estruturas de cristais de gelo

### 5.2.1. Definição e padronização das amostras do sistema modelo

Os resultados médios das massas das amostras de gel para cada uma das três metodologias de obtenção de amostras encontram-se listados na Tabela 3. Para os casos das amostragens a partir de formas individuais, houve sempre perda parcial significativa de massa de gel no momento da retirada da forma. O preparado de melhor repetibilidade foi definido como o em forma única, amostrado por corte, utilizando lâmina em forma vazada de alumínio.

**Tabela 3. Massas médias de gel de gelatina amostrado por diferentes metodologias.**

Metodologia de amostragem	Formas individuais em polietileno	Formas individuais em alumínio	Cortes de gel maturado com molde
Massa média(g)	8,3 ± 1,7	8,5 ± 1,1	9,7 ± 0,5

Considerando a condutividade térmica do gel de gelatina função linear (LENTZ, 1961):

$$k_{\text{gel},2\%} = (5,07 - 0,02 \cdot T) \quad [30]$$

Onde:

$k_{\text{gel},2\%}$  = condutividade térmica do gel de gelatina 2% [W/ cm<sup>2</sup> (°C/cm)];

T = temperatura do gel de gelatina 2% [°C];

Assim, para gel de gelatina a -20°C:

$$k_{\text{gel},2\%,-20^\circ\text{C}} \approx 5,47 \text{ W/ cm}^2 \text{ (}^\circ\text{C/cm)}$$

O sistema de amostragem por corte do gel maturado com forma mostrou-se mais adequado, uma vez que apresentou o menor desvio padrão (0,5 cm).

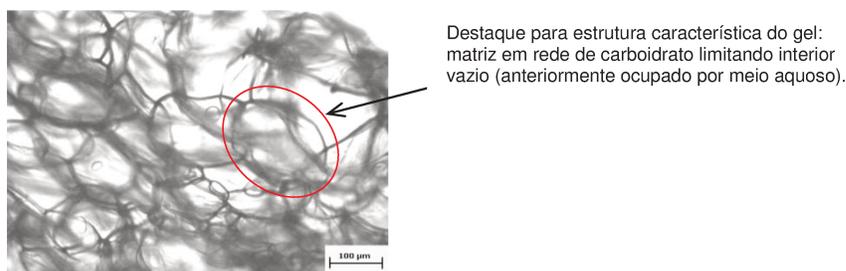
### 5.2.2. Identificação estrutural do sistema modelo após congelamento

O procedimento de liofilização, realizado em patamares, possibilitou a agilização do processo de eliminação da água dos cristais em etapas conforme Tabela 4.

**Tabela 4. Especificações das condições utilizadas para liofilização do gel de gelatina 2%.**

Etapa	Temperatura (°C)	Tempo (horas)	Rampa (°C/min)
A	-25	10	0,5
B	-10	10	0,5
C	-5	2	0,5
D	0	1,0	0,5
E	20	1,0	0,5

A liofilização foi bem sucedida em todos os testes, obtendo-se amostras passíveis de laminação manual. As visualizações das lâminas de gel de gelatina congeladas e liofilizadas foram possíveis com microscópio óptico (lente objetiva 12,5x e optular 1,25x); com captura de imagem digital (Figura 61).



**Figura 61. Imagem em microscópio óptico de gel de gelatina 2% congelado e liofilizado.**

Observou-se, conforme esperado e constatado na Figura 61, as diferentes camadas de matrizes estruturais do gel de gelatina em sua estrutura característica: rede de carboidratos cerrando, de forma ovalar matriz aquosa. Os resultados foram suficientes para comprovar a possibilidade de uso da microscopia óptica para visualização comparativa das estruturas formadas pelos cristais de gelo, uma vez que a liofilização possibilitou a remoção da água sem prejuízos à estrutura da matriz e a microscopia permitiu o acompanhamento do espaço antes ocupado por essa água.

Comparativamente a outras verificações estruturais de matrizes alimentícias formadas a baixas temperaturas (microscopia eletrônica de transmissão por crio-substituição, microscopia eletrônica de varredura a baixa temperatura, microscopia óptica a baixa temperatura), que implicam em alto custo ou ainda utilização de reagentes altamente contaminantes, esta metodologia mostrou-se simples, rápida, ambientalmente segura e economicamente viável.

### *5.3. Sistema termoeletrico aplicado ao congelamento de gel de gelatina*

#### **5.3.1. Desenvolvimento do perfil de congelamento do gel de gelatina em placa termoeletrica**

As curvas de temperaturas obtidas durante congelamento de  $9,5 \pm 0,5$  g de gel de gelatina 2% em degrau de corrente (0,0 a 3,5 A) estão mostradas na Figura 62, contendo P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub> e P<sub>4</sub> (termopares no lado frio da placa). A Figura 63 apresenta D<sub>0</sub>, D<sub>4</sub> (no lado quente). Verifica-se a consonância entre esses termogramas e o teoricamente proposto para alimentos por Zaritzky (2000): partindo-se da estabilização da amostra, identificada na Figura 62 como ponto A (aos 1042 segundos com temperatura média para os pontos amostrados em  $2,6 \pm 0,1^\circ\text{C}$ ), quando inicializou o degrau de corrente e, com esse, a remoção do calor sensível até atingir o ponto de sub-congelamento identificado com “Sub” (destacado e ampliado na Figura 64, para cada um dos termopares, exatamente aos 1046 segundos); precisamente aos 1047 segundos ocorreu o característico aumento súbito da temperatura identificado com “B”; seguiu-se inclinação, com queda de temperatura característica da remoção de calor latente da amostra. Foram calculados os valores médios de temperatura na placa (P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub>, P<sub>4</sub>) para os diferentes instantes característicos do congelamento especificados na Figura 62 (T<sub>i</sub>, Sub, A e B). Para comparação estatística dos valores em cada ponto, foram utilizados procedimentos lineares gerais, tendo sido a significância determinada por Teste de Tukey que estabeleceu a ordem com diferença estatisticamente significativa em nível de 5%: valores estatisticamente diferentes entre si foram identificados com letras sobrescritas minúsculas diferentes; valores estatisticamente iguais receberam letras minúsculas iguais sobrescritas. Esses resultados encontram-se organizados na Tabela 5.

Conforme esperado para processo de congelamento, durante a nucleação, ocorre liberação de calor no sistema o que acarreta em aumento na temperatura caracterizando o subcongelamento identificado por “B” na Figura 62 e na Tabela 5. Observa-se, entretanto, que houve divergência significativa entre as temperaturas dos sensores do mesmo plano (P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub> e P<sub>4</sub>), no instante de leitura que antecedeu o aumento súbito da temperatura. Essa divergência pode ser justificada pelo o gradiente de temperatura que se forma no plano

horizontal da placa: o ponto de sub-congelamento depende da potência de resfriamento e, por sua vez, a potência de resfriamento maior será a de menor temperatura.

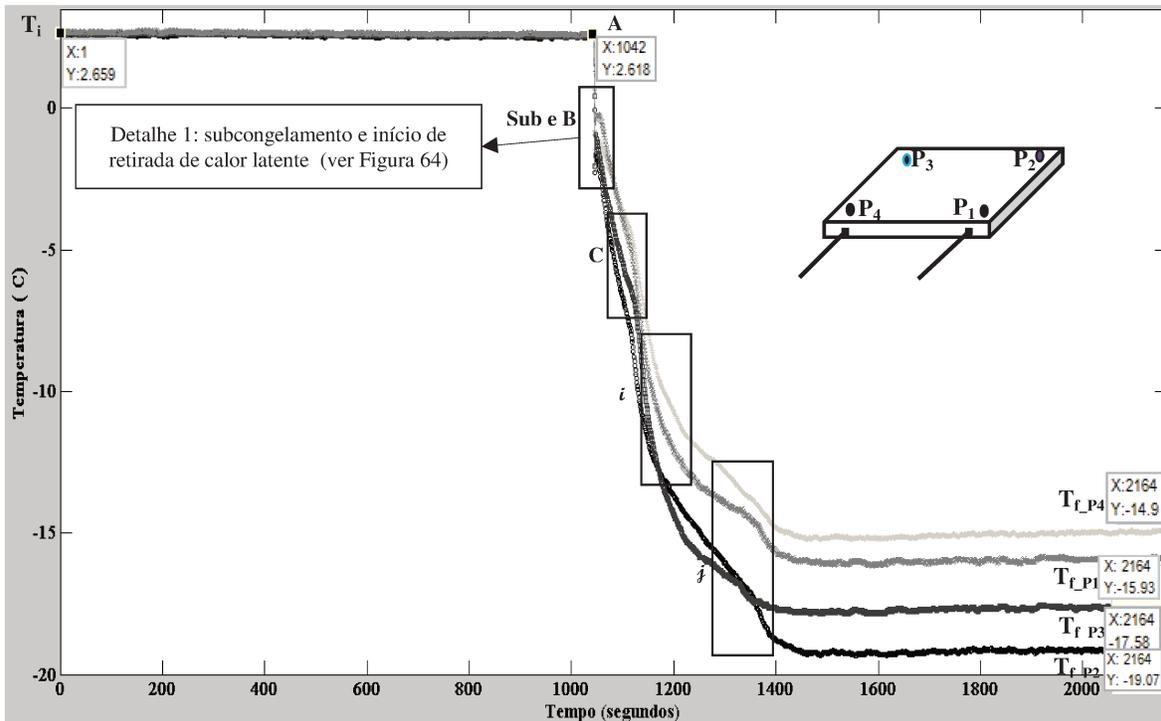


Figura 62. Termogramas obtidos durante congelamento em degrau de 3,5 A em corrente.  $T_i$  = temperatura inicial. A = início do degrau de corrente 0,0 A até 3,5 A; Sub = detalhe do subcongelamento; C= final do processo de cristalização;  $T_f$ = temperatura ao final do procedimento.

O subcongelamento, característico do processo, também pôde ser identificado pelos sensores de temperatura no lado quente da placa termoeétrica (Figura 63).

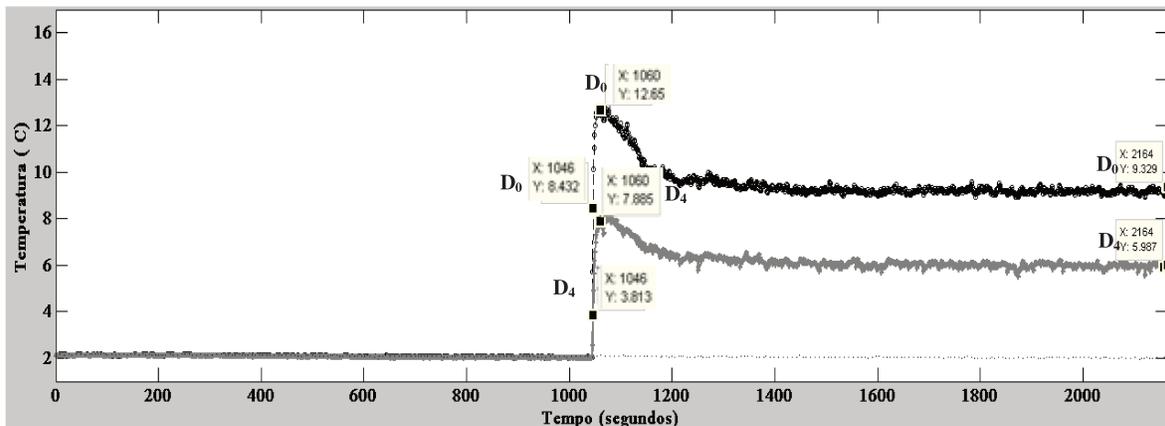


Figura 63. Termogramas obtidos durante congelamento em degrau de 3,5 A em corrente, referentes ao lado quente da placa termoeétrica.

Pela Figura 63, observa-se a significativa divergência entre:  $D_4 = 3,8 \pm 0,5^\circ\text{C}$  e  $D_0 = 8,4 \pm 0,5^\circ\text{C}$ . Após esse momento, a temperatura no lado quente alcançou um máximo ( $D_4 = 7,9 \pm 0,5^\circ\text{C}$  e  $D_0 = 12,6 \pm 0,5^\circ\text{C}$ ), seguindo então para condições de estado estacionário ( $D_4 = 6,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$  e  $D_0 = 9,3 \pm 0,5^\circ\text{C}$ ).

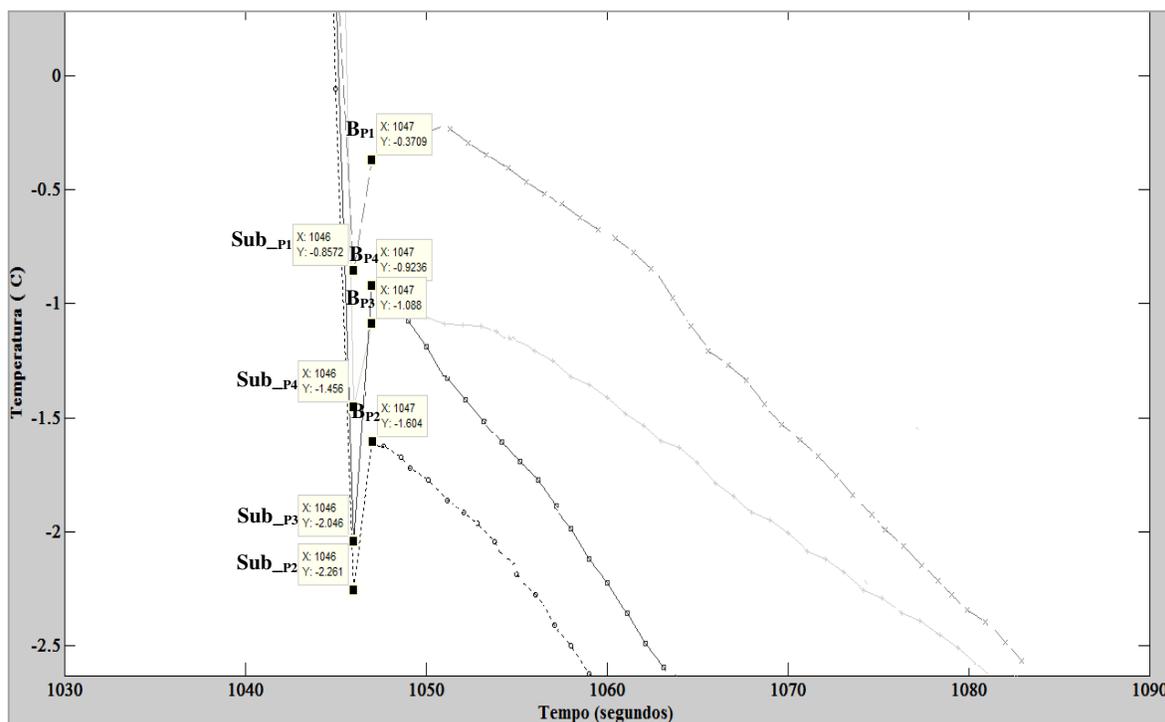


Figura 64. Detalhe 1 ampliado da Figura 62: subcongelamento e início de retirada de calor latente.

Tabela 5. Listagem e ordenação dos pontos relevantes dos termogramas das Figuras 60, 62 e 63.

Identificação da ocorrência	Ordenação por Teste de Tukey* (quantificação das temperaturas)	Aspecto relevante
Ponto "T <sub>i</sub> " na Figura 62	$T_{i,P1}^a \cong T_{i,P3}^a \cong T_{i,P2}^a \cong T_{i,P4}^a$ (2,7 °C = 2,7 °C = 2,7 °C = 2,7 °C)	Termopares registrando equilíbrio térmico inicial
Ponto "A" na Figura 62	$A_{P1}^a \cong A_{P3}^a \cong A_{P2}^a \cong A_{P4}^a$ (2,6 °C = 2,6 °C = 2,6 °C = 2,6 °C)	Temperatura de início do procedimento igual nos sensores
Ponto "Sub" nas Figura 62 e 64	$Sub_{P2}^a < Sub_{P3}^b < Sub_{P4}^c < Sub_{P1}^d$ (-2,3 °C < -2,0 °C < -1,5 °C < -0,9 °C)	Temperaturas no instante característico de subcongelamento
Ponto "B" nas Figura 62 e 64	$B_{P2}^a < B_{P3}^b < B_{P4}^c < B_{P1}^d$ (-1,6 °C < -1,1 °C < -0,9 °C < -0,4 °C)	Temperaturas no instante característico de congelamento
Ponto "T <sub>f</sub> " na Figura 62	$T_{f,P2}^a < T_{f,P3}^b < T_{f,P1}^c < T_{f,P4}^d$ (-19,1 °C < -17,6 °C < -15,9 °C < -14,9 °C)	Temperaturas dos diferentes sensores ao final do processo de congelamento

\* Letras iguais identificam que as amostras não diferiram significativamente (p = 0,05) dentro da mesma ocorrência.

As temperaturas registradas para os pontos lidos na placa foram significativamente diferentes a partir do subcongelamento (Tabela 5). A passagem de corrente pela placa com a amostra implicou em gradiente significativo de temperatura no plano horizontal, contrariando a hipótese de homogeneidade térmica e estabelecendo a importância do estudo do efeito da coordenada de instalação do sensor para monitoramento térmico durante congelamento. Comparando os termogramas obtidos para o lado frio (Figura 62) com os do lado quente (Figura 63), identifica-se que as linhas referentes ao contato dissipador-placa exibiram estreito paralelismo, o que não foi verificado para as linhas relativas ao contato placa-amostra.

Focando as linhas térmicas obtidas para contato placa-amostra pode-se observar intervalos importantes:

- ✓ O subcongelamento (“Sub” segundo identificação na Figura 62 também ampliado na Figura 64) foi detectado para o mesmo instante de leitura, mas houve divergência entre os valores (ver dados de “Sub” na Tabela 5). Em processos de congelamento, esse instante é caracterizado pela liberação de energia (energia de ativação decorrente da nucleação) com reflexo no aumento súbito da temperatura, explicando o aumento súbito detectado. Com isso se considera a hipótese de que existe uma interação energética placa-amostra que se estabelece com a liberação da energia de ativação, sobrepondo-se ao efeito termoelétrico característico do funcionamento da placa;
- ✓ No pico da temperatura após subcongelamento, teoricamente associado ao momento de congelamento, observa-se novamente divergência entre os valores. Mais uma vez cabe a observação sobre a habilidade da placa em responder ao estímulo energético vigente na amostra, mas que diverge em função do gradiente de temperatura formado pelo funcionamento da placa;

**Nota Importante 1:** Retomando a análise dos valores obtidos para temperaturas no instante do subcongelamento (ponto Sub) e ponto de congelamento (ponto B) deve-se conjecturar a respeito da obtenção de valores diferentes de temperatura dentro do mesmo evento na amostra. A teoria que se propõe é que existe uma temperatura mínima limitante que, uma vez atingida, deflagra o processo de nucleação. Com isso, pressupõe-se que ao atingir essa temperatura mínima, em pontos da interface placa-amostra, uma nucleação instantânea se verifica. Por conseguinte, o ponto de congelamento é caracterizado como sendo o pico máximo após o subcongelamento que

antecede a diminuição progressiva da temperatura (crescimento dos cristais de gelo) até o início da remoção do calor sensível.

**Nota Importante 2:** Se os efeitos das transformações de fase da amostra não influenciasses as condições térmicas impostas na placa pela corrente inserida, o que implicaria em domínio das temperaturas da superfície da placa, os termogramas da superfície teriam paralelismo semelhante aos obtidos na interface placa-dissipador.

**Nota Importante 3:** O registro do instante de subcongelamento no lado frio da placa (Figura 64) ocorreu antes do estabelecimento das condições térmicas permanentes para a corrente máxima inserida. Isso pode ser confirmado por avaliação dos termogramas do lado quente (Figura 63) evidenciando que nessas condições, onde não havia a influência de mudanças de fase (lado quente da placa), o estabelecimento das condições térmicas se deu continuamente.

**Nota Importante 4:** O final do processo de congelamento ficou bem caracterizado pela mudança de inclinação da curva identificada como C, na Figura 62. Mas chama-se a atenção para as variações de inclinações entre os diferentes sensores desde esse percurso passando para inversões de valores identificações por *i* e *j* na Figura 62. Tal fato pode ser resultado do efeito do gradiente de temperatura da placa em paralelo com com a transferência de calor ao longo dos planos horizontais da amostra.

A diferença entre a temperatura do líquido de resfriamento da placa e a temperatura do lado quente, ficou dentro dos limites esperados para condições de projeto.

Nos instantes finais do sistema em regime permanente, tomando-se a diferença entre a média do maior valor de temperatura ( $T_{f\_P4} = -14,9 \pm 0,5^\circ\text{C}$ ) e a média do menor valor de temperatura ( $T_{f\_P2} = -19,1 \pm 0,5^\circ\text{C}$ ) constata-se a grande diferença de temperatura no plano horizontal do lado frio da placa ( $\Delta T_{\text{final\_máx\_frio}} = 4,2 \pm 0,5^\circ\text{C}$ ). Similarmente aos pontos extremos medidos no lado quente da placa (D0 e D4) constatamos similar diferença de temperatura ( $\Delta T_{\text{final\_máx\_quente}} = 3,3 \pm 0,5^\circ\text{C}$ ). Confirma-se assim não isotermicidade para ambos os planos horizontais do sistema placa-amostra, reforçando a necessidade de inspeção e monitoramento de vários pontos térmicos da placa antes de se estabelecer uma rotina de controle.

### 5.3.2. Efeitos da massa do gel sobre o perfil de congelamento

Nesta etapa, visando caracterizar a influência da massa amostrada sobre o termograma durante congelamento foram amostradas três diferentes quantidades de gel de gelatina nomeadas:  $m_{17} = 17,0 \pm 0,1\text{g}$ ,  $m_{20} = 20,0 \pm 0,1\text{g}$  e  $m_{22} = 22,4 \pm 0,1\text{g}$ . Foi aplicada a rampa de corrente até 3,5 A, utilizando interface gráfica mostrada no Apêndice A. As temperaturas para início da rampa ( $T_i$ ) de cada amostra de gel foram aproximadamente iguais a  $3,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ .

Os termogramas obtidos foram plotados na Figura 65, com simultânea corrente aplicada na Figura 66 e detalhes ampliados nas Figuras 67 e 68. Esses perfis térmicos estão em consonância com o teoricamente esperado para congelamento de alimentos (ZARITZKY, 2000). As três curvas obtidas foram perfeitamente paralelas, mostrando coerência direta com as massas durante todo o processo de congelamento. O ponto de subcongelamento aconteceu exatamente na mesma corrente ( $0,998 \pm 0,001\text{ A}$ ) para as três diferentes massas a despeito dos ensaios realizados paralelamente. Os pontos característicos dos termogramas para as três diferentes massas foram comparados novamente por procedimentos lineares gerais com definição da ordem de significância por Teste de Tukey para diferença estatística significativa em nível de 5%: letras sobrescritas iguais identificam a não divergência entre os valores comparados, conforme Tabela 6.

O ponto de subcongelamento é de fato o momento de máxima estocagem de energia possível, antes da mudança de conformação molecular necessária ao congelamento. Nesse ensaio, não houve diferença significativa entre as temperaturas características do subcongelamento das três diferentes massas (Figura 68 e Tabela 6).

O ponto de derretimento foi alcançado exatamente na mesma temperatura ( $-1,6 \pm 0,5^\circ\text{C}$ ) para as diferentes massas tendo ainda sido igual aos resultados obtidos durante teste em degrau no item anterior, confirmando a habilidade do aparato. Ressalta-se ainda o fato das curvas de congelamento terem seguido paralelas até, aproximadamente, um minuto após o ponto de congelamento: aos 1840 s, ocorreu a separação dos perfis, finalizando com grande divergência entre as temperaturas. Esse fato se explica pela diferença na carga térmica que influencia a temperatura final alcançada: maior carga térmica implica em maior temperatura final para a mesma potência elétrica inserida na placa.

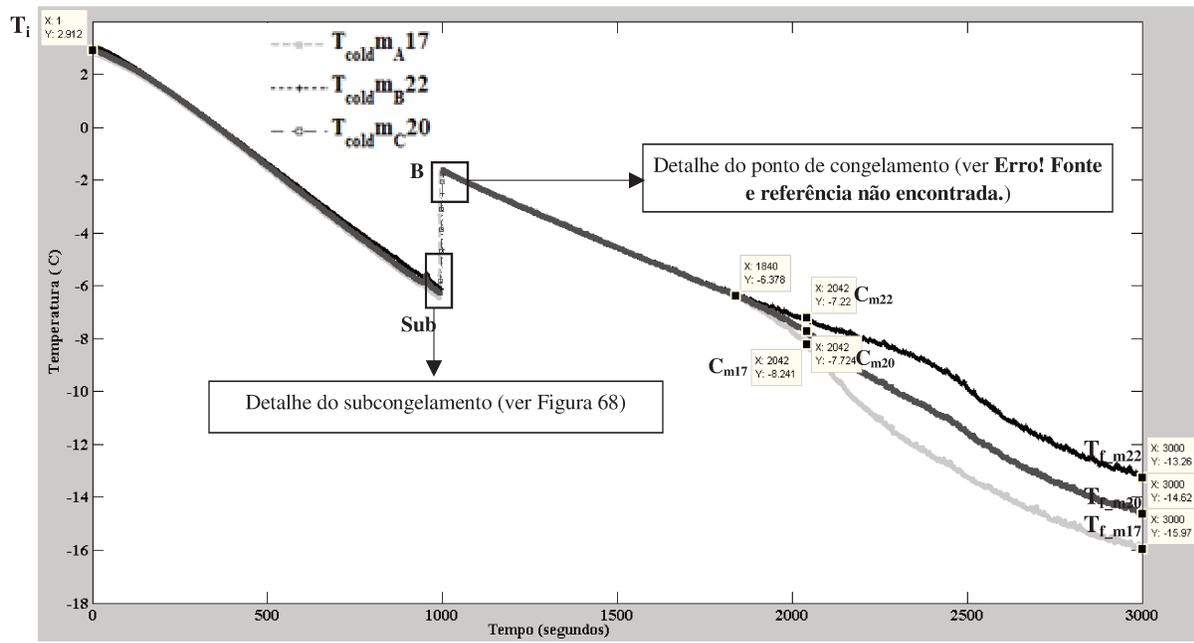


Figura 65. Termogramas obtidos durante congelamentos em rampa até 3,5.

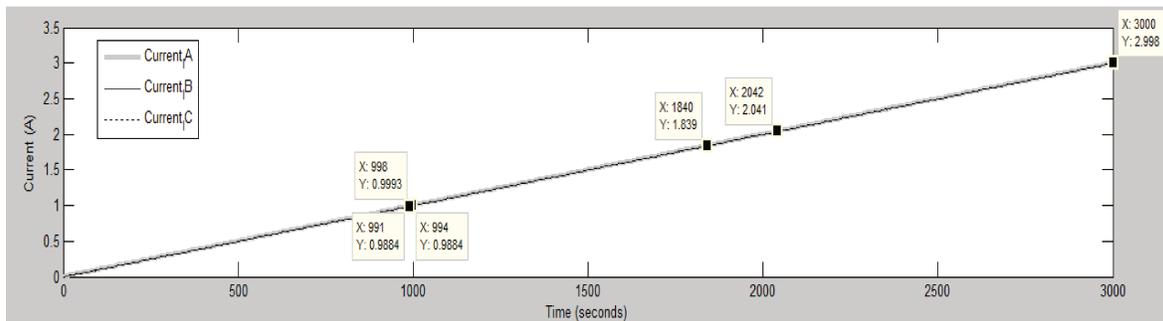


Figura 66. Corrente introduzida para congelamentos em rampa até 3,5A.

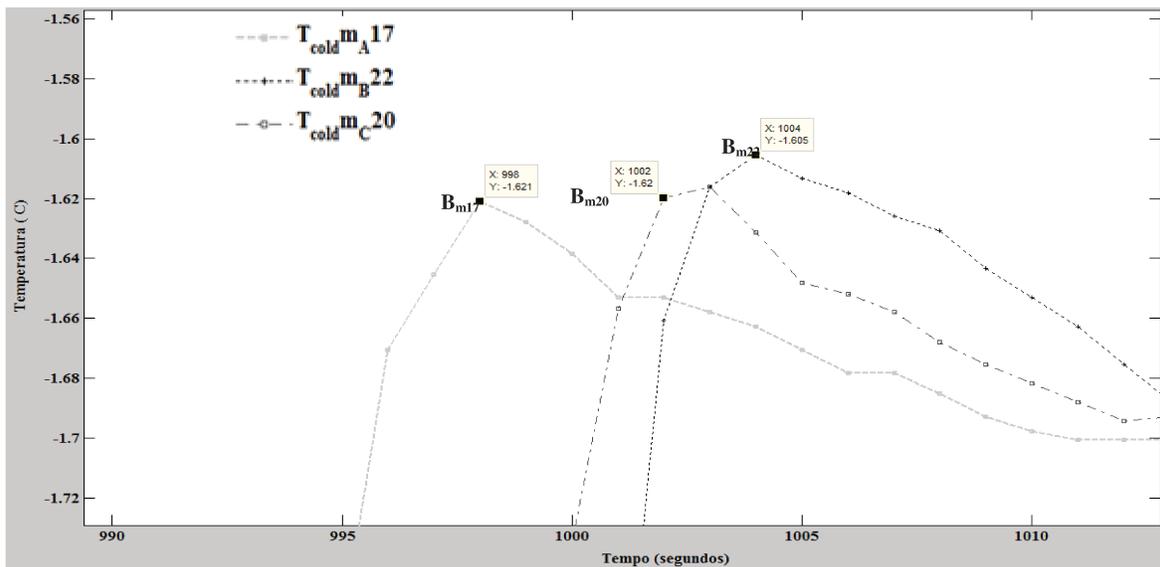


Figura 67. Ponto de início de congelamento referente a detalhe ampliado da Figura 65.

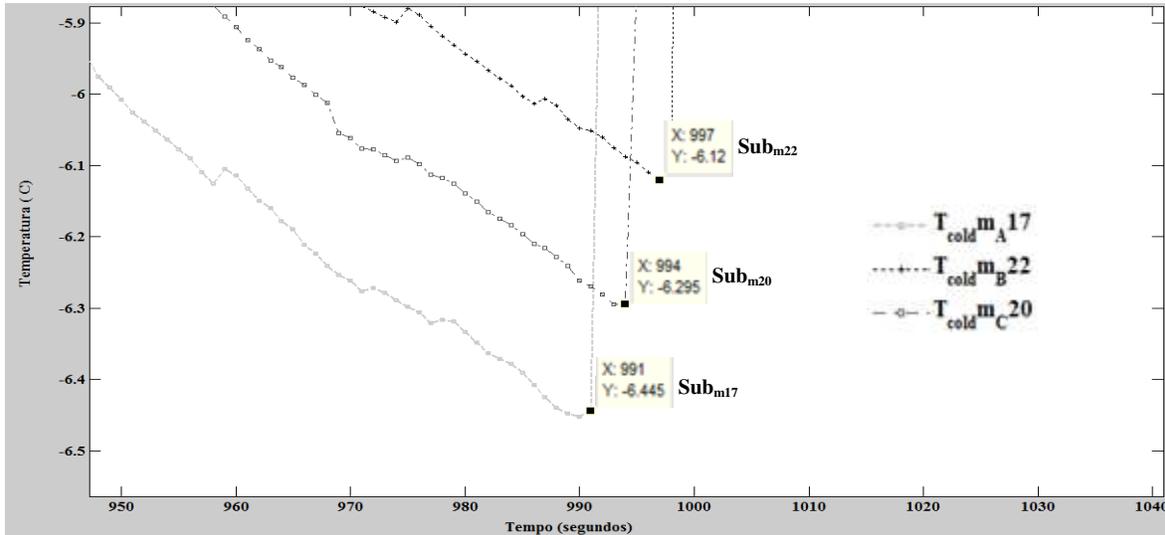


Figura 68. Ponto de subcongelamento referente a detalhe ampliado da Figura 65.

Tabela 6. Listagem e ordenação dos pontos relevantes dos termogramas das Figuras 65, 67 e 68.

Identificação da ocorrência	Ordenação por Teste de Tukey* (quantificação das temperaturas)	Aspecto relevante
Ponto “Ti” na Figura 65	$T_{i,m17}^a < T_{i,m20}^a < T_{i,m22}^a$ (3,0 °C = 3,0 °C = 3,0 °C)	Termopares registrando equilíbrio térmico inicial
Ponto “B” nas Figura 65	$B_{m17}^a < B_{m20}^a < B_{m22}^a$ (-1,6 °C = -1,6 °C = -1,6 °C)	Temperaturas no instante característico de congelamento
Ponto “Sub” nas Figura 62 e 68	$Sub_{m17}^a < Sub_{m17}^a < Sub_{m17}^a$ (-6,4 °C < -6,3 °C < -6,1 °C)	Temperaturas no instante característico de subcongelamento
Ponto “T <sub>f</sub> ” na Figura 62	$T_{f,m17}^a < T_{f,m20}^b < T_{f,22}^c$ -16,0 °C < -14,6 °C < -13,3 °C	Temperaturas dos diferentes sensores ao final do processo de congelamento

\* Letras iguais identificam que as amostras não diferiram significativamente (p = 0,05) dentro da mesma ocorrência.

Com essa etapa foi possível comprovar que os valores obtidos para temperatura nos instantes de subcongelamento e congelamento, para um mesmo ponto da superfície do protótipo, independem da massa. Sendo em última análise, temperaturas decorrentes das conformidades e características do material congelado, evidenciando a capacidade de se utilizar o aparato para determinação de perfis de congelamento, bem como das temperaturas exatas de subcongelamento e congelamento.

### 5.3.3. Efeitos da sinergia placa-amostra sobre congelamento e estruturação do gelo

#### 5.3.3.1. Avaliação dos Termogramas

Os termogramas médios obtidos durante os congelamentos de amostras na série de experimentos de inserção de degrau de corrente com amostra em equilíbrio inicial em placa resfriada (série nomeada **P.R.**) são mostrados nas Figura 69 e 70. Os resultados são reportados a partir de 15 minutos quando as temperaturas médias, para os quatro pontos de medida, foram estatisticamente iguais garantindo o equilíbrio térmico inicial do conjunto placa-amostra. Aos 17 minutos, foi inserido o degrau de 24,5 W em potência, com conseqüente queda da temperatura no lado frio da placa até o súbito aumento da temperatura nos instantes iniciais do congelamento (subcongelamento). A curva tempo-temperatura obtida durante o processo foi característica para congelamento de alimentos, caracterizando, inclusive, o final do congelamento (RAHMAN et al., 2002). Os pontos de subcongelamento e de congelamento foram identificados no mesmo instante, apresentando uma variação média de temperatura de 0,7 °C para os quatro sensores de temperatura (Figuras 69 a 71). Houve novamente divergência entre os valores locais, medidos no subcongelamento, para cada termopar posicionado, reforçando a significância das temperaturas medidas nas arestas da placa. Após condições estabilizadas ao término do congelamento, obteve-se divergência máxima de 4,1 °C entre as temperaturas P<sub>4</sub> e P<sub>2</sub>.

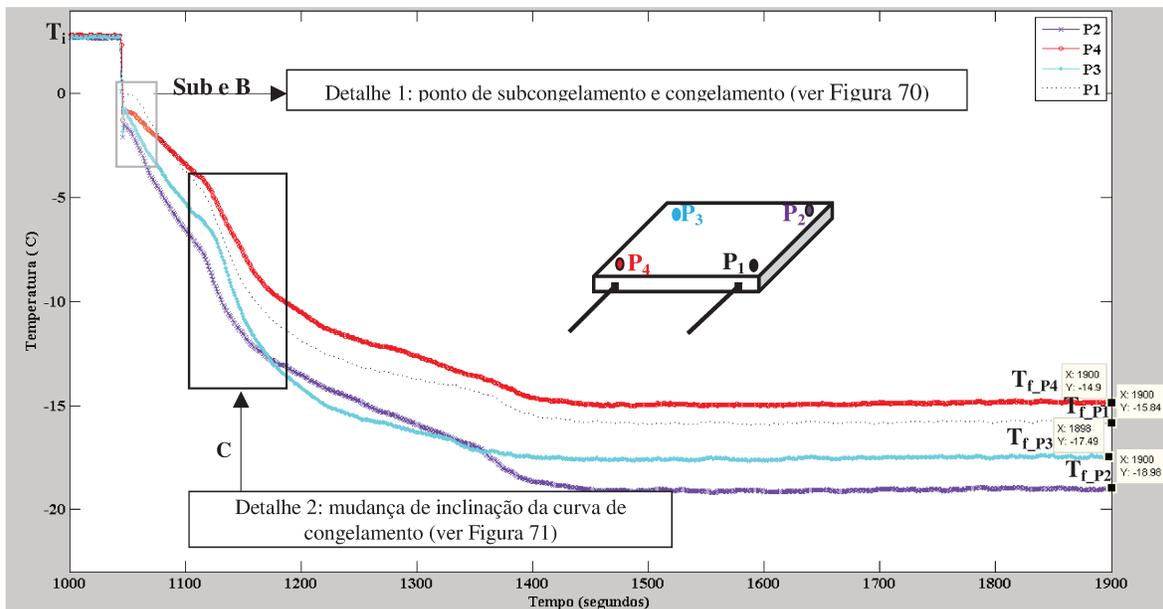


Figura 69. Termogramas para gel de gelatina 2% congelado a partir de placa resfriada (P.R.).

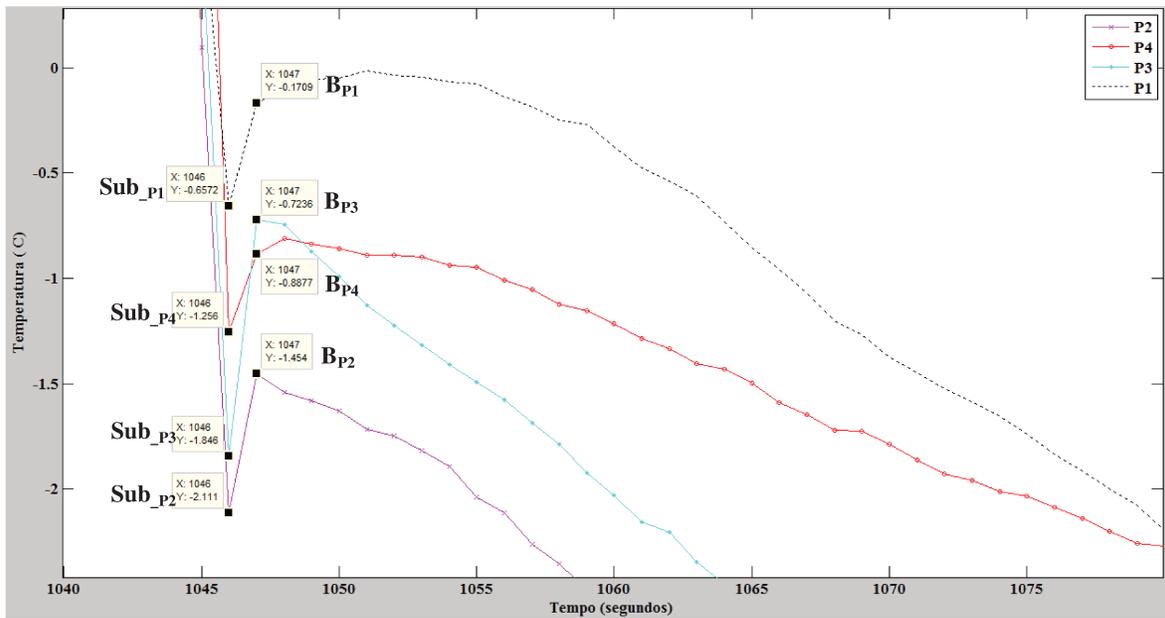


Figura 70. Pontos de subcongelamento e congelamento referente a Detalhe 1 ampliado da Figura 69.

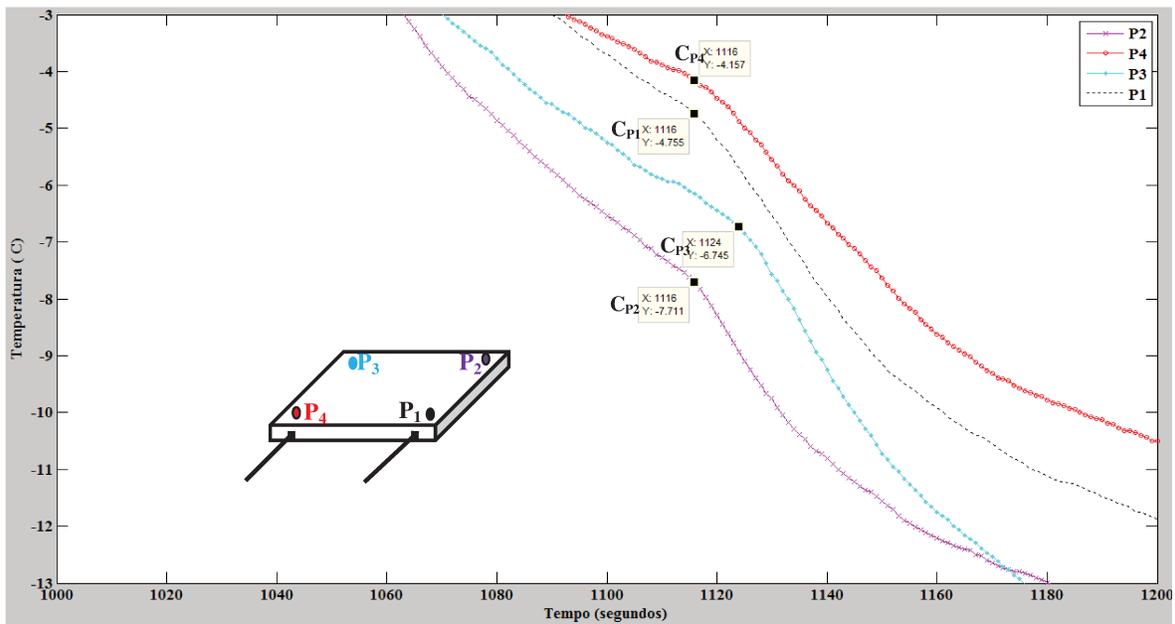


Figura 71. Detalhe 2 ampliado da Figura 69: mudança de inclinação da curva de congelamento.

Os resultados das análises estatísticas são relacionados na Tabela 7.

Tabela 7. Listagem e ordenação dos pontos relevantes dos termogramas das Figuras 69 e 70.

Identificação da ocorrência	Ordenação por Teste de Tukey* (quantificação das temperaturas)	Aspecto relevante
Ponto “Ti” na Figura 69	$T_{i_{P1}}^a \cong T_{i_{P3}}^a \cong T_{i_{P2}}^a \cong T_{i_{P4}}^a$ ( $3,0\text{ }^\circ\text{C} = 3,0\text{ }^\circ\text{C} = 3,0\text{ }^\circ\text{C} = 3,0\text{ }^\circ\text{C}$ )	Termopares registrando equilíbrio térmico inicial
Ponto “B” nas Figuras 69 e 70	$B_{P2}^a < B_{P4}^b < B_{P3}^c < B_{P1}^d$ ( $-1,4\text{ }^\circ\text{C} < -0,8\text{ }^\circ\text{C} < -0,7\text{ }^\circ\text{C} < -0,4\text{ }^\circ\text{C}$ )	Temperaturas no instante característico de congelamento
Ponto “Sub” nas Figuras 69 e 70	$Sub_{P2}^a < Sub_{P3}^b < Sub_{P4}^c < Sub_{P1}^d$ ( $-2,1\text{ }^\circ\text{C} < -1,8\text{ }^\circ\text{C} < -1,3\text{ }^\circ\text{C} < -0,7\text{ }^\circ\text{C}$ )	Temperaturas no instante característico de subcongelamento
Ponto “C” nas Figuras 69 e 70	$C_{P4}^a < C_{P2}^b < C_{P1}^c < C_{P3}^d$ ( $-7,7\text{ }^\circ\text{C} < -6,8\text{ }^\circ\text{C} < -4,7\text{ }^\circ\text{C} < -4,2\text{ }^\circ\text{C}$ )	Influência da carga térmica sobre a potência elétrica inserida
Ponto “Tf” na Figura 69	$T_{f_{P4}}^a < T_{f_{P1}}^b < T_{f_{P3}}^c < T_{f_{P2}}^d$ ( $-19,0\text{ }^\circ\text{C} < -17,4\text{ }^\circ\text{C} < -15,7\text{ }^\circ\text{C} < -14,9\text{ }^\circ\text{C}$ )	Temperaturas dos diferentes sensores ao final do processo de congelamento

♣ Letras iguais identificam que as amostras não diferiram significativamente ( $p = 0,05$ ) dentro da mesma ocorrência.

Os resultados obtidos para congelamento a partir da amostra colocada em placa inicialmente estabilizada em temperatura de congelamento (série P.C.) são verificados na Figura 72.

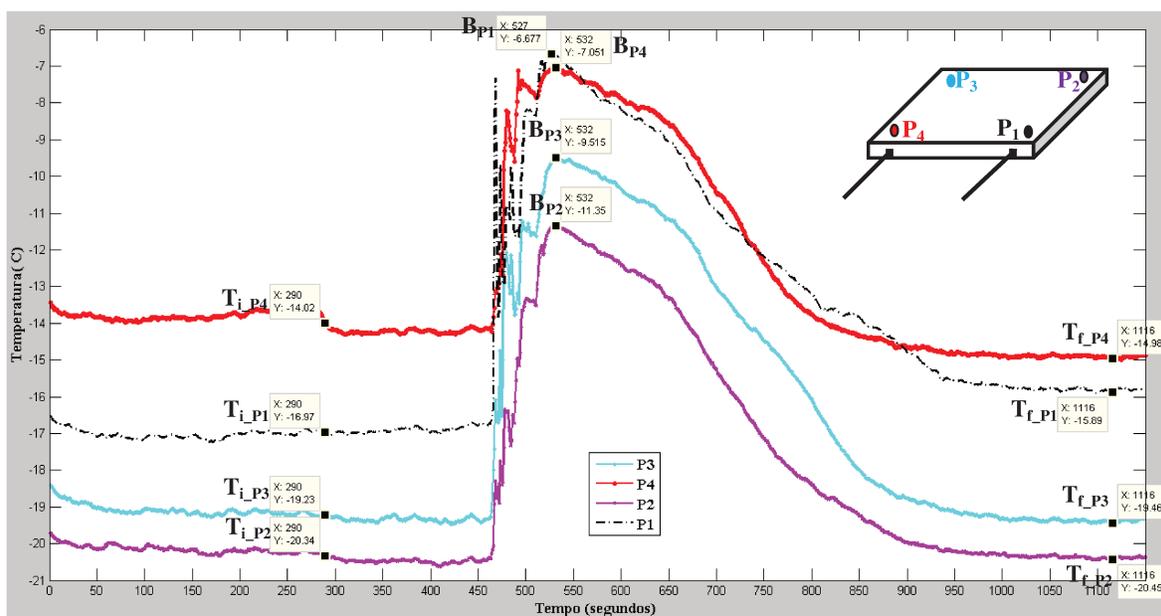


Figura 72. Termogramas para gel de gelatina 2% congelado a partir de placa congelada (P.C.).

Prosseguindo, houve a colocação da amostra (inicialmente a  $3,5 \pm 0,5\text{ }^\circ\text{C}$ ) sobre a placa, caracterizado pelo aumento instantâneo das temperaturas, que nesta série não representou o ponto de congelamento, em virtude da metodologia de disposição da amostra sobre a placa congelada. Nos 15 minutos subsequentes à introdução da amostra, puderam

ser acompanhadas as curvas do congelamento até estabilização em temperaturas médias ligeiramente superiores às verificadas para placa vazia.

As análises estatísticas referentes aos termogramas da Figura 71, respaldando os comentários precedentes, são apresentados na Tabela 8.

**Tabela 8. Listagem e ordenação dos pontos relevantes dos termogramas da Figura 72.**

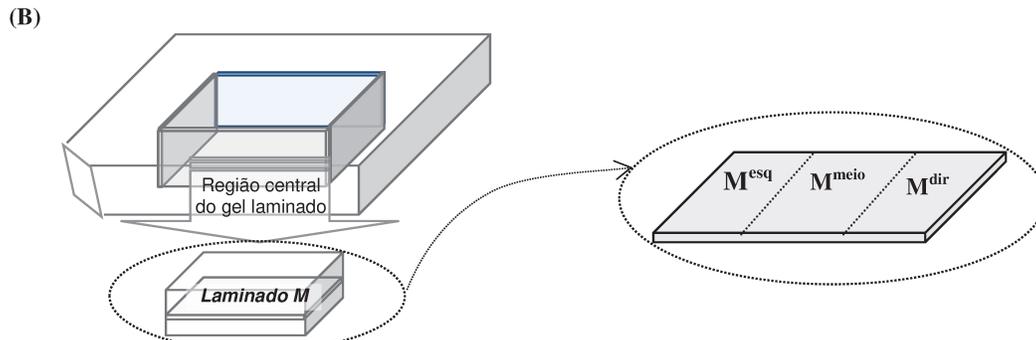
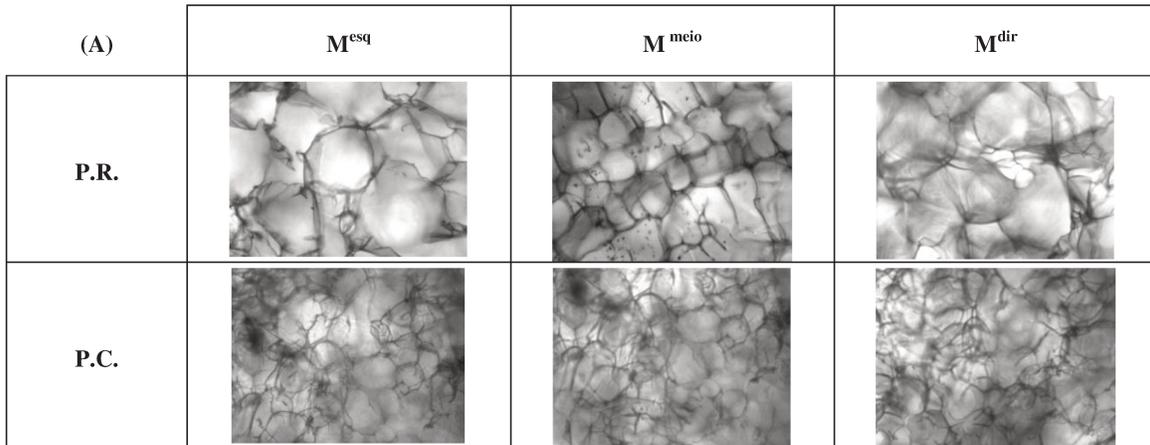
<b>Identificação da ocorrência</b>	<b>Ordenação por Teste de Tukey*</b> (quantificação das temperaturas)	<b>Aspecto relevante</b>
Ponto “Ti” na Figura 72	$T_{i,P2}^a < T_{i,P3}^a < T_{i,P1}^b < T_{i,P4}^c$ (-20,0 °C < -19,2 °C < -16,9 °C < -14,0 °C)	Termopares registrando equilíbrio térmico inicial
Ponto “Tf” na Figura 69	$T_{f,P2}^a < T_{f,P3}^b < T_{f,P1}^c < T_{f,P4}^d$ (-20,5 °C < -19,5 °C < -15,9 °C < -14,9 °C)	Temperaturas dos diferentes sensores ao final do processo de congelamento

♣ Letras iguais identificam que as amostras não diferiram significativamente ( $p = 0,05$ ) dentro da mesma ocorrência.

## 5.3.3.2. Comparação da estruturação dos cristais de gelo

**Etapa A: Avaliação do laminado central das amostras**

Na Figura 73 tem-se as imagens do plano mediano paralelo à placa nas posições extremas ( $M^{dir}$  e  $M^{esq}$ ) e central ( $M^{meio}$ ).



**Figura 73. (A) Imagens estruturais do gel para plano mediano paralelo a placa, em três posições da lâmina ( $M^{esq}$ ,  $M^{meio}$ ,  $M^{dir}$ ) para séries “P.R.” e “P.C.” (B) Esquema relembrando o padrão usado na laminação e nomenclatura das amostras.**

Focando na Figura 73 as duas séries de ensaios para cada uma das três posições na lâmina, constata-se que a série P.C. apresenta, para todas as subdivisões, estruturas de menor tamanho, evidenciando que a colocação da amostra em placa resfriada (P.R.) acarreta em estruturas de maior tamanho. Na região central da placa ( $M^{meio}$ ), observa-se estruturas com tamanhos mais homogêneos comparativamente as demais áreas de seção transversal ( $M^{esq}$  e  $M^{dir}$ ), fato justificado pelo menor gradiente de temperatura decorrente do isolamento térmico ao redor da amostra. Esses resultados sugerem a obrigação de se fixar o

plano central da placa visando garantir a região de maior homogeneidade de temperatura e, conseqüentemente, melhor estruturação dos cristais de gelo.

A grande divergência de valores de temperatura para os diferentes pontos adotados, tanto na série P.R. como na P.C., corroboram para a hipótese de que um único ponto de medida para controle da temperatura de congelamento da placa induz a erro significativo dos dados de temperatura do processo, contrariando indicações comerciais (TECHNOLOGY, 1999).

***Etapa B: Avaliação das imagens na direção perpendicular ao fluxo de calor.***

As imagens resultantes de lâminas amostradas em planos perpendiculares a placa de congelamento, foram agrupadas primeiramente segundo a proximidade das arestas da placa, facilitando a correlação do tamanho das estruturas com as temperaturas medidas pelos termopares fixados nos pontos extremos (Figura 74).

***Passo 1: Agrupamento da imagens segundo proximidade dos termopares.***

Nessa avaliação das lâminas, agrupadas em GP<sub>2</sub>, GP<sub>4</sub>, GP<sub>1</sub>, e GP<sub>3</sub>, observa-se similaridade das estruturas dentre dos mesmos grupos (pares ortonormais) para cada série. Houve concordância entre o maior tamanho aparente da estrutura e a maior temperatura do termopar: maiores estruturas nos grupos GP<sub>1</sub> e GP<sub>4</sub>, menores estruturas nos grupos GP<sub>2</sub> e GP<sub>3</sub>. Isso comprova que o gradiente de temperatura estabelecido no plano horizontal da placa interfere significativamente na estruturação dos cristais de gelo do gel também no plano perpendicular ao fluxo de calor.

Comparando-se as imagens, de maneira global entre as duas séries, fica evidente que as menores estruturas, para a mesma posição na lâmina, ocorreram no congelamento P.C., comprovando que a inércia da placa em atingir a temperatura mínima exerce efeito sobre a estruturação dos cristais, acarretando em aumento relativo dos tamanhos.

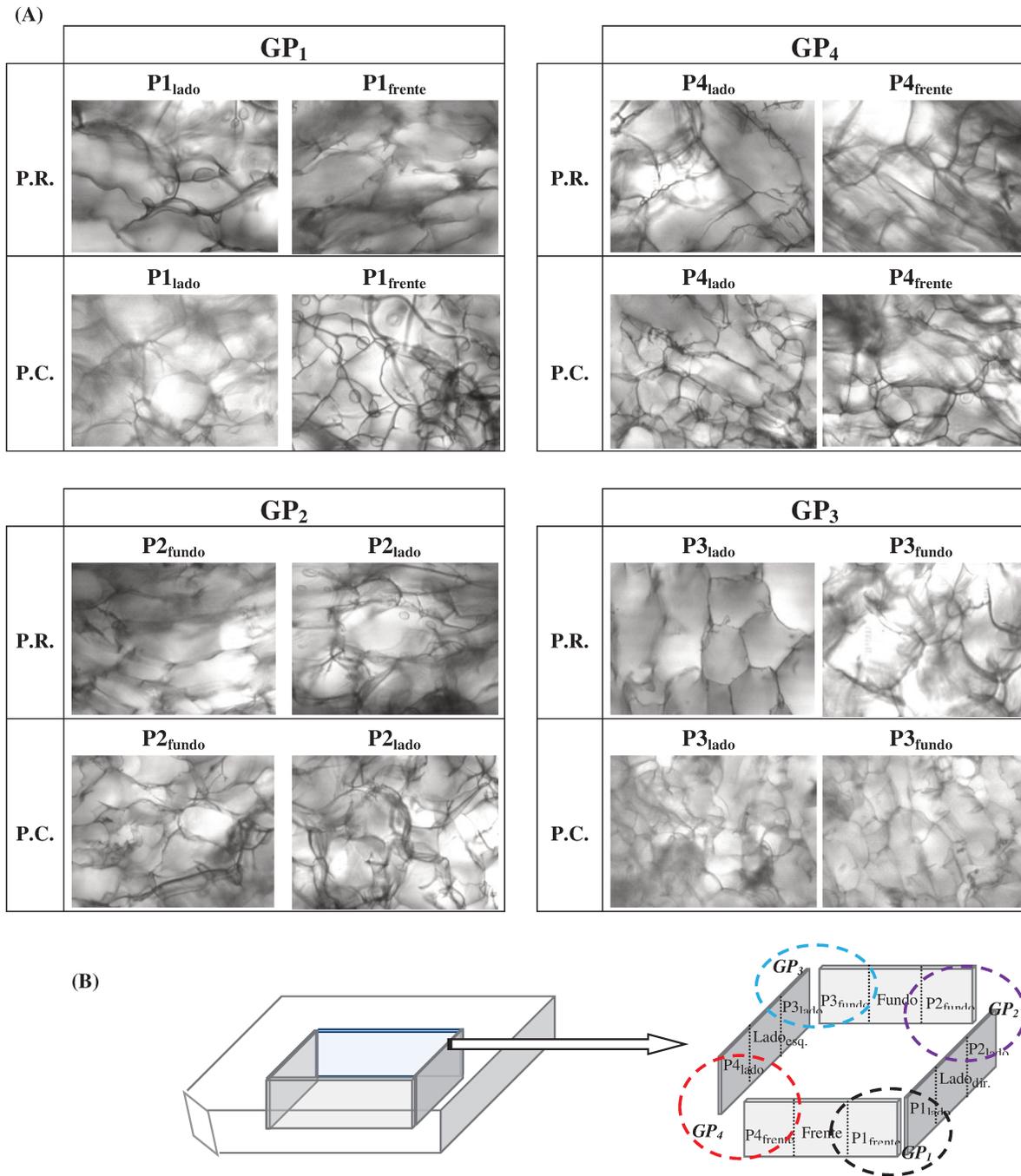
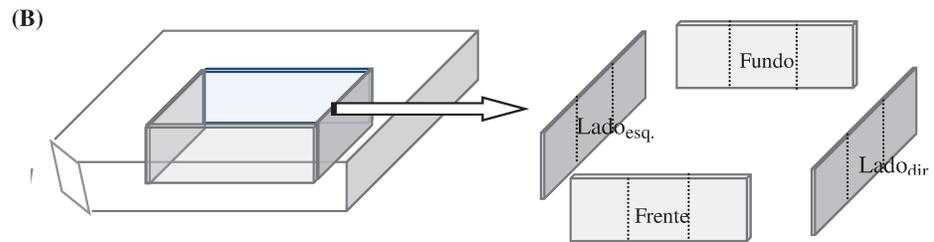
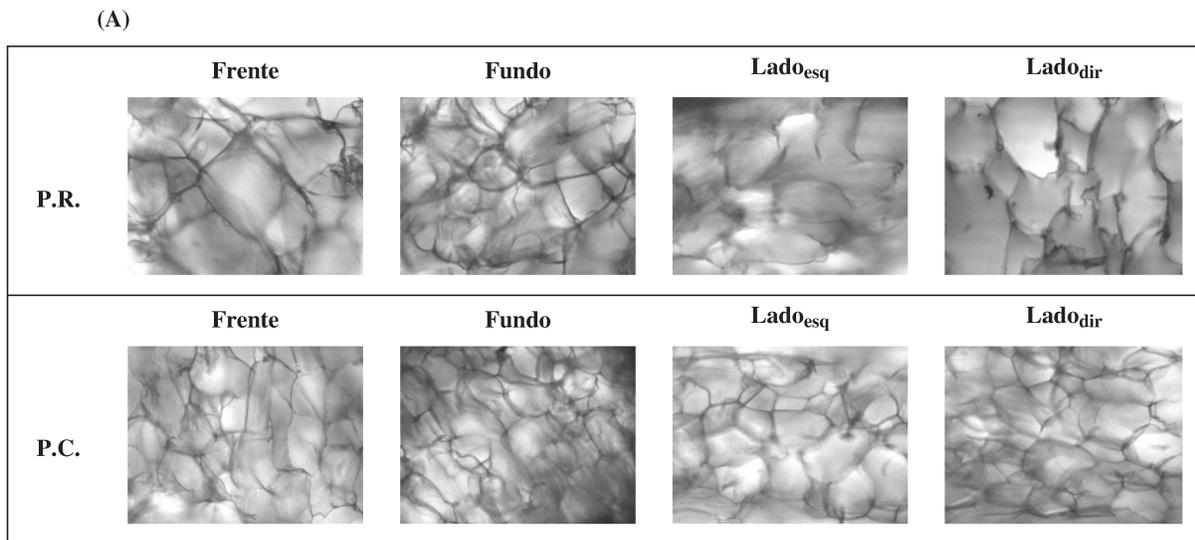


Figura 74. (A) Microscopia estrutural do gel nos planos perpendiculares a placa de congelamento: GP<sub>2</sub> = lâminas próximas ao termopar P<sub>2</sub>; GP<sub>4</sub> = lâminas próximas ao termopar P<sub>4</sub>; GP<sub>1</sub> = lâminas próximas ao termopar P<sub>1</sub>; GP<sub>3</sub> = lâminas próximas ao termopar P<sub>3</sub>; para séries “P.R.” e “P.C.”. (B) Esquema lembrando o padrão usado na laminação e distribuição nos grupos de amostras.

**Passo 2: Comparação das imagens perpendiculares nas posições centrais**

As imagens estruturais das posições centrais das lâminas perpendiculares ao plano da placa estão apresentadas na Figura 75. Observam-se formações mais alongadas, comparativamente às lâminas do plano central paralelo à placa, o que se justifica pelo fluxo de calor mais irregular acarretado pelo gradiente de temperatura característico dessas bordas. Nessas imagens, confirmaram-se novamente os menores tamanhos da série P.C. comparativamente a P.R.



**Figura 75. (A) Microscopia estrutural do gel, em posições centrais das lâminas perpendiculares ao plano da placa termoeétrica. (B) Esquema relebrando o padrão usado na laminação e distribuição nos grupos de amostras.**

Esses resultados inferem à importância da definição exata do ponto de amostragem e, principalmente, especificação quanto ao posicionamento dos sensores e condições de imposição da potência elétrica.

### 5.3.4. Efeitos das diferentes imposições de taxas sobre congelamento e estruturação do gelo no gel

Os ensaios foram realizados em triplicata com as médias estatísticas calculadas adotadas nos termogramas ilustrados nas Figura 76, Figura 78 e Figura 80. Observa-se a grande divergência entre os perfis de congelamento esboçados principalmente nos pontos de subcongelamento e congelamento: durante o procedimento lento foi possível registrar um significativo aumento da energia de ativação, facilitando a identificação dos pontos característicos do congelamento.

A taxa de congelamento graficamente calculada utilizando ferramenta de análise gráfica foi aproximadamente de  $7,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$  para o procedimento de congelamento mais rápido (C.R.),  $3,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  para o intermediário (C.I.) e  $0,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  ao congelamento realizado mais lentamente (C.L.). Os pontos característicos do congelamento, para o sensor de temperatura  $S_0$  de cada série, encontram-se especificados nas Figuras 76 a 81 e listados na Tabela 9.

**Tabela 9. Listagem e ordenação dos pontos especificados nos termogramas das Figuras 75, 76 e 77.**

Procedimento	Temperatura Inicial ( $^{\circ}\text{C}$ )	Temperatura Final ( $^{\circ}\text{C}$ )
	$S_0$	$S_0$
<b>C.R.</b> (Congelamento Rápido)	$2,9 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$	$-24,3 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$
<b>C.I.</b> (Congelamento Intermediário)	$2,9 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$	$-25,9 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$
<b>C.L.</b> (Congelamento Lento)	$3,0 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$	$-24,5 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$

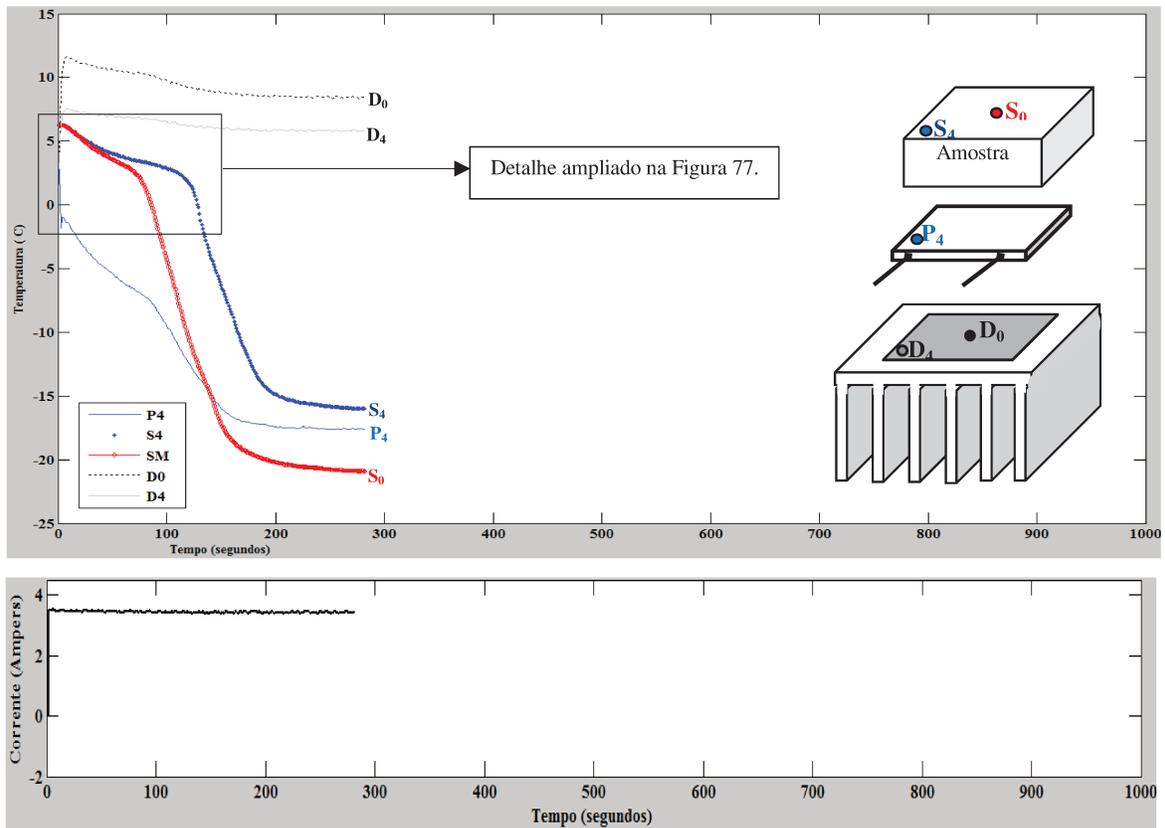


Figura 76. Termogramas obtidos para C.R. (Congelamento Rápido) de gel de gelatina 2%, com degraú de corrente 3,5A.

Ampliando os termogramas e correntes durante congelamento, tem-se a Figura 78.

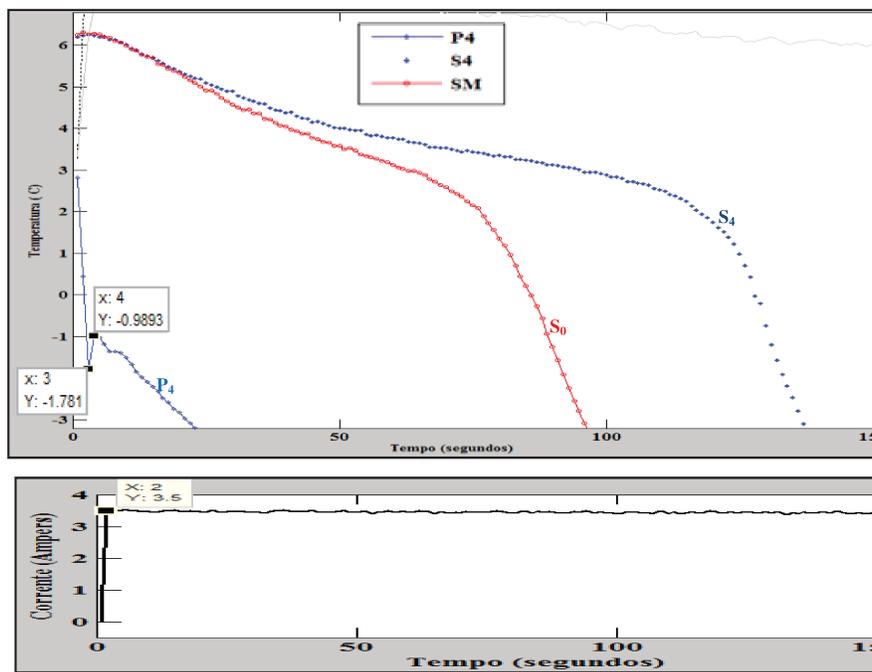


Figura 77. Detalhe ampliado dos termogramas obtido para C.R. na Figura 76, com respectivas correntes aplicadas.

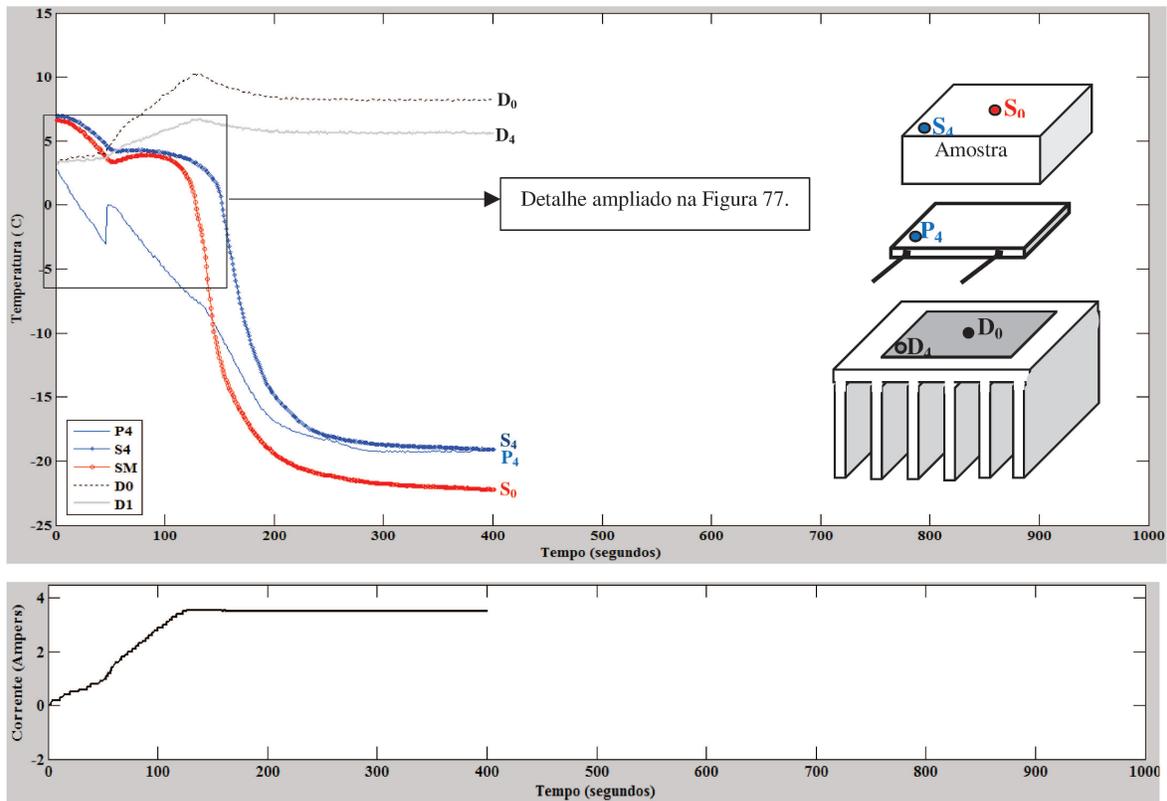


Figura 78. Termogramas obtidos para C.I. (Congelamento Intermediário) de gel 2%.

Ampliando os termogramas e correntes do congelamento, tem-se a Figura 79.

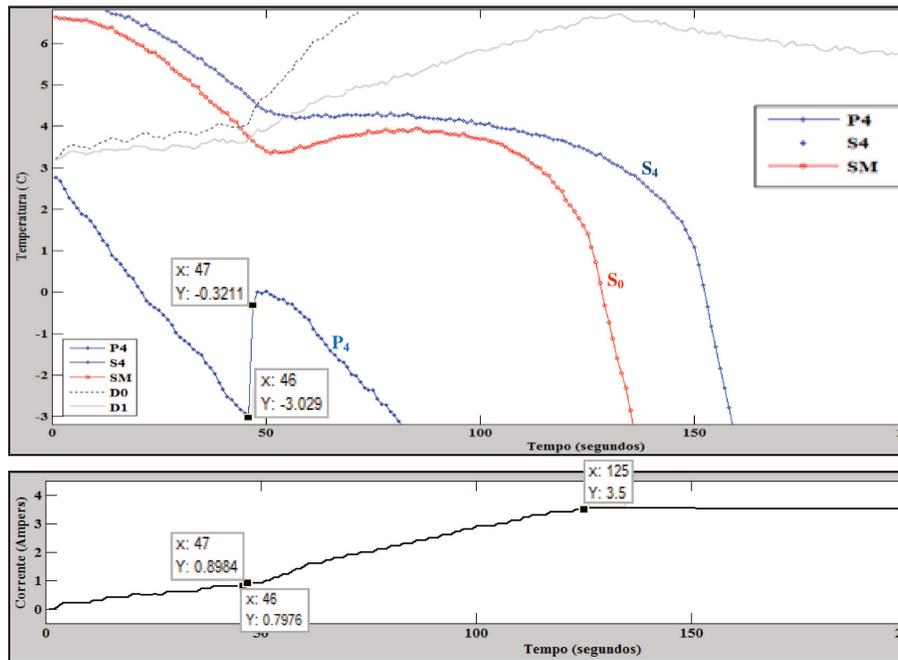


Figura 79. Detalhe ampliado dos termogramas obtido para C.I. na Figura 78, com respectivas correntes aplicadas.

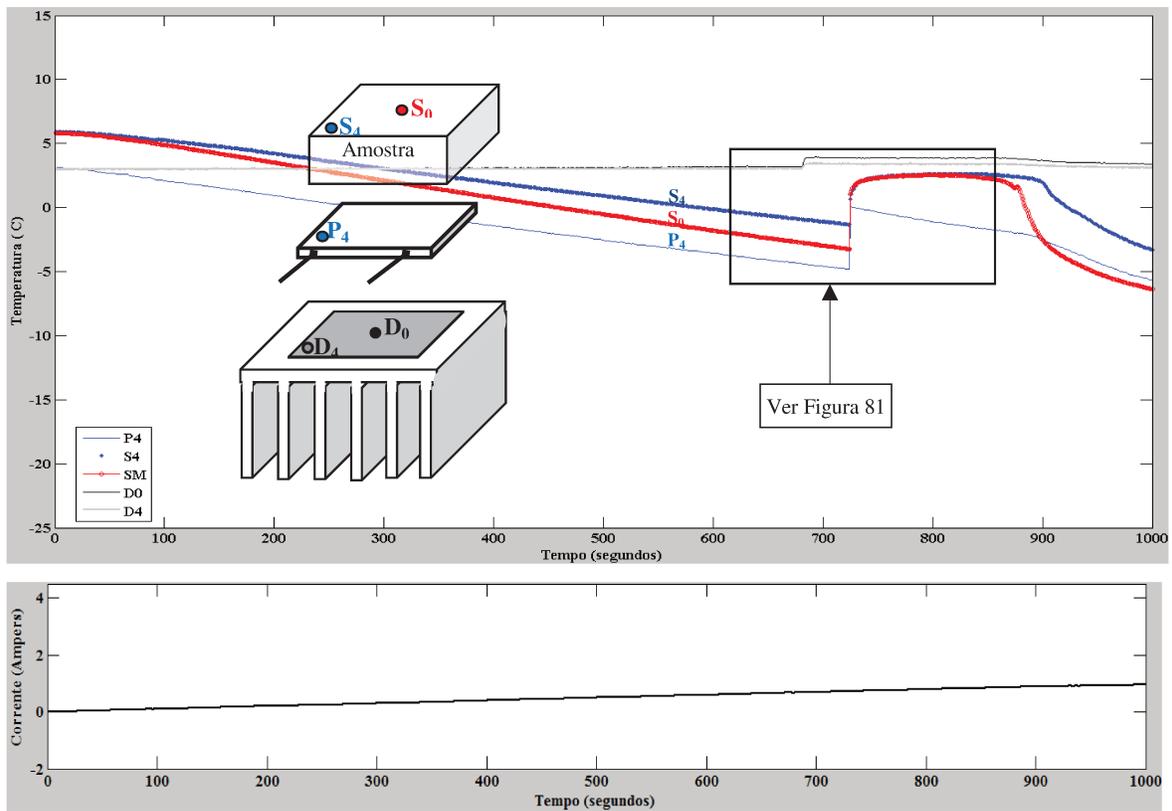


Figura 80. Termograma obtido para C.L. (Congelamento Lento) de gel de gelatina 2%.

Ampliando os termogramas e correntes do congelamento, tem-se a Figura 84.

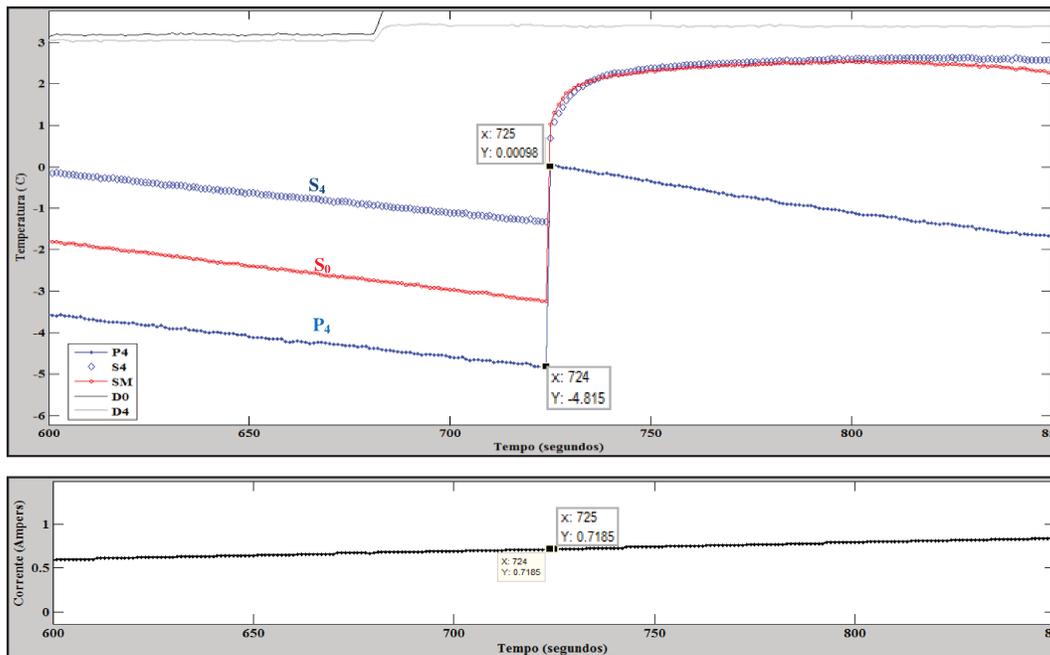
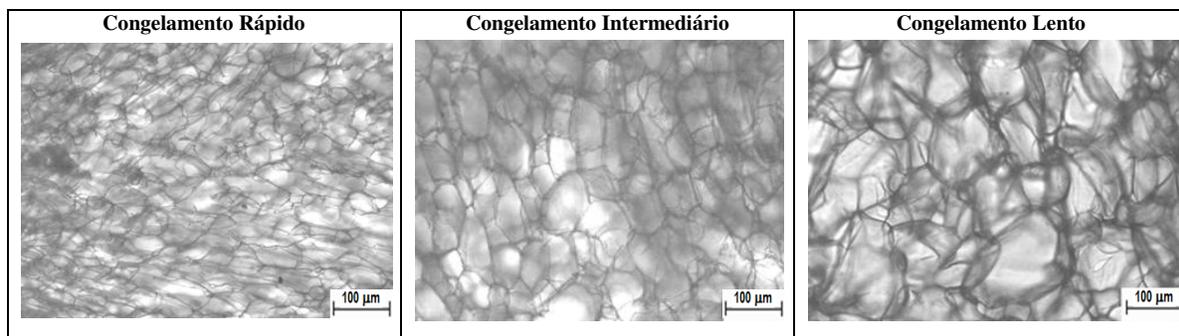


Figura 81. Detalhe ampliado dos termogramas, para C.L. na Figura 83, e correntes aplicadas.

As imagens capturadas por microscópio óptico, para posição central das lâminas, encontram-se na Figura 82. O aumento da taxa de congelamento foi inversamente proporcional ao tamanho dos cristais de gelo, comprovando o esperado: nas imagens obtidas para o congelamento rápido, os cristais de gelo apresentam as esperadas estruturas de menores tamanhos, comparativamente aos processos intermediário e lento. Em relação ao congelamento lento observam-se grandes estruturas e discrepâncias entre os tamanhos dos cristais. As amostras de congelamento intermediário também apresentam heterogeneidade na distribuição dos cristais, mantendo distribuição de tamanhos intermediários.



**Figura 82. Imagens obtidas dos géis Congelamentos Rápido, Intermediário e Lento.**

A relevância das temperaturas locais durante ensaios térmicos para caracterização de materiais tem sido reconhecida e considerada para aplicação científica comercial (SETARAM INSTRUMENTATIONc , 2011), como a proposta pela empresa SETARAM Instrumentation no Calorímetro Diferencial por Varredura Sensys\_Evo DSC, reproduzido no Anexo o. O equipamento prevê o estudo a temperaturas inferiores a zero, mas com injeção de nitrogênio líquido, não por placa Peltier. No equipamento, a medida de temperatura é resultado da média entre 120 termopares montados ao redor da amostra, sob o argumento de ser possível com isso medir 94% da troca de calor da amostra. Embora esse cuidado tenha sido negligenciado para experimentos de congelamento por contato direto em placa termoeétrica, os ensaios realizados corroboraram para a indispensabilidade tanto do monitoramento térmico local, como da especificação exata da coordenada de amostragem dos cristais.

De fato, a literatura indicando posicionamento de termopares, para testes em módulos termoeétricos, induzem a crença de que exista o homogeneidade térmica no plano horizontal (ver

Aceitando o conceito da unidirecionalidade do fluxo de calor em placa termoeétrica e a vantagem da rapidez e controle dessa metodologia, Miyawaky et al. (2004) propuseram congelamento de gel por contato em placa termoeétrica, em equipamento apresentado no Anexo k , avaliando estruturalmente os cristais de gelo formados. O ponto central da placa foi tomado como referência da temperatura para o controle da placa. Os termopares foram posicionados ao longo da espessura da amostra, mas em posições de diferentes coordenadas considerando planos verticais. Nesse experimento, não se considerou a relevância da taxa de congelamento. Os perfis de temperatura do congelamento do gel, reproduzidos no Anexo l, revelaram o ponto de congelamento da amostra pelo aumento repentino da temperatura. Entretanto, os termogramas apresentam os pontos de subcongelamento e de congelamento defasados e não simultaneamente detectados. Isto comprova o desconhecimento da comunidade científica a respeito da existência do gradiente de temperatura ao longo dos planos horizontais da amostra. Ainda, a julgar posicionamento do sensor no centro da amostra e dimensões relativas do sistema, afirmamos que não houve cuidado quanto à amostragem para visualização das amostras que, conforme comprovado, é essencial para congelamentos por contato direto com placa termoeétrica. Como nas imagens das estruturas dos cristais de gelo nas diferentes espessuras do gel registradas por Miyawaky et al.(2004), mostradas no Anexo m, não se especificam a região horizontal de onde foram retiradas as lâminas visualizadas, não são precisos os resultados obtidos pelos autores.

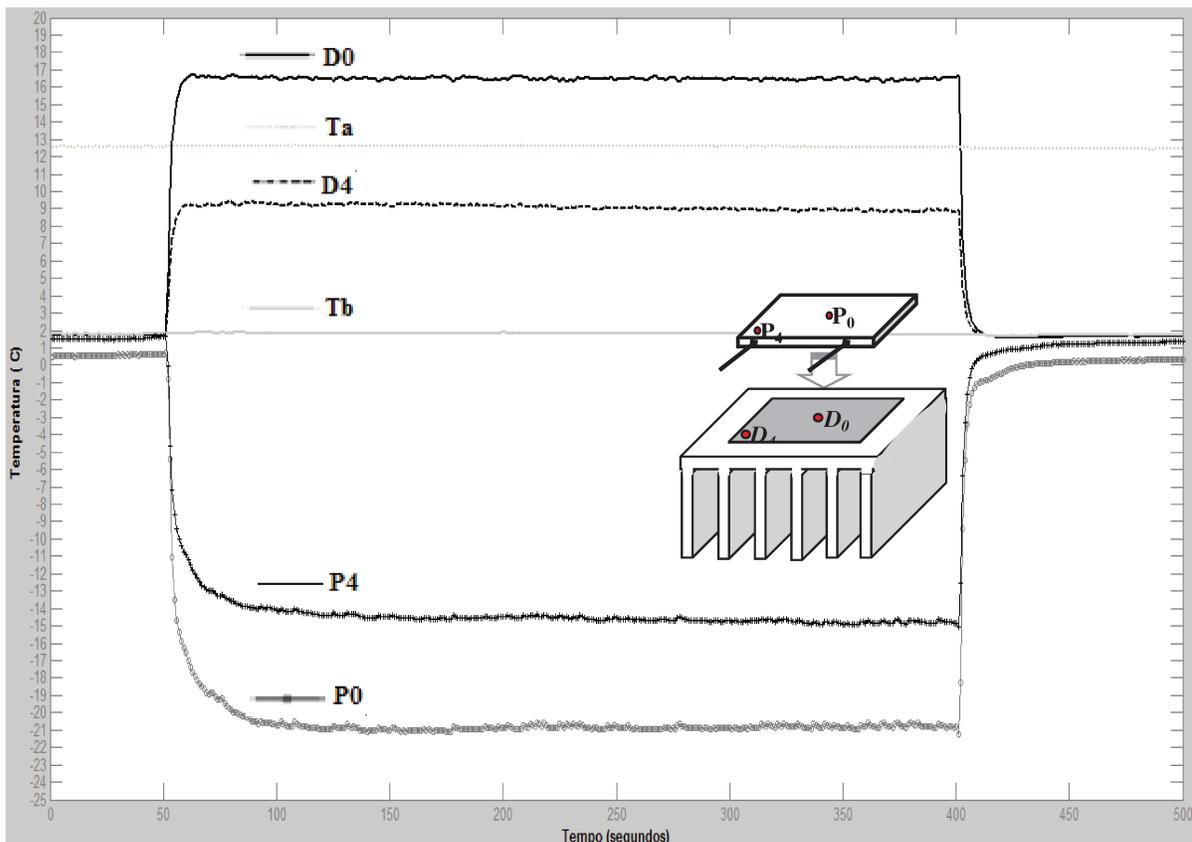
De fato os resultados apontam para a viabilidade de uso da placa termoeétrica para análises térmicas de amostras, uma vez que apresenta alta sensibilidade de resposta frente aos efeitos energéticos ocorridos na amostra. Entretanto, inferem na necessidade de especificação e critérios do local de monitoramento térmico e visualização dos efeitos.

## 5.4. Utilização do protótipo termoeétrico para avaliação térmica de materiais

### 5.4.1. Desenvolvimento de perfil de congelamento para placa vazia

#### 5.4.1.1. Perfil térmico correlacionando lados quente e frio da placa

Os perfis de temperatura obtidos para centros e extremos dos dois planos opostos da placa termoeétrica são mostrados nas Figura 83. Constata-se que a placa desenvolve temperaturas diferentes entre os dois pontos do mesmo plano tanto no lado quente como no lado frio. Comparando os resultados dos dois sensores diagonalmente fixados dentro do mesmo plano horizontal, constata-se o estrito paralelismo dos termogramas. A magnitude da diferença entre as temperaturas medidas no mesmo plano, após estabelecimento de regime permanente para máxima potência elétrica inserida, foi de aproximadamente  $5^{\circ}\text{C}$ . Observou-se ainda efeito térmico mais intenso no centro da placa, (mais frio no lado resfriado e mais quente no lado aquecido) do que a extremidade avaliada.



**Figura 83. Desenvolvimento do perfil de temperatura na placa termoeétrica sem amostra submetido à degrau de corrente de 3,5 A. Detalhe especificando o posicionamento dos sensores de temperatura.**

Esses resultados comprovam que a inserção de potência elétrica na placa implica em formação de diferenças significativas entre as temperaturas central e diagonal para os dois lados da placa (quente e frio). Também confirmam que a divergência térmica desenvolvida é simétrica quanto às mesmas coordenadas verticais e inversamente proporcionais para os planos opostos. Considerando esses com os resultados obtidos no congelamento do gel, fica comprovada que a descontinuidade, bem como todas as repostas de inclinação na curva durante congelamento da amostra, são decorrentes dos efeitos sinérgicos placa-amostra e não respostas restritas ao estímulo de corrente recebido pela placa.

#### *5.4.1.2. Perfil térmico avaliado nas quatro extremidades no lado frio da placa*

O efeito da introdução dos ciclos de degrau em corrente elétrica na placa, para sensores de temperatura posicionados nos extremos das arestas, pode ser visualizado na Figura 84. Constata-se que existe diferença significativa entre as temperaturas dos diferentes extremos na porção superior da placa, confirmando que o gradiente formado é uma característica do aparato. Ressaltam-se, entretanto, que as menores temperaturas são desenvolvidas nos extremos contrários aos polos de introdução de corrente, inferindo sobre a possibilidade de ser este um efeito decorrente da diferença na distribuição de cargas elétricas ao longo dos diferentes braços dos termopares. Essa hipótese é reforçada quando se comparam os patamares inferiores relativos aos sensores  $P_3$  e  $P_2$ :  $P_2$ , nos instantes iniciais da corrente máxima apresenta temperatura igual a  $P_3$ , evoluindo para temperatura progressivamente maior que essa, embora menor que as demais; não obstante,  $P_1$  e  $P_4$  mantêm seu paralelismo até o final do processo.

A rapidez na resposta térmica pode ser identificada por acompanhamento simultâneo dos termogramas com o sinal de corrente (Figura 85), indicando que a metodologia empregada foi eficiente para os fins propostos.

Uma análise acurada do sinal de corrente na Figura 85, nos mostra que a despeito da corrente inserida de 3,5 A, a corrente que percorre o módulo estabiliza-se em valor ligeiramente menor. Isso condiz com a teoria dos efeitos de concentração de carga durante inserção de corrente.

A correlação da distribuição da corrente e da tensão no interior do módulo com o perfil de temperatura na placa só poderia ser precisamente realizada observando-se as

conexões internas dos pares. Isso foge do escopo do presente trabalho, mas é indicado como desejável ao estudo da placa como analisador de propriedades térmicas.

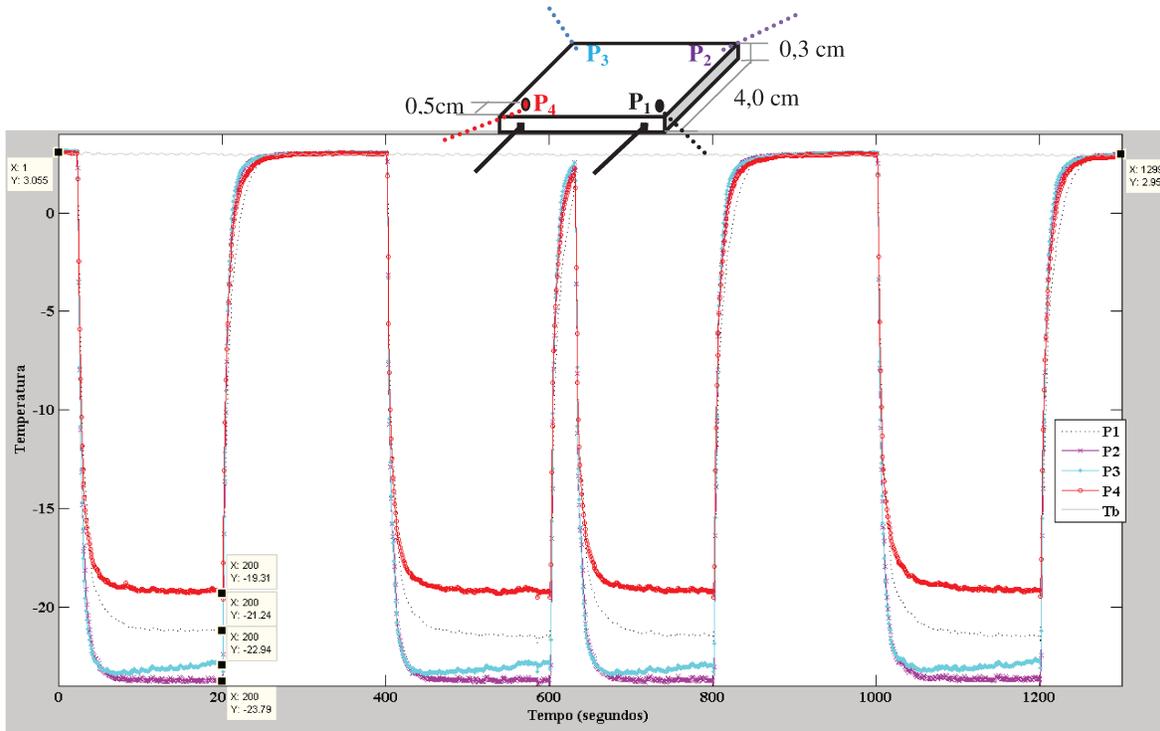


Figura 84. Desenvolvimento do perfil de temperatura na placa termoeletrica, sem amostra, submetida a ciclos de degraus de corrente em 3,5 A.

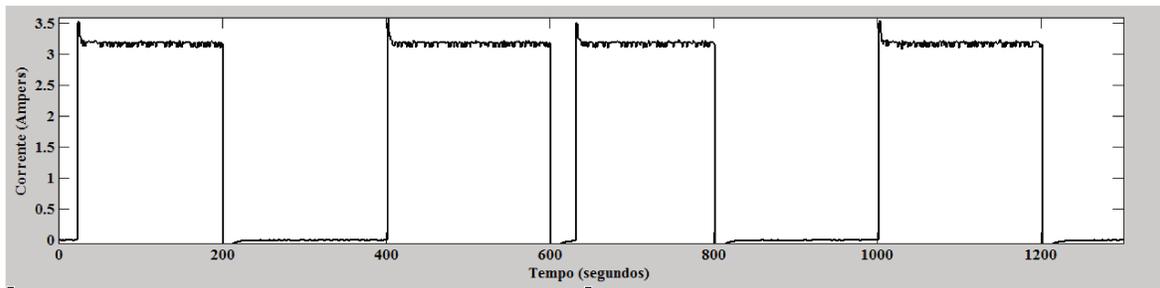
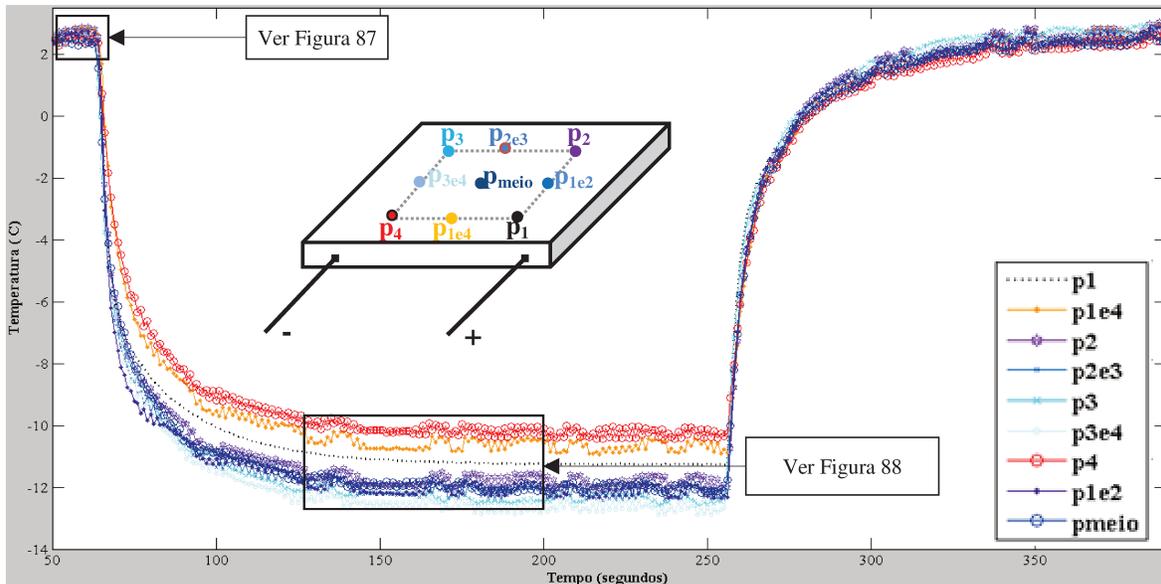


Figura 85. Desenvolvimento do ciclo de corrente inserido na placa termoeletrica vazia para caracterização do perfil térmico no centro.

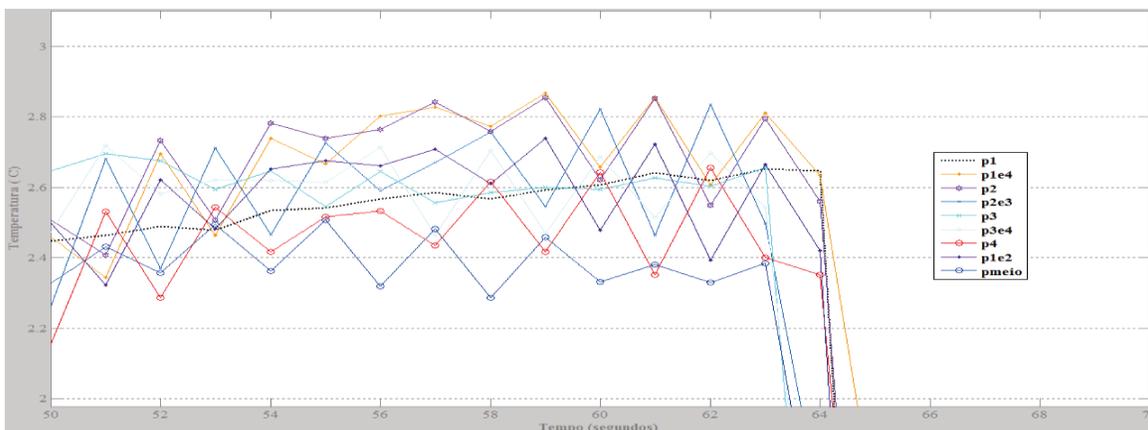
5.4.1.3. Perfil térmico avaliado ao centro do lado frio da placa

O perfil térmico para o centro da placa durante aplicação do degrau de corrente elétrica é mostrado na Figura 86.



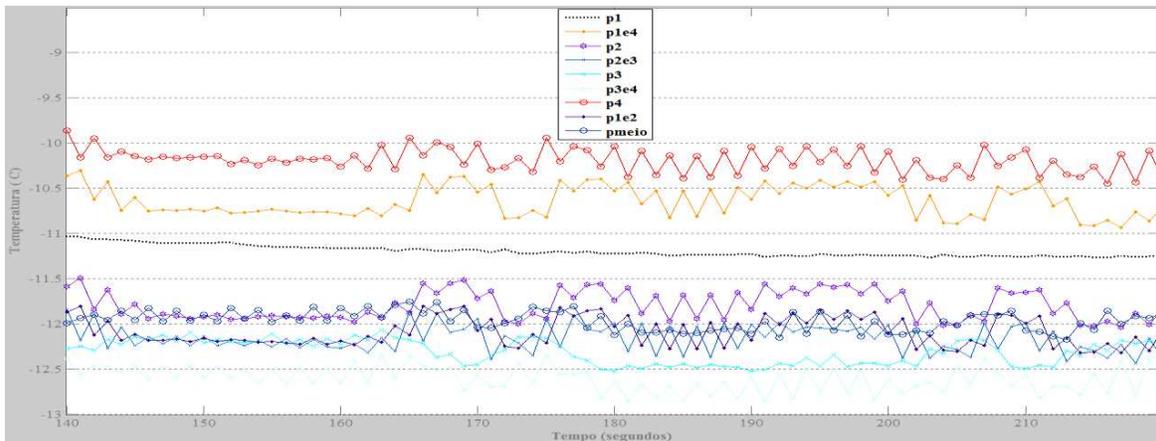
**Figura 86.** Desenvolvimento do perfil de temperatura no centro da placa termoeletrica submetida a degrau de corrente em 3,5 A. O detalhe especifica o posicionamento relativo e identificação dos sensores na área de 2,0 cm x 2,0 cm da placa.

O detalhe ampliado do início do teste (Figura 87) permite comprovar a boa estabilização térmica dos sensores no momento de introdução da corrente elétrica.



**Figura 87.** Detalhe ampliado da temperatura inicial antes do desenvolvimento do perfil de temperatura no centro da placa termoeletrica (placa vazia) submetida a degrau de 3,5 A.

Observa-se bem na ampliação do período de estabilização da temperatura na superfície da placa, após aplicação do degrau de corrente (Figura 88), a concordância na ordenação dos valores mínimos de temperatura dos pontos extremos dessas arestas ( $P_4 > P_1 > P_2 \geq P_3$ ) com os obtidos no teste anterior ( $P_4 > P_1 > P_2 \geq P_3$ ). O ponto central estabilizou em temperatura semelhante às temperaturas dos pontos tomados entre o centro e o final da placa, relativamente aos polos de introdução da corrente. As temperaturas próximas aos polos de introdução e saída da corrente foram todas superiores as demais.



**Figura 88. Detalhe ampliado de intervalo de tempo pós estabilização do desenvolvimento do perfil de temperatura no centro da placa.**

Uma atenção especial deve ser dada ao baixo ruído apresentado durante as leituras relativas ao sensor P1, comparativamente aos demais. A justificativa desse evento pode ser atribuída ao fato de ser esse o sensor lido imediatamente após recebida a instrução de entrada de corrente. A leitura dos demais sensores foi feita sequencialmente a esse em um único bloco, mas com inevitável atraso devido a ordem vetorial estabelecida pelo sistema de aquisição de dados. Essa ocorrência fortalece a teoria de que o deslocamento das cargas exerce efeito sobre o desenvolvimento do perfil térmico na placa.

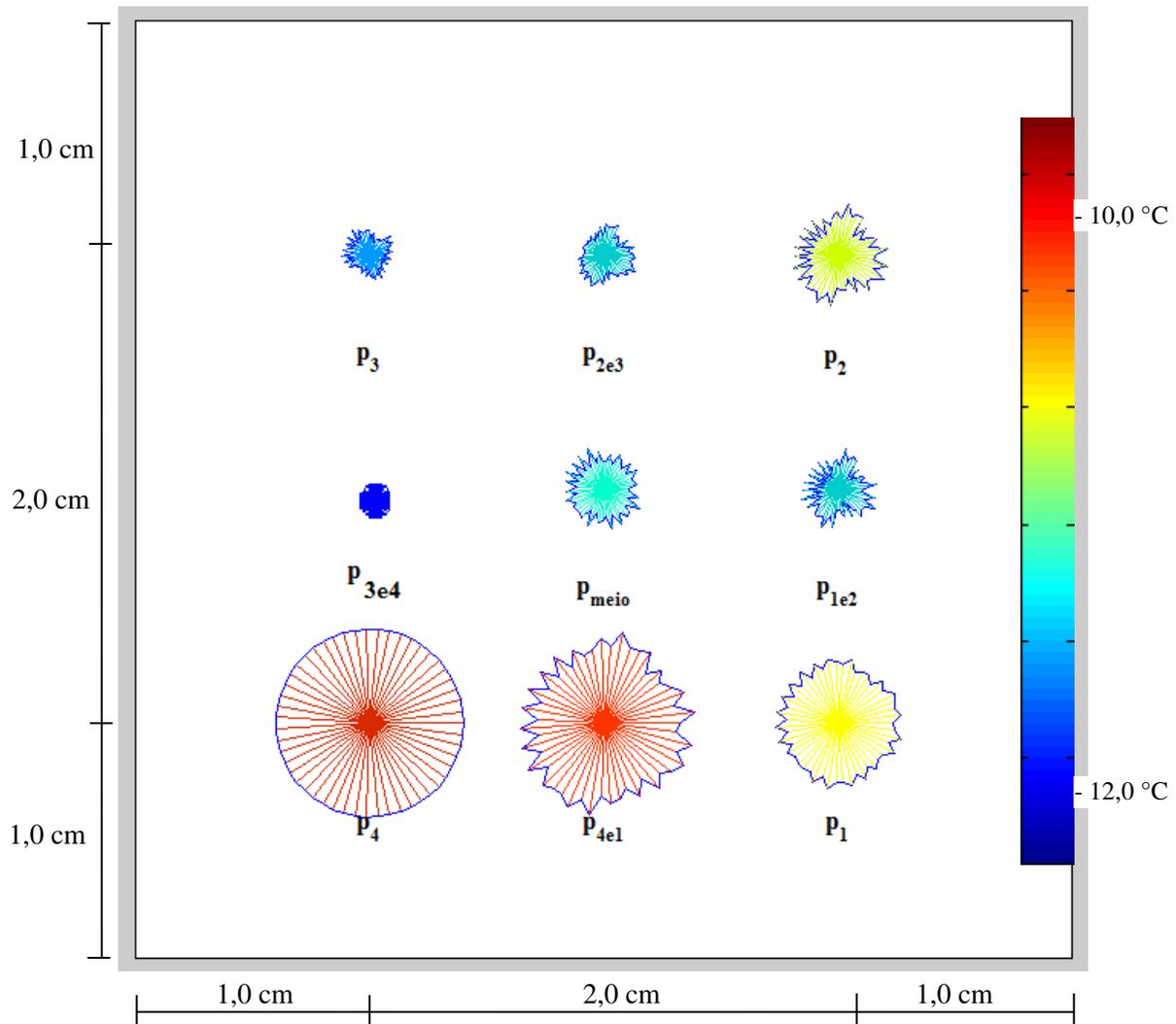
A Tabela 10 mostra os valores médios calculados para o patamar de temperatura mínimo na placa. Os valores, ordenados por Teste de Tukey em significância de 5%, mostram que houve diferença máxima de 1,5 °C os extremos da ordenação.

**Tabela 10. Temperaturas médias calculadas durante período de estabilização da placa em patamar de temperatura inferior.**

Posição	P <sub>3e4</sub>	P <sub>3</sub>	P <sub>2e3</sub>	P <sub>1e2</sub>	P <sub>meio</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>1</sub>	P <sub>1e4</sub>	P <sub>4</sub>
T <sub>média</sub> (°C)	-12,3	-12,2	-12,1	-12,1	-12,0	-11,9	-11,7	-11,0	-10,9
Ordenação por Teste de Tukey*	P <sub>3e4</sub> <sup>a</sup> < P <sub>3</sub> <sup>a</sup> = P <sub>2e3</sub> <sup>a</sup> = P <sub>1e2</sub> <sup>a</sup> < P <sub>meio</sub> <sup>a</sup> < P <sub>2</sub> <sup>a,b</sup> < P <sub>1</sub> <sup>b</sup> < P <sub>1e4</sub> <sup>b</sup> = P <sub>4</sub> <sup>b</sup>								

\* Letras iguais identificam que as amostras não diferiram significativamente (p = 0,05) dentro da mesma ocorrência.

Para melhor visualização das temperaturas locais e das variações relativas durante registros dos sensores, relativamente ao plano horizontal da placa, tem-se a Figura 89: esse diagrama foi obtido pelo MatLab® tomando-se 50 pontos para cada sensor.



**Figura 89. Distribuição das temperaturas na superfície da placa (50 pontos de leituras).**

Na Figura 89, cada sensor fica representado por uma estrela de 50 raios: cada raio é proporcional à intensidade da temperatura comparativamente ao maior valor. A estrela de cada sensor tem a cor seguindo escala mostrada à direita do gráfico. Assim, é possível vislumbrar a intensidade da temperatura pela cor da estrela plotada na posição relativa do sensor na placa. Pode-se ainda verificar que a partir da região central da placa estabelece-se uma maior homogeneidade térmica. Fica evidente a maior dispersão da temperatura nos sensores próximos a entrada e saída da corrente elétrica na placa, comparativamente aos extremos opostos. Conjectura-se que essa distribuição é de fato um efeito da distribuição das cargas com a passagem da corrente elétrica pelos termoelementos (Anexo e, Anexo f) provocando efeitos adversos de temperatura, todavia, o ponto central apresenta temperatura similar aos pontos de menores temperaturas podendo, portanto, ser tomado como ponto para coleta de menor temperatura.

### 5.4.2. Avaliação do uso do protótipo termoeétrico para detecção do ponto de congelamento

A utilização do equipamento para congelamento de amostra laminada de banana nanica para sensores posicionados na interface placa-amostra, em posições diagonalmente opostas, resultou no termograma ilustrado na Figura 90.

Observam-se os instantes característicos das temperaturas de subcongelamento e início de congelamento, respectivamente identificados como Sub e B. Para os dois sensores não se identificou diferença estatisticamente significativa nem para a temperatura no momento de subcongelamento (média calculada em  $-4,2 \pm 0,1$  °C), nem para o ponto de início de congelamento (média calculada em  $2,3 \pm 0,2$  °C). A literatura científica traz o ponto de congelamento da banana nanica em  $-2,2$ °C (POLLEY et al., 1980), assim, o protótipo mostrou-se adequado na detecção do ponto de congelamento da amostra. Constatou-se, entretanto, um atraso no tempo de ocorrência desses pontos entre os sensores. Tal fato pode ser justificado como atraso do ponto superficial da amostra em atingir a temperatura necessária a mudança de fase de acordo com as posições relativas de mínimas e máximas temperaturas na placa.

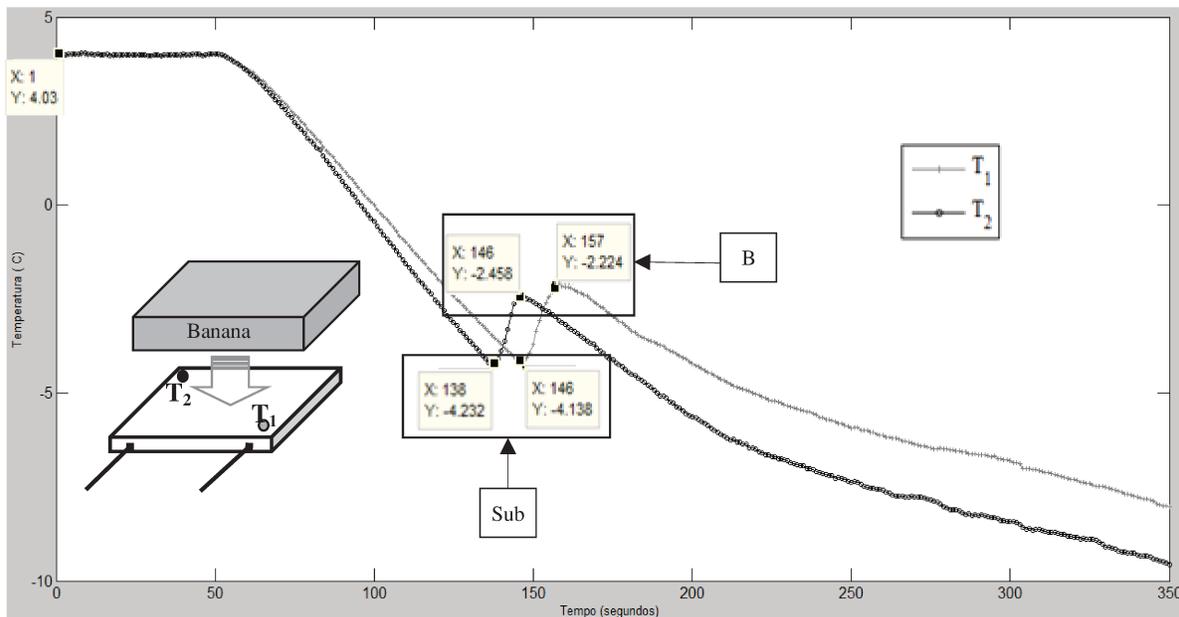


Figura 90. Curvas de congelamento de banana nanica, em Termodinamímetro, com degrau de corrente 3,5A.

Esses ensaios evidenciam a potencialidade de uso do protótipo para detecção dos pontos característicos de congelamento de amostras.

### 5.4.3. Uso do protótipo termoeétrico para detecção da faixa de transição vítrea

O aquecimento de 7,0 g de filé de tilápia por contato direto com a placa termoeétrica promovido em duas séries de ensaios encontram-se ilustrados: com rampa de incrementos de corrente de 0,001 A, a cada segundo, na Figura 91; com incrementos de 0,01 A, a cada segundo, em corrente na Figura 93. Uma observação minuciosa da Figura 91, mostra a descontinuidade aparente da curva de aquecimento (entre  $56,7 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $60,0 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ), ampliada na Figura 92, indicando uma ocorrência na temperatura média de  $58,4 \text{ }^\circ\text{C}$ .

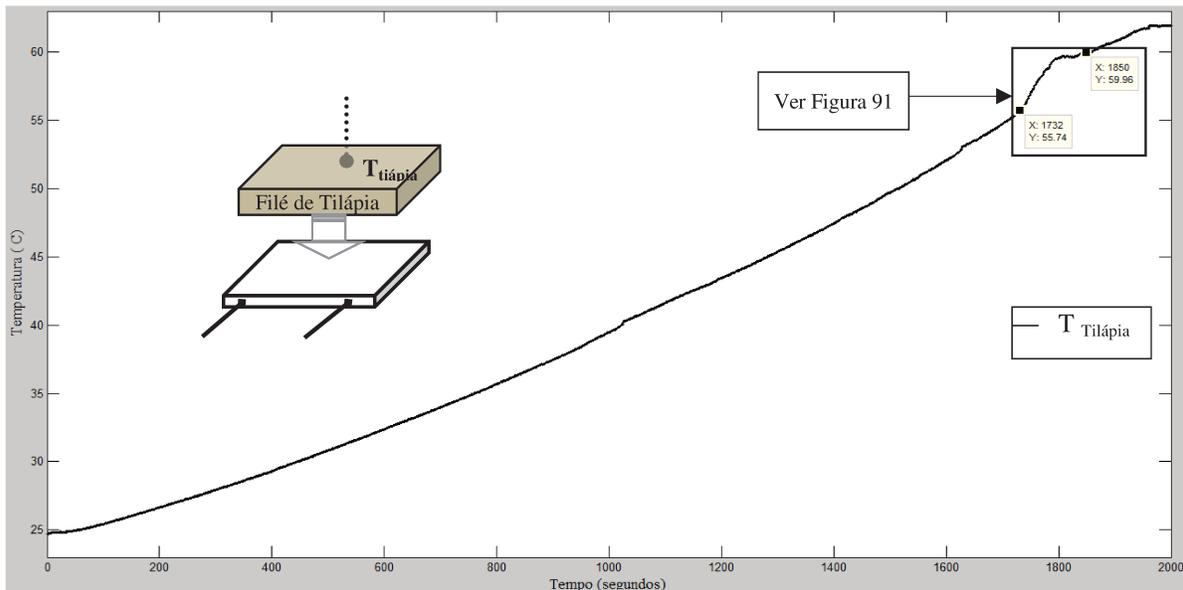


Figura 91. Curvas de aquecimento de filé de tilápia com incrementos de 0,001 A de corrente.

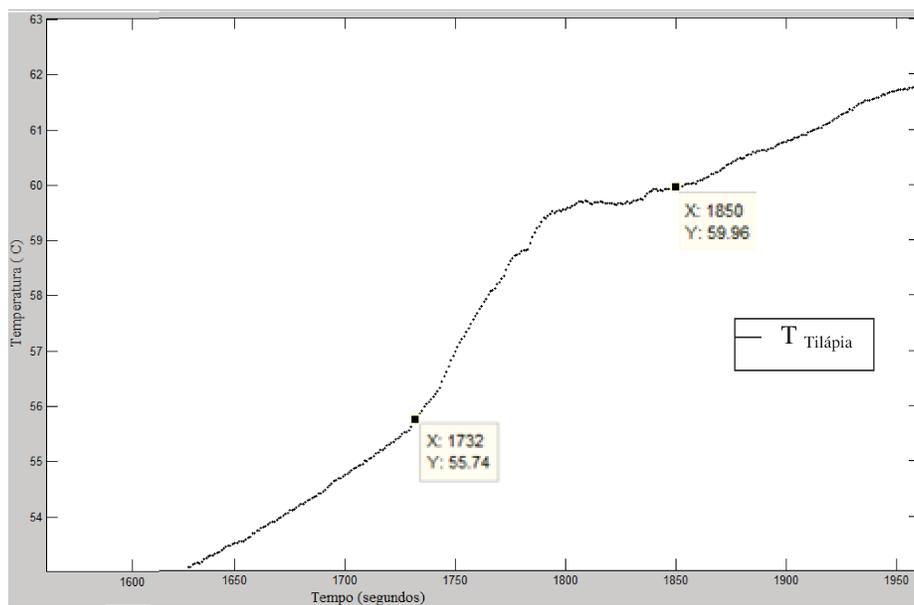
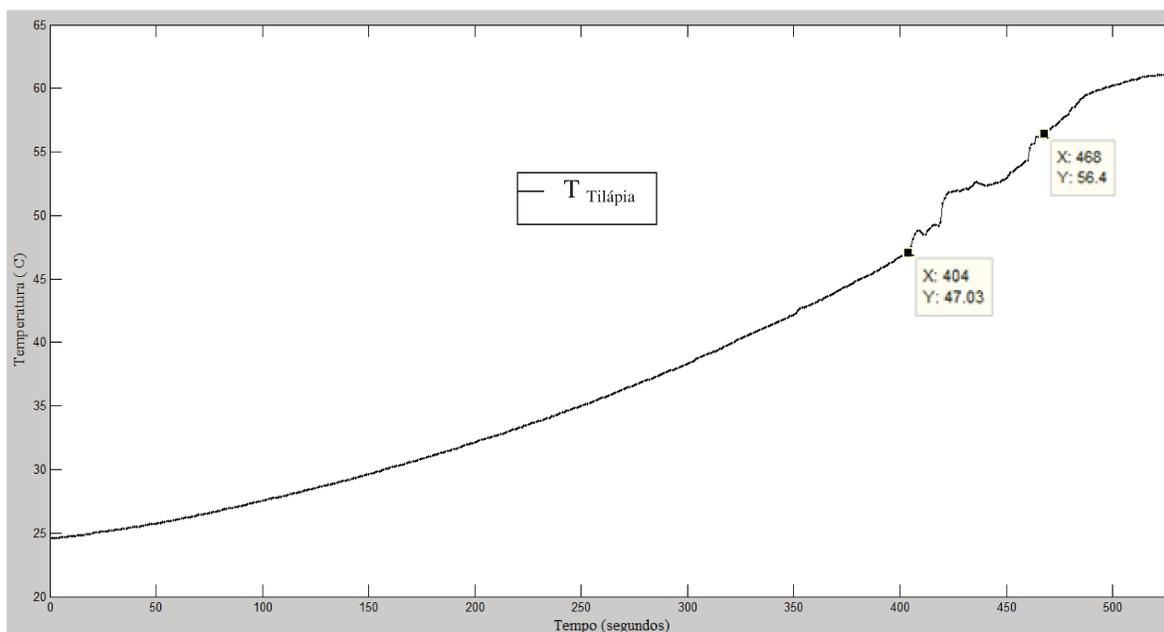


Figura 92. Detalhe ampliado da Figura 91.

Os resultados obtidos para aquecimento do filé de tilápia, a partir da temperatura ambiente, com incrementos de corrente de 0,01 A, a cada segundo, mostrou a mudança de comportamento da curva com uma oscilação de temperaturas entre  $47,8 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$  e  $56,4 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ , resultando em temperatura média de  $52,1^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 93.** Curvas de aquecimento de filé de tilápia com incrementos de 0,01 A de corrente.

Os termogramas identificaram uma oscilação na faixa esperada de ocorrência da transição vítrea para filé de tilápia ( $54,7 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ ), considerando os resultados similares obtidos por Medina-Vivanco et al. (2007). A transição vítrea, conforme visto, ocorre em uma faixa de temperatura, sendo ainda uma transformação energética de segunda ordem, portanto, os efeitos esperados seriam de menores intensidades comparativamente a pontos de congelamento.

#### 5.4.4. Uso do protótipo termoeétrico para detecção de mudanças de propriedades físicas

Dando suporte à proposta do aparelho de identificar alterações energéticas decorrentes de mudanças durante tratamento térmico, foram realizados ensaios com material magnetocalórico. O material é conhecido por mudar suas propriedades magnéticas. Durante teste acústico, o efeito de amostra de material magnetocalórico  $Gd_5Si_2Ge_2$  foi identificado na faixa 5 a 10 °C por Alves e Sanches (2009), em forma de sinal magnetoacústico da amostra. Utilizando amostra desse mesmo material magnetocalórico foram realizados ensaios de resfriamento com incrementos de corrente de 0,01A, a cada segundo, no aparato termoeétrico, obtendo resposta térmica com aumento súbito de temperatura de 4,3 °C para 5,2 °C (Figura 94) no momento em que a corrente inserida na placa era de 2,2 A (Figura 95). Comparando com os resultados da caracterização do material magnetocalórico realizado por Alves e Sanches (2009), ilustrado no Anexo n, identificamos que nesse trabalho, para corrente de 2 A houve o aumento do efeito magnetocalórico (identificado pela diferença de potencial) com temperatura aproximada de 5°C, reforçando a validade do instrumento para estudos térmicos.

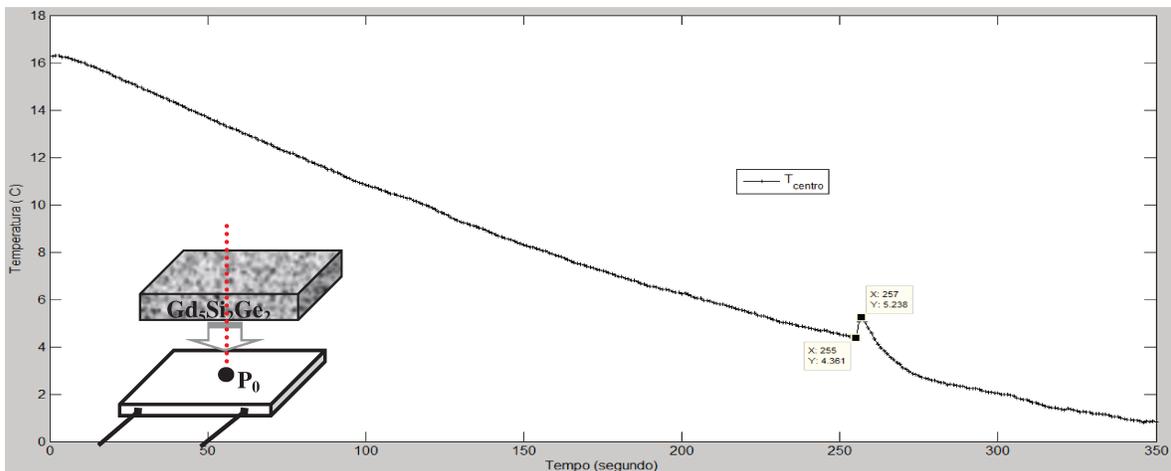


Figura 94. Curva de resfriamento de material magnetocalórico ( $Gd_5Si_2Ge_2$ ) em aparato termoeétrico com incrementos de corrente de 0,01 A.

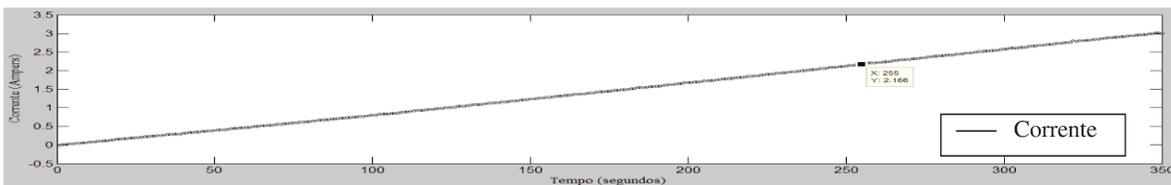


Figura 95. Inserção da corrente ao material magnetocalórico ( $Gd_5Si_2Ge_2$ ).

Estando, portanto, a amostra em contato direto com a placa pode-se registrar o efeito do estímulo de corrente sobre a resposta térmica da placa e, por conseguinte, da superfície inferior da amostra ( $T_f$  = temperatura na interface placa-amostra). Uma vez que se estabelecem incrementos mínimos têm-se condições de quase equilíbrio e, assim, as variações energéticas (como por exemplo, liberação de energia para formação de cristais de gelo) poderão ser acompanhadas na curva tempo-temperatura. O sistema é adiabático, logo as variações energéticas impostas são controladas limitando-se ao fornecimento exclusivo de potência elétrica. A potência elétrica é transformada em taxa de calor (retirada ou fornecimento). A energia térmica fornecida (ou absorvida) é então completamente absorvida (ou eliminada) pela amostra. O efeito provocado na amostra é a queda (ou aumento) de temperatura, e na mudança de fase a liberação (ou retirada) instantânea de calor. O acompanhamento da cinética durante o processo nos revela, portanto, as mudanças estruturais inerentes.

As mudanças de fases de primeira ordem, como o congelamento, são acompanhadas de liberação de energia, assim, quando se registra as temperaturas de uma amostra líquida submetida ao congelamento, tem-se uma região de subcongelamento que antecede ao instantâneo aumento de temperatura decorrente da liberação da energia de ativação para formação dos cristais de gelo. Considerando a magnitude desse aumento súbito de temperatura foi passível de identificação nesse trabalho com sistema termoelétrico de congelamento por diminuição progressiva de temperatura através da inserção de correntes. Entretanto, a intensidade do aumento da temperatura durante a liberação da energia de ativação é consideravelmente maior e mais precisa com essa metodologia proposta ao aparato montado uma vez que proporciona a aproximação do ponto de congelamento por taxas mínimas de decréscimo de temperatura. De fato, um sistema termoelétrico por controle corretivo, controla a taxa de aumento da temperatura e para isso impõem-se valores de referência de temperatura a serem respeitados e correções da corrente elétrica na busca de correção dos desvios do “set point” (valor de referência). Isso limita a observação da resposta térmica da amostra, uma vez que o parâmetro de controle é a temperatura da placa. O protótipo ensaiado propõe o fornecimento direto da energia elétrica, com degrau ou pequenos estímulos de corrente, registrando a resposta térmica na interface placa amostra e aguardando a mudança energética verificada durante mudança de estado.

### 5.4.5. Uso do protótipo termoelétrico para avaliações no congelamento com uso de crioprotetor

As curvas de temperaturas obtidas durante congelamento de gel de gelatina em degrau de corrente (0,0 A a 3,5 A) estão mostradas na Figura 96. Para o gel com acréscimo de sorbitol, congelado também rapidamente, os termogramas encontram-se na Figura 97. Observa-se que, com o acréscimo do sorbitol, a taxa de congelamento diminui de 10 °C/min para 4 °C/min. O ponto de congelamento do gel de gelatina foi em  $-0,7 \pm 0,2$  °C e com sorbitol foi em  $-1,1 \pm 0,2$  °C.

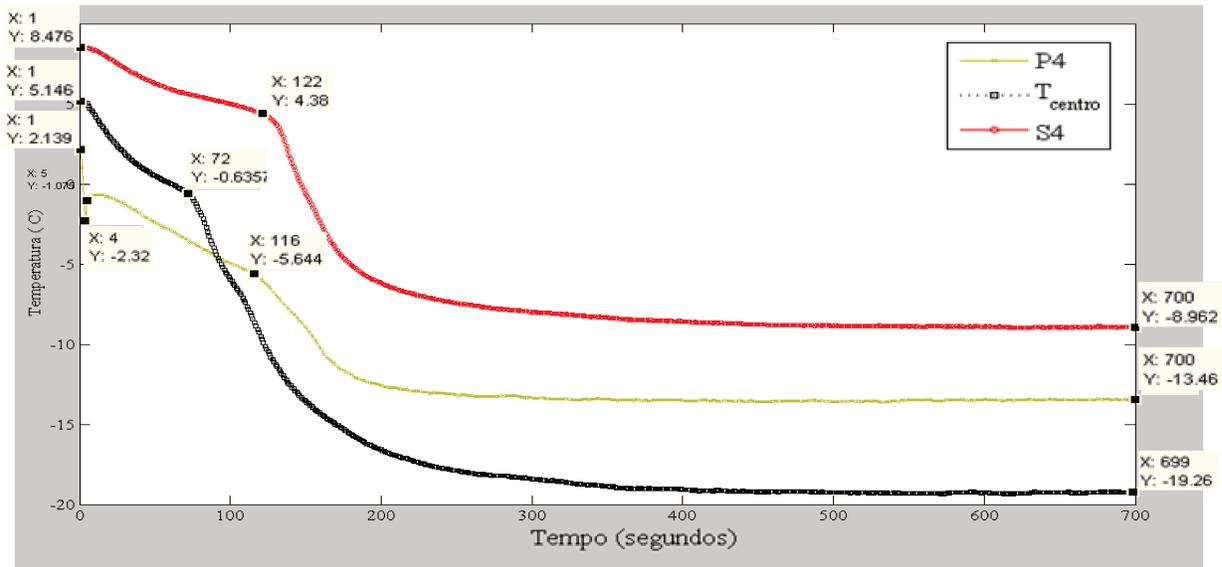


Figura 96. Termogramas de gel de gelatina em ensaios por taxa de congelamento rápida.

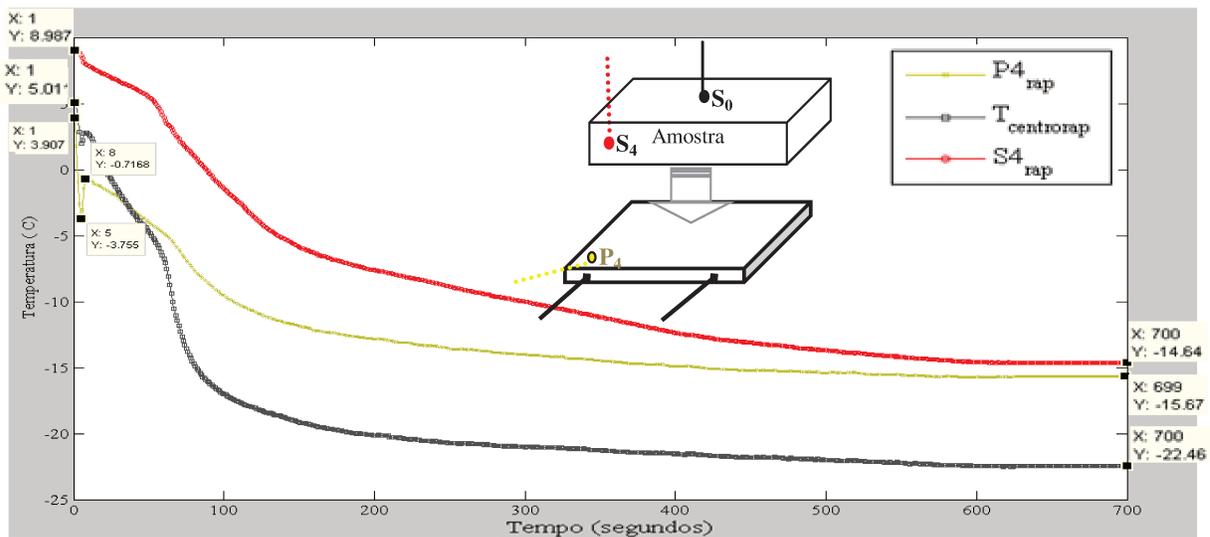


Figura 97. Termogramas de gel de gelatina com sorbitol em ensaio por congelamento rápido.

Para os procedimentos de congelamento lento de gel de gelatina em rampa de corrente com incrementos de 0,01 A os gráficos são mostrados na Figura 98 e para o gel com acréscimo de sorbitol congelado também com esse incremento na Figura 99. Observa-se que com o acréscimo do sorbitol a taxa de congelamento lento diminui de 1,5 °C/min para 1,2°C/min na posição central da amostra, tomando-se para controle o termopar na posição central das amostras. O ponto de congelamento do gel de gelatina foi em  $-0,9 \pm 0,3$  °C e com sorbitol foi em  $-1,6 \pm 0,3$  °C.

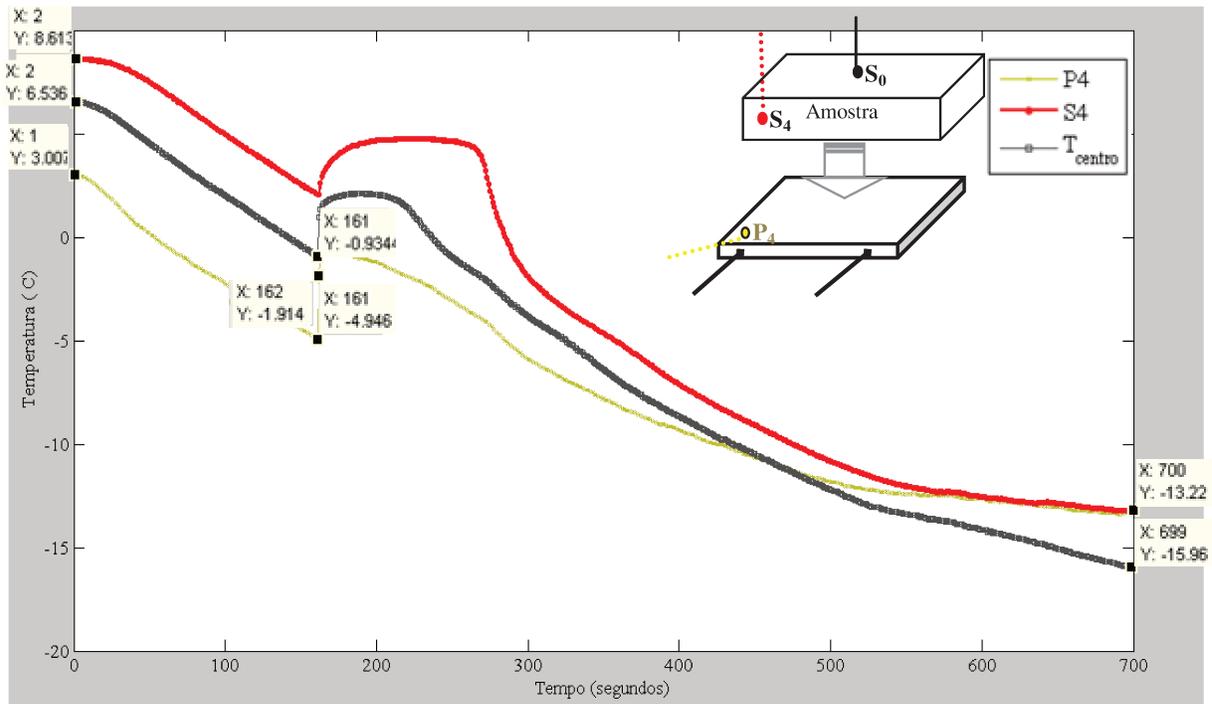


Figura 98. Termogramas de gel de gelatina em ensaios por taxa de congelamento lenta.

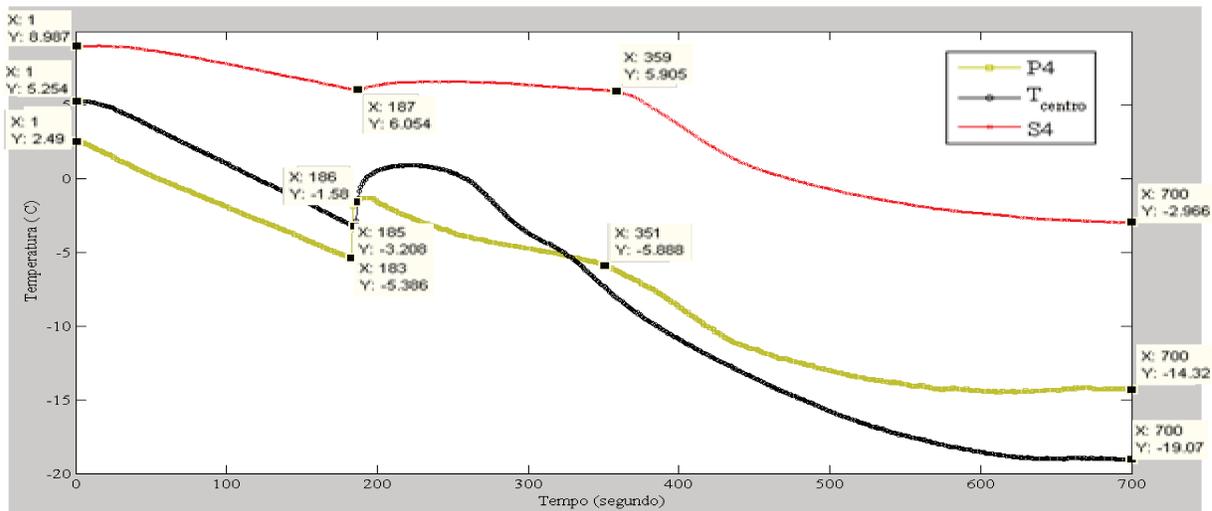


Figura 99. Termogramas de gel de gelatina com sorbitol em ensaio por congelamento lento.

Verificou-se, para todos os ensaios, a diminuição do ponto de congelamento com o acréscimo de apenas 2% do açúcar, concordando com os resultados encontrados por (PALAZOLO et al., 2010). Esse esperado aumento justifica-se pelo alto peso molecular do criostabilizante que eleva a transição vítrea do produto final e, conseqüentemente, seu ponto de congelamento.

O protótipo pode ser instrumentado com sensores de temperatura de maneira a se registrar com precisão a temperatura, servindo como ferramenta precisa para estudos de transferência de calor.

Consistindo de um sistema adiabático cuja entrada de energia elétrica é convertida em energia térmica pela placa. Essa energia térmica é transferida ao material. A diminuição da energia interna do material é traduzida pela diminuição da temperatura devido ao calor sensível e/ou latente.

Todas as aplicações existentes para refrigeração ou congelamento termoelétrico utilizam a temperatura como variável controlada, sendo a corrente a variável manipulada para se corrigir o desvio. Mas a correção da temperatura, durante a liberação da energia de ativação característica da fase de nucleação do gelo, pode interferir na dinâmica do processo. Alternativamente, tem-se a hipótese de que, se inserindo ao sistema incrementos de corrente, máximos e progressivos, pode-se acompanhar o efeito térmico na placa e, por extensão, a resposta térmica progressiva da amostra.

De maneira genérica, o sistema de aquisição de dados utilizado possibilitou o armazenamento dos valores em memória, com alta taxa de aquisição e gravações para análises estatísticas dos dados.

De fato a obtenção de respostas desejadas a partir da correlação com estímulos controlados é a metodologia usual em análises térmicas. A calorimetria diferencial de varredura, conforme visto, é um ótimo exemplo: aumentos progressivos da temperatura em amostra com medição de sua resposta térmica. Embora existam propostas de técnicas de análises da mudança de propriedades durante resposta térmica a partir de um estímulo, a vantagem da técnica proposta nesse trabalho reside na magnitude do sinal de resposta, baixo custo do equipamento e simplicidade de operação.

### ***5.5. Avaliação global do trabalho realizado***

A visualização geral dos resultados obtidos para cumprimento dos objetivos propostos pode ser vista no Quadro 2.

**Quadro 2. Objetivos impostos e respectivos Resultados obtidos a partir dos Problemas abordados no desenvolvimento do trabalho.**

	<b>OBJETIVOS</b>	<b>OBJETIVOS DAS ETAPAS</b>	<b>REULTADOS DAS ETAPA</b>
<b>I</b>	Projeto, montagem e avaliação de sistema de refrigeração Peltier para congelamento unidirecional de alta precisão.	<b>4.1.1.</b> Projetar um sistema simples, de baixo custo e hábil para retirada ou acréscimo de calor, de acordo com direção da corrente inserida no módulo.	<b>5.1.1.</b> Montagem de um protótipo operando de -40°C a 80°C com amostras semi-sólidas ou sólidas.
		<b>4.1.2.</b> Instrumentar o protótipo termoelétrico, garantindo comunicação rápida, diversificada e confiável.	<b>5.1.2.</b> Sensores de temperatura e atuadores de corrente e tensão. Monitoramento remoto via interface gráfica amigável.
		<b>4.1.3.</b> Garantir a confiabilidade de leitura dos sensores de temperatura depois de fixados nos pontos especificados.	<b>5.1.3.</b> Respostas dos sensores de temperatura devidamente instalados dentro dos limites de confiabilidade.
<b>II</b>	Estabelecimento de sistema modelo alimentício e metodologia adequados aos estudos das estruturas de cristais de gelo.	<b>4.2.1.</b> Investigar o melhor padrão de preparo e amostragem do gel de gelatina 2% a ser usado como sistema modelo.	<b>5.2.1.</b> O gel de gelatina 2% é viável como sistema modelo para estudos dos efeitos do congelamento.
		<b>4.2.2.</b> Definir procedimento de liofilização e visualização de estruturas de gelo formadas em gel de gelatina 2% após congelamento.	<b>5.2.2.</b> Visualização de cristais de gelo em gel por microscopia óptica após liofilização é indicada como eficaz.
<b>II I</b>	Estudo dos efeitos durante congelamento de sistema modelo alimentício em aparato termoelétrico por imposição de diferentes condições de congelamento.	<b>4.3.1.</b> Avaliar qual a resposta térmica obtida na placa e se o contato direto da amostra com a placa influenciará ou não a temperatura da superfície para as condições máximas e instantâneas de aplicação de corrente.	<b>5.3.1.</b> Existe um gradiente de temperatura ao longo do plano horizontal da placa.
		<b>4.3.2.</b> Averiguar, para massas de amostra diferentes, quais os valores de temperatura obtidos nos instantes de subcongelamento, congelamento e final da remoção do calor latente e sensível.	<b>5.3.2.</b> O ponto de início de congelamento detectado pela placa termoelétrica independe da massa da amostra.
		<b>4.3.3.</b> Verificar se existem efeitos sinérgicos entre a placa e a amostra observando como o estabelecimento das condições estáveis de máxima corrente repercutem sobre os termogramas e estruturação dos cristais de gelo.	<b>5.3.3.</b> A resposta térmica da placa frente a imposição de corrente será em função da presença da amostra.
		<b>4.3.4.</b> Avaliar o efeito das diferentes taxas de congelamento, para três diferentes metodologias de imposição, comparando os termogramas e as imagens obtidas.	<b>5.3.4.</b> A forma como se estabelece o decréscimo da temperatura pela placa deve ser definida com vistas ao efeito desejado ao longo da amostra.
<b>I V</b>	Verificação do uso do protótipo projetado para análises térmicas de materiais.	<b>4.4.1.</b> Caracterizar o desenvolvimento do perfil de temperatura na superfície da placa.	<b>5.4.1.</b> Com a placa vazia a queda de temperatura é efeito direto da inserção de corrente.
		<b>4.4.2.</b> Comparar o ponto de congelamento detectado pela placa com o teoricamente esperado para banana.	<b>5.4.2.</b> A placa demonstra sensibilidade na detecção do ponto de congelamento.
		<b>4.4.3.</b> Comparar a faixa de transição vítrea detectada pelo protótipo com o teoricamente esperado para filé de tilápia.	<b>5.4.3.</b> É possível determinar a faixa de transição vítrea com o protótipo
		<b>4.4.4.</b> Comparar a mudança de propriedade física detectada pelo protótipo com o teoricamente esperado para material magnetocalórico.	<b>5.4.4.</b> O protótipo termoelétrico possibilita determinações de propriedades térmicas de outras naturezas.
		<b>4.4.5.</b> Avaliar os resultados obtidos após congelamento, em protótipo, de gel com e sem crioprotetor.	<b>5.4.5.</b> Possível utilizar o protótipo para avaliar crioproteção.

## 6 Conclusões

### 6.1. Sistema termoeletrico para congelamento: Projeto, Montagem e Avaliaçao

O aparato foi projetado e montado para congelamento (até  $-40^{\circ}\text{C}$ ) e aquecimento (até  $80^{\circ}\text{C}$ ) de amostras semi-sólidas ou sólidas (4,0 cm x 4,0 cm) em ambiente adiabático, possibilitando monitoramento preciso das temperaturas em vários pontos do sistema.

Os termopares devidamente fixados sobre o protótipo termoeletrico tiveram excelente desempenho de leitura com precisão adequada ( $0,5^{\circ}\text{C}$ ).

A interface gráfica ao usuário implementada possibilitou o monitoramento, controle e registro remoto das temperaturas, corrente e tensão estabelecidas no sistema em tempo real e com alto nível de precisão. Essa iniciativa possibilitou atingir a conclusão da terceira etapa (6.3).

### 6.2. Sistema alimentício para estudo de estruturas de cristais de gelo

O gel de gelatina 2% é uma alternativa viável ao estudo de efeitos do congelamento devido à facilidade de preparo da amostragem com garantia de repetibilidade.

A visualização das estruturas de cristais de gelo ocupadas na matriz do gel de gelatina 2% é possível por microscopia óptica após liofilização da amostra congelada.

A metodologia de visualização de cristais de gelo, no sistema modelo alimentício testado, é simples, rápida, ambientalmente segura e economicamente viável sendo, portanto, ideal ao estudo de efeitos do congelamento sobre sistema modelo.

### 6.3. Sistema termoeletrico aplicado ao congelamento de gel de gelatina

O congelamento de amostras por contato direto em placa termoeletrica acontece durante formação de gradiente de temperatura no plano horizontal da placa. Esse gradiente de temperatura é significativo quantitativamente e implicará em divergências e não uniformidades estruturais dos cristais de gelo formados. Entretanto, constatou-se que a

região central da placa apresenta uma das menores temperaturas e a maior homogeneidade estrutural, devendo ser adotada como região para estudos em placas termoelétricas, com coordenadas bem definidas e fixadas durante amostragem.

A resposta térmica da placa, frente à imposição de corrente, dependerá da presença da amostra e, conseqüentemente, as propriedades térmicas específicas das amostras testadas devem ser consideradas para implementação de uma desejada frente de congelamento.

A massa da amostra não influenciará nas temperaturas de ocorrência do subcongelamento e congelamento, inferindo sobre a viabilidade do uso do protótipo para determinação desses. Entretanto, considerando-se a divergência das temperaturas entre os diversos pontos da superfície da placa, a precisão na detecção do ponto exato de congelamento da amostra depende da compreensão do comportamento dos fenômenos de transferência para os diferentes materiais.

Durante o congelamento por contato direto em placa Peltier, o momento da mudança de fase é detectado pelo súbito aumento da temperatura do lado frio (em contato com a amostra). Com o equipamento projetado pode-se observar a resposta térmica da amostra e registrar o momento de mudança de fase da mesma pelo registro da liberação da energia de ligação das moléculas no ponto de congelamento/derretimento de água ou de qualquer outro componente da amostra sujeito à mudança de fase.

Placa termoelétrica é adequada, em áreas específicas, ao congelamento de materiais submetidos a diferentes taxas de congelamento uma vez que promove fluxo de calor unidimensional, com grande precisão e controle de temperatura.

#### ***6.4. Utilização do protótipo termoelétrico para avaliação térmica de materiais***

Trata-se de um equipamento simples, de baixo custo de montagem, facilidade de operação e que opera a partir do princípio básico da termoeletricidade. Avalia, em diversos pontos, a interação energética do material de interesse com a placa. Registra a evolução dos efeitos energéticos, então limitados a temperatura, ao longo da amostra. Caracteriza, assim, alterações estruturais de materiais frente a processos térmicos, justificando sua patente (SILVA; SILVEIRA, 2011).

## 7 *Considerações finais e sugestões para trabalhos futuros*

Citando Volpato (2010):

“Se você assume um conhecimento como verdadeiro, então não terá razões para questionar esse conhecimento. Se as conclusões são verdadeiras, só nos resta acrescentar mais verdades ao conjunto de verdades existentes, uma crença comum no início da ciência empírica. O que fazer quando nossas conclusões contrariam a de outros autores? Como contrariar uma verdade? Abandonamos nossa pesquisa?”

No presente estudo o novo paradigma em decorrência do questionamento minucioso não apenas dos fundamentos, mas também das técnicas empregadas ao fim que se propunha.

O desenvolvimento e a montagem de um protótipo termoelétrico para congelamento trouxe a luz novas possibilidades para estudos térmicos de materiais.

Os efeitos termoelétricos aclamados não se restringem ao diferencial de temperatura em função da diferença de potencial e vice-versa. É preciso lembrar da concomitância dos efeitos magnéticos, não mensurados mas potencialmente relevantes à aplicação proposta.

Devem ainda serem verificados os efeitos do uso de procedimento tradicional (PID) para controle de temperatura da placa termoelétrica, sendo interessante o aprofundamento desses estudos:

- Como seria a resposta térmica nos outros pontos frente ao controle empregado com vistas a um ponto específico?
- Haveria influência do tempo nos efeitos térmicos?

Têm-se novas perspectivas para uso do sistema como ferramenta quantitativa das energias de transformações estruturais, mas é preciso que se caracterize bem o comportamento térmico da placa frente aos diferentes estímulos.

As divergências entre os pontos de congelamento encontrados para diferentes estímulos de potência devem ser caracterizados por estudos específicos.

Os ensaios para obtenção das correlações quantitativas dos sinais enviados com as respostas obtidas na placa deverão continuar em pesquisas posteriores.



## 8 Bibliografia

AGILENT TECHNOLOGIES (EUA) (Org.). *Power Supply Guide*. Disponível em: <[http://www.home.agilent.com/upload/cmc\\_upload/All/E4000-90021\\_content.pdf?&cc=BR&lc=por](http://www.home.agilent.com/upload/cmc_upload/All/E4000-90021_content.pdf?&cc=BR&lc=por)>, Acesso em: 02 julho 2006.

ALVES, C. S.; SANCHES, R. P. *Processamento e caracterização da liga  $Gd_{5,09}Ge_{2,03}Si_{1,88}$  e para refrigeração magnética*. Relatório de trabalho do programa institucional de bolsas de iniciação científica. Universidade Estadual de Maringá. 2009.

AMENQUAL, A.; ISALQUE, A.; MARCO, F.; TORRA, V.; TORRA, V. R. Automatic equipment with improved performances (ATD and DSC) in shape memory alloys studies. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, p.583-592, v.38, n.4, 1992.

BECKER, B. R.; FRICKE, B. A. Freezing times of regularly shaped food items. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, v. 25, n. 5, p. 617 - 626, 1999.

BELLO, R. A.; LUFT, J. H.; PIGOTT, G. M. Ultrastructural study of skeletal fish muscle after freezing at different rates. *Journal of Food Science*, 47, p. 1389-1394, 1982.

BERGLES, A. E. Evolution of cooling technology for electrical, electronic, and microelectronic equipment. *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, v.26, n.1, pp. 6-15, 2003.

BEVILACQUA, A.; ZARITZKY, N. E. Ice morphology in frozen beef. *Journal of Food Technology*, v. 15, n. 6, p. 589 – 597, 1980.

BEVILACQUA, A.; ZARITZKY, N. E. ; CALVELO, A. Histological measurements of ice in frozen beef. *Journal of Food Technology*, v. 14, n. 3, p. 237 - 251,1979.

BOMBEN, J. L.; KING, C. J. Heat and mass transport in the freezing of apple tissue. *Journal of Food Technology*, v. 17, n. 5, p. 615 – 632, 1982.

BRADLEY, R. L. Jr., DONHOWE, D. P.; HARTEL, R. W. Determination of ice crystal size distributions in frozen desserts. *Journal of Dairy Science*, v. 74, n. 10, p. 3334 - 3344, 1991.

BRAGA, W. *Sobre as Máquinas Térmicas*. 2003 Disponível em: [http://wwwusers.rdc.puc-rio.br/wbraga/fentran/termo/Term\\_hist.htm](http://wwwusers.rdc.puc-rio.br/wbraga/fentran/termo/Term_hist.htm). Acesso em: 24 de janeiro 2011.

BUIST, R. J. Methodology for testing thermoelectric materials and devices. In: ROWE, D. M. *CRC Handbook of thermoelectrics*. CRC Press, 1995.

CALLEN, H.B.; MURRAY L. Statistical mechanics of irreversibility. *Physical Review*, v.88 n.6, pp. 1382-1386, 1952.

CALVELO, A. Recent studies on meat freezing. In: LAWRIE, R. *Development in meat science*. Londres: Applied Science Publishing, 1981, p. 125-158.

CAMPANINI, E. T.; SILVA, K.; SILVEIRA Jr., V. *Verificação do uso da microscopia óptica para a avaliação da estrutura de gelo formado em diferentes taxas de congelamento*. XVI Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP, 2008.

CARVALHO, L.H.; MUSSI, A.A.; MONTEIRO, Q.Q.; GUILHERME, C.C.F.; PASCHOAL, J.A.M.; PAULA E SILVA, J. M. A.; TUPPY, M.I.N.; PACHECO, M.M.D.R.; YAMAMOTO, M.P.; ALCICI, S.A.R. *Metodologia do trabalho científico*, 2006, p.56-99.

CHEVALIER, D.; LE BAIL, A.; GHOUL, M. Freezing and ice crystals formed in a cylindrical food model: part I. Freezing at atmospheric pressure. *Journal of Food Engineering*, v.46, n. 1, p. 287-293, 2000.

DELGADILLO-HOLTFORT, I.; PEREIRA, J. R.; GUIMARÃES, A. O. Photothermal investigations of de-emulsification of fat/water-based pastu materials: margarine. *International Journal of Thermophysics*, v. 25 n. 2, p. 587 - 601, 2004.

DEMIREL, H.; CIYLAN, B.; ERKAL, B.; YILMAZ, S. Design of a universal thermoelectric module test system for testing rat brain thermoelectric hypothermia. *IET Science, Measument and Technology*, v.1, n. 3, 160 – 165, 2007.

DOMINICALI, C. A. Irreversible thermodynamics of thermoelectricity. *Reviews of Modern Physics*, v.26, n.2, pp. 237-275, 1954.

DREBUSHCHAK, V. A. Calibration coefficient of a heat flow DSC - Part III. Electromotive force of a thermocouple as a function of temperature. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, p.289-298, v.90, n.1, 2007.

DREBUSHCHAK, V. A. The Peltier effect. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, n. 1, v. 91, p.311-315, 2008.

EMIN, D. Effects of charge carrier'interaction on Seebeck Coefficients. In: ROWE, D. M. *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*. Boca Raton: CRC Taylor e Francis, 2006.

FELLOWS, P. *Food Processing Technology: Principles and Practice*. Cambridge, CRC Press, 1987.

FENNEMA, O.R. Nature of freezing process. In: FENNEMA, O.R.; POWRIE, W.D.; MARTH, E.H. (ed.) *Low temperature preservation of foods and living matter*. Marcel Dekker, Nova Iorque, p. 151–222, 1973.

FERROTEC (EUA) (Org.). *Thermoelectric Technical Reference Guide*. Disponível em: <<http://www.ferrotec.com/technology/thermoelectric>>, Acesso em: 27 julho 2011.

FRANKS, F. The properties of aqueous solutions at subzero temperatures. In: FRANKS, F. *Water: a comprehensive treatise*. Nova Iorque: Plenum Press, p. 215-338, 1982.

- FRANKS, F.; ASQUITJ, M. H.; HAMMOND, C.C.; SKAER, H. B.; ECHLIN, P. Polymeric cryoprotectants in the preservation of biological ultrastructure I. Low temperature states of aqueous solutions of hydrophilic polymers. *Journal of Microscopy*, v. 110, n. 3, p. 223-238, 1977.
- GARRIDO, J. Observable variables in thermoelectric phenomena. *The Journal of Physical Chemistry B*, v.106, n.41, p. 10722-10724, 2002.
- GOFF, H. D. Low temperature stability and the glassy state in frozen foods. *Food Research International*, v. 25 n. 4, p. 317 - 325, 1992.
- GOLDSMID, H. J. Thermomagnetic phenomena. In: ROWE, D. M. *CRC Handbook of thermoelectrics*, CRC Press, 1995.
- GOLDSMID, H. J.; DOUGLAS, R. W. The use of semiconductors in thermoelectric refrigeration. *British Journal of Applied Physics*, v. 5, n. 11, p. 386-390, 1954.
- GORMLEY, T. R. Developments in fish freezing in Europe with emphasis on cryoprotectants. In: OLIVEIRA, J.; OLIVEIRA, F. *Processing Foods: Quality Optimisation and Process Assessment*. Nova Iorque: CRC Press, 1999.
- GROOT, S. R.; MAZUR, P. *Non-Equilibrium Thermodynamics*. v.1. North Holland Publishing, 1969.
- HARTEL, R. W. Mechanisms and kinetics of recrystallization in ice cream. In: Reid; D. S. *The Properties of Water in Foods*. Nova Iorque: Blackie Academic and Professional, 1998, p. 287 – 319.
- HARTEL, R. W. *Freezing and Quality of Frozen Foods*. Disponível em: [www.irc.wisc.edu/file.php?id=192](http://www.irc.wisc.edu/file.php?id=192). Acessado em: 21 de janeiro de 2010.
- HELDMAN, D. R.; LUND, D. B. 1992. *Handbook of Food Engineering*. Nova Iorque : Dekker, 1992.
- HEIKES, R. R.; URE, W. *Thermoelectricity: Science and Engineering*. Nova Iorque: Interscience Publishers, 1961. p.576.
- HUANG, B.J.; CHIN, C.J.; DUANG, C.L. A design method of thermoelectric cooler. *International Journal of Refrigeration*, v. 23, n. 3, p.208-218, 2000.
- HUI, Y. H.; CORNILON, P.; LEGARRET, I. G.; LIM, M. H.; MURREL, K. D.; NIP, W. K. *Handbook of Frozen Foods*. Marcel Dekker, Inc., 2004.
- HUI, Y. H. *Handbook of Food Science, Technology and Engineering*. Boca Raton: CRC Press, 2006.
- IOFFE, A. F., *Energeticheskic osnovy termoelektricheskikh baterei iz poluprovoduikov*, Academy of Sciences of the USSR, Moscow, 1949.

IOFFE, A.F. *Poluprovodnikovye Termoementi*. Moscow : Pres Ahademia Nauk, 1960.

KENNEDY, C. J. Future trends in frozen foods. In: KENNEDY, C. J.; *Managing frozen foods*. Cambridge: CRC Press, 2000.

KRYOTHERM (Russia) (Org). *Production of thermoelectric modules*. Disponível em < <http://www.kryotherm.ru/?tid=23>> Acesso em 31 de outubro de 2012.

KUTASOVE, V. A.; LUKYANOVA, L. N.; VEDERNIKOV, M. V. Shifting the maximum figure-of-merit of (Bi,Sb)<sub>2</sub>(Te, Se)<sub>3</sub> thermoelectrics to lower temperatures. In: ROWE, D. M. *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*. Boca Raton: CRC Taylor e Francis, 2006.

LE BAIL, A; CORNIER, G. *Control of the cooling rate during freezing: which cooling rate and which control parameters*. Proceedings of third ACOFOP Congress. p.329 - 336, 1994.

LENTZ, C.P. Thermal conductivity of meats, fats, gelatin gels and ice. *Food Technology*, v. 15, n. 5, p. 243-247, 1961.

LEVINE, H.; SLADE, L. A polymer physico-chemical approach to the study of commercial starch hydrolysis products (SHPs). *Carbohydrate Polymers*, v. 6, n. 3, p. 213 - 244, 1986.

LEVINE, H.; SLADE, L. Principles of "cryostabilization" technology from structure/property relationships of carbohydrate/water system: a review. *Cryo Letter*, v. 9, n. 21, p. 21 - 63, 1988.

LIM, M. H., McFETRIDGE, J.E.; LIESEBACH, J. Frozen food components and chemical reactions. In: HUI, Y. H.; CORNILON, P.; GUERRERO, LEGARRETA, I. G.; LIM, M.; MURREL, K.D.; NIP, W. K. *Handbook of Frozen Food*. Nova Iorque: Marcel Dekker, 2004.

Mac DONALD, G. A.; LANIER, T. Carbohydrates as cryoprotectants for meats and surimi. *Food Technology*. v. 45, n. 3, p. 150 - 159, 1991.

Mac DONALD, G. A.; LANIER, T. Cryoprotectants for improving frozen-food quality. In: ERICKSON, M. C.; HUNG, Y. C. *Quality in frozen food*. Nova Iorque: Chapman e Hall, 1997, p. 197-232.

MEDINA-VIVANCO, M.; SOBRAL, P. J. A.; SERENO, A. M.; HUBINGER, M. D. Denaturation and the Glass Transition Temperatures of myofrillar proteins from osmotically dehydrated tilapia: effect of sodium chloride and sucrose. *International Journal of Food Properties*, v. 10, p. 791-805, 2007.

MIYAWAKI, T. A.; ABE, T.; YANO, T. A Numerical Model to Describe Freezing of Food when Supercooling Occurs. *Food Engineering*, v. 9, p.143–151, 1989.

MIYAWAKI, T. A.; YANO, T. Freezing and ice structure formed in protein gels. *Bioscience, Biotechnology, Biochemistry*, v. 56 n. 6, p. 953 - 957, 1992.

MIYAWAKI, T.A.; FUJII, T.; SHIMIYA, Y. Analysis of ice structure formed in frozen agar gel. *Food Science Technology Research*, v.10, n. 4, p. 437-441, 2004.

MOUSAVI, R.; MIRI, T.; COX, P.W.; FRYER, P.J. Imaging food freezing using X-ray microtomography. *International Journal of Food Science e Technology*, v.24, n 6, p.714-727, 2007.

PALAZOLO, G. G.; SOBRAL, P. A.; WAGNER, J. R. Differential effect of glucose and sorbitol addition on freeze-thaw stability of oil-in water emulsions prepared with native and denatured soybean isolates. *International Conference on Food Innovation*, p. 1-7, 2010.

PEARSE, A. G. E. Rapid freeze-drying of biological tissues with a thermoelectric. *Journal of Science Instruments*, v. 40, p. 176-177, 1963.

PERSSON, P. O.; LOHNDAL, G. Freezing technology. In: MALLET; C. P. *Frozen Food Technology*. Londres: Chapman and Hall, 1993.

POLLEY, S. L., SNYDER, O. P., KOTNOUR, P. A compilation of thermal properties of foods. *Food Technology*, v.34, n. 11, p. 76-94, 1980.

RAHMAN, M. S.; GUIZANI, N.; KHASEIBI, M. A.; HINAI, S. A. A.; MASKRI, S. S. A.; HAMHAMI, K. A. Analysis of cooling curve to determine the end point of freezing. *Food Hydrocolloids*, v.16, p. 653-659, 2002.

REGAND, A.; GOFF, H. D. Structure and ice recrystallization in dynamically frozen ice cream model systems. *Food Hydrocolloids*, v. 17, p. 95-102, 2003.

REID, D. Freezer Preservation of Fresh Foods: Quality Aspects. In: I. A. TAUB, I. A.; Singh, P. R. *Food Storage Stability*, Nova Iorque: CRC, 1998.

ROSS, Y. H. *Phase Transition in Foods*. San Diego : Academic Press, 1995.

ROOS, Y. H.; KAREL, M. Applying state diagram to food processing and development. *Food Technology*, v. 44, n. 12, p. 66 -71, 1991.

ROOS, Y. H., KAREL, M.; KOKINI, J. L. Glass transitions in low moisture and frozen foods: Effects on shelf and quality. *Food Technology*, v. 5, n. 11, p. 95 - 108, 1996.

ROWE, D. M. *CRC Handbook of thermoelectrics*. CRC Press, 1995.

ROWE, D.M. General principles and basic considerations. In: ROWE, D. M. *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*. Boca Raton: CRC Taylor e Francis, 2006.

SETARAM INSTRUMENTATIONa (Alemanha) (Org.). *Melting and crystallization of phase change materials*. Disponível em:  
<<http://www.setaram.com/meltingcrystallization.htm>>. Acesso em: 15 maio 2011.

SETARAM INSTRUMENTATIONb (Alemanha) (Org.). *μDCS3\_Evo Microcalorimetry*. Disponível em: <<http://www.setaram.com.microcalorimeter.htm>>. Acesso em: 15 maio 2011.

SETARAM INSTRUMENTATIONc (Alemanha) (Org.). *Sensys\_Evo DSC Differential Scanning Calorimetry*. Disponível em: <<http://www.setaram.com.dsc.htm>>. Acesso em: 15 maio 2011.

SILVA, K.; SILVEIRA Jr, V. *Sistema para caracterização de materiais através da identificação de variações energéticas ocorridas durante tratamentos térmicos, aparato termosensível constituinte do sistema, método de utilização do mesmo e seus usos*. 486-Termodinamímetro. Propriedade Intelectual em trâmite na Inova Unicamp. 2011.

SILVA, M. A; PAOLI, M. A.; FELISBERTI, M. I. Flory-Huggins interaction parameter of poly(ethylene oxide)/ poly(epichlorohydrin) and poly(ethylene oxide)/ poly(epichlorohydrin-coethylene oxide). *Polymer*, v. 39, n. 12, p. 2551 - 2556, 1998.

SLADE, L.; LEVINE, H. Beyond water activity: Recent advances based on an alternative approach to the assessment of food quality and safety. *Critical Review in Food Science and Nutrition*, v. 30, n. 2 - 3, p. 115 - 360, 1991.

SNYDER, G. J.; TOBERER, E. S. Complex thermoelectric materials. *Nature materials*, v.7, n. 1, p. 105-114, 2008.

SOMMERFELD, A.; FRANK, N. H. *The Statistical theory of thermoelectric, galvano- and therm.* 1931.

SRAZZA, F.; RIBERIL, R. M.. *Projeto de uma micro adega climatizada de vinho. Efeito Peltier*. Disponível em: <http://www.peltier.com.br/tese.pdf>. Acessado em: julho de 2004.

TEC-MICROSYSTEMS (Alemanha) (Org.). *Peltier Device Information Directory*. Disponível em: <<http://www.tecmicrosystems.peltier-info.com/products.html>> Acesso em: 27 novembro 2008.

TELLUREX (EUA) (Org). *Introduction to thermoelectrics & Design Manua*. Disponível em: <<http://www.tellurex.com/technology/design-manual.php>>. Acesso em: 01 de novembro 2012.

TE-TECHNOLOGY (EUA) (Org.). *Thermoelectric temperature controller sensor attachment with notes on thermocouples*. Disponível em: <[http://www.tetech.com/docs/thermoelectric\\_temperature\\_controller\\_sensor\\_attachment\\_with\\_notes\\_on\\_thermocouples.pdf](http://www.tetech.com/docs/thermoelectric_temperature_controller_sensor_attachment_with_notes_on_thermocouples.pdf)>. Acesso em: 03 dezembro 1999.

TRESSLER, D. K., ARSDEL, W.B.; COPLEY, M. J. *The freezing preservation of foods*. Nova Iorque: Avi Publishing Company, 1968.

UEMURA, K. Commercial Peltier modules. In: ROWE, D. M.. *CRC Handbook of Thermoelectrics*. Washington: CRC Press, 1995.

VAXA SOFTWARE (EUA) (Org). *Vapor pressure of liquid water and ice at different temperatures*. Disponível em: <[http://www.vaxasoftware.com/doc\\_eduen/qui/pvh2o.pdf](http://www.vaxasoftware.com/doc_eduen/qui/pvh2o.pdf)>. Acesso em: 10 março 2012.

VELÁZQUEZ-CAMPOY, A.; LÓPEZ-MAYORGA, O.; CARBERIZO-VÍLCHEZ, M. A. Determination of the rigorous transfer function of an isothermal titration microcalorimeter with Peltier compensation. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v.55, n.1, p.343-359,1999.

VOLPATO, G. *Pérolas da Redação Científica*. Editora Cultura Acadêmica. p.34, 2010.

WOINET, B., ANDIEU, J.; LAURENT, M. Theoretical and experimental study of mean ice crystal size in model frozen foods. Part I. Heat transfer modelling. *Journal of Food Engineering*. p. 381 - 393, v. 35 n. 4, 1998.

WUNDERLICH, B. The basis of thermal analysis. In: TURI, E. A. *Thermal Characterization of Polymeric Materials*. Nova Iorque: Academic Press, 1981, p. 91 - 234.

YAMAKI, S. B., PEDROSO, A. G.; ATVARIS, T. D. Z. O estado vítreo dentro da perspectiva do curso de graduação em química (físicoquímica). *Química Nova*, v.25, n.2, p. 330–334, 2002.

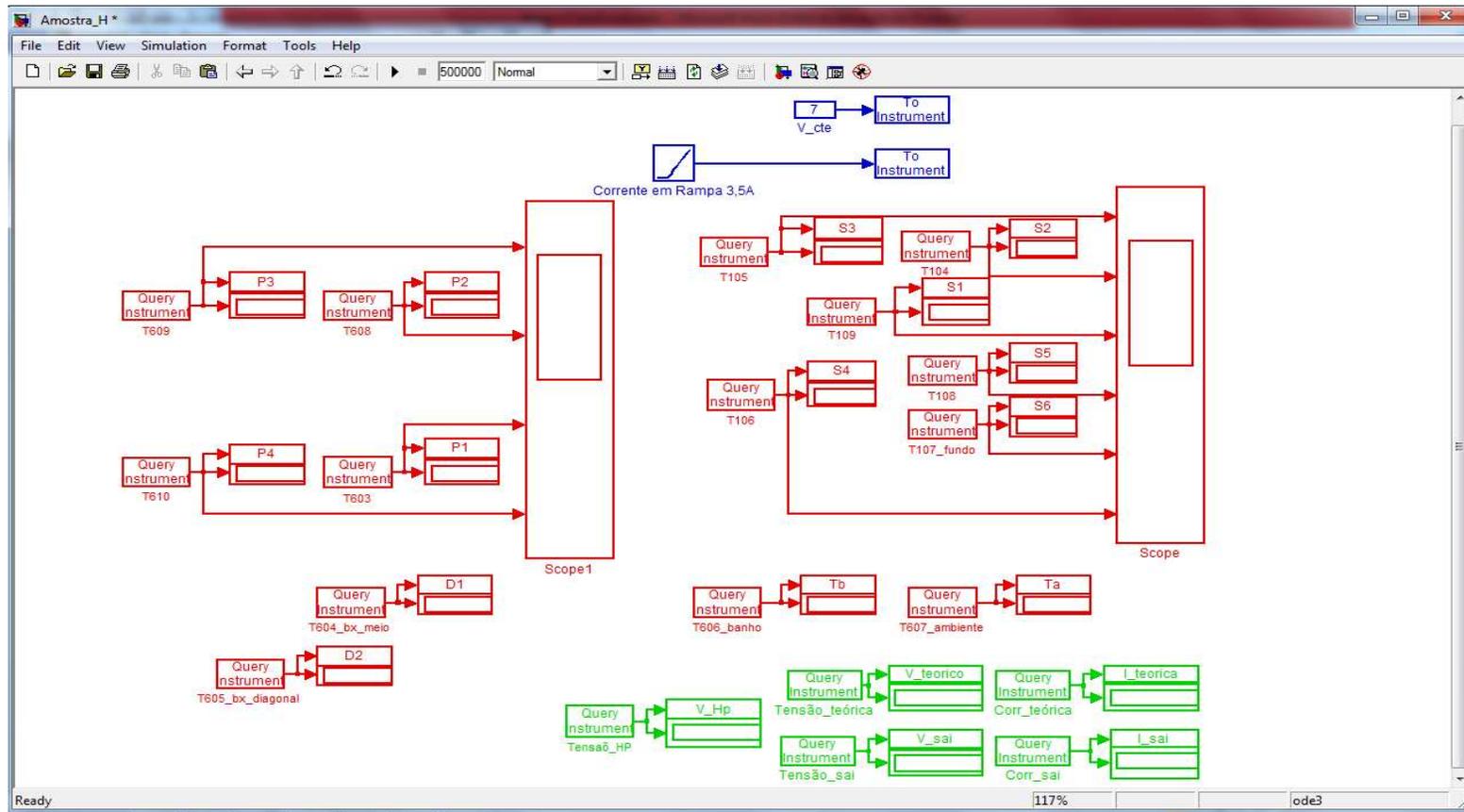
ZARITZKY, N. E. Factors affecting stability of frozen foods. In: Kennedy, C. J. *Managing frozen foods*. Nova Iorque: CRC Woodhead Publishing Limited, 2000.

ZHU, S.; RAMASWAMY, H. S.; BAIL, A. L. Ice-crystal formation in gelatin gel during pressure shift versus convention freezing. *Journal of Food Engineering*, v. 66, n.1, p. 69-76, 2005.

ZOGG, A., STOESSEL, F.; FISCHER, U.; HUNGERBÜHLER, K. Isothermal reaction calorimetry as a tool for kinetic analysis. *Thermochimica Acta*, v. 419, p. 1 – 17, 2004.

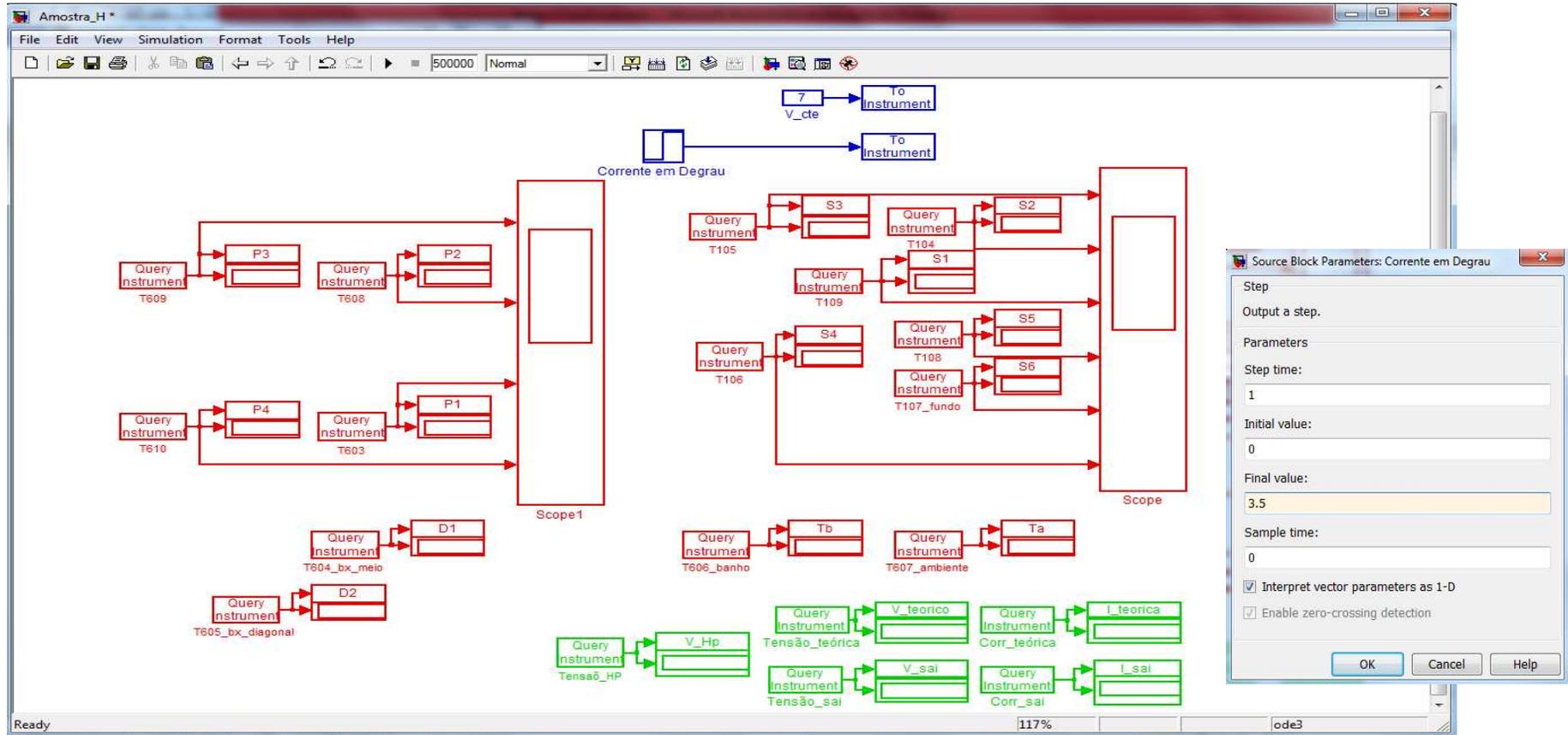
## *APÊNDICES*

## Apêndice A. Interface gráfica para teste em rampa de corrente.



A interface gráfica montada possibilitou a inserção de rampa de corrente com incrementos desejados estabelecidos na caixa de aplicação sucessiva, conforme observam-se nos blocos de comando (talkers “To instrument”, caixas na cor preta). Nessa figura observam-se ainda os blocos de comunicação (listeners “Query instrument” na cor vermelha) entre os termopares utilizados e a aquisição de dados, com registros simultâneos dos dados em vetores de armazenamento. A interface ainda previu a leitura da corrente e tensão nos polos de entrada da placa termoeletrica utilizando o sinal enviado direto pela fonte de alimentação (listeners “Query instrument” na cor verde), registrando-os também em forma de vetores.

## Apêndice B Interface gráfica para teste de congelamento rápido por aplicação de degrau de corrente.



A interface gráfica possibilitou o “start-up” do sistema com inserção de degrau de corrente de 3,5 A e simultânea tensão de 7,0V. A relação entre corrente e tensão teórica da fonte é mostrada no Anexo b. A resposta esperada para tensão na placa frente ao degrau de corrente pode ser observada confrontando-se o Anexo p com o Anexo q. Observam-se os blocos de comando para inicialização do degrau (talkers “To instrument”) em linhas na cor azul. Nessa figura observam-se ainda os blocos de comunicação (listeners “Query instrument”) caixas na cor vermelha para entre os comandos de leituras dos termopares e em verde relativos aos comandos para aquisição dos dados de potência elétrica. Todos os dados foram armazenados em matriz. No detalhe, a caixa de comando com especificações para o sinal de entrada em degrau de corrente.

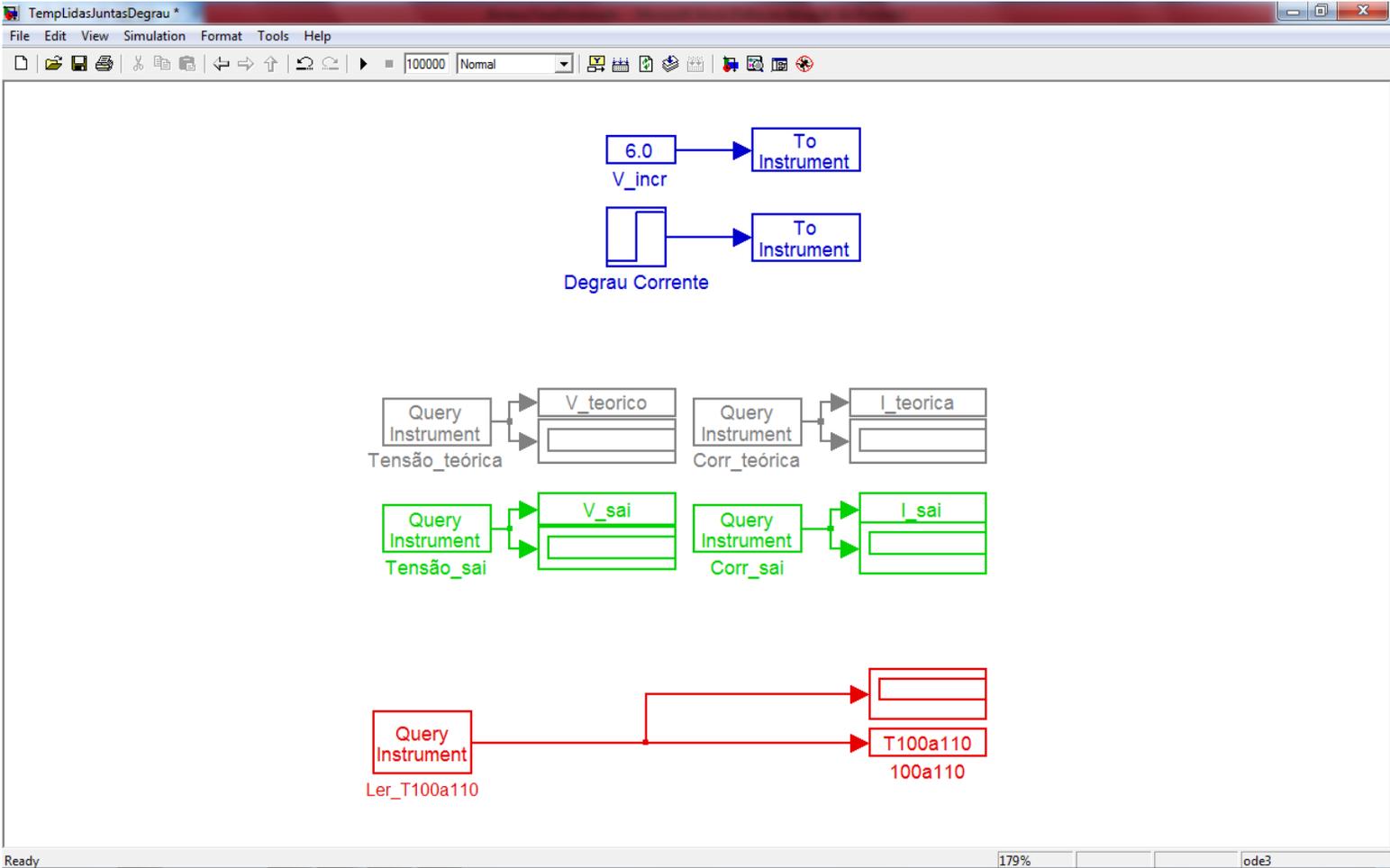
## Apêndice C. Interface gráfica para congelamento estabelecendo velocidades rápida, intermediária e lenta

The screenshot displays the MATLAB/Simulink environment with a Simulink model titled "AS\_incr\_Temp\_superficie". The model is a complex block diagram representing a control system for a surface temperature. It includes several "Query Instrument" blocks (e.g., T105, T104, T109, T108, T107\_fundo, T809, T810, T804\_bx\_melo, T805\_bx\_diagonal, T808\_banho, T806\_ambiente) connected to various processing blocks (S1-S6, P1-P4, D1-D2, T\_banho, T\_ambiente). A central block labeled "T\_clima" receives inputs from a summing junction and an "if" block. The "if" block is configured with two inputs, u1 and u2, and its output is "Adona inc. corrente", which is fed into a "To Instrument" block. A "Function Block Parameters: If" dialog box is open on the right, showing the configuration for the "if" block. The dialog includes the following fields:

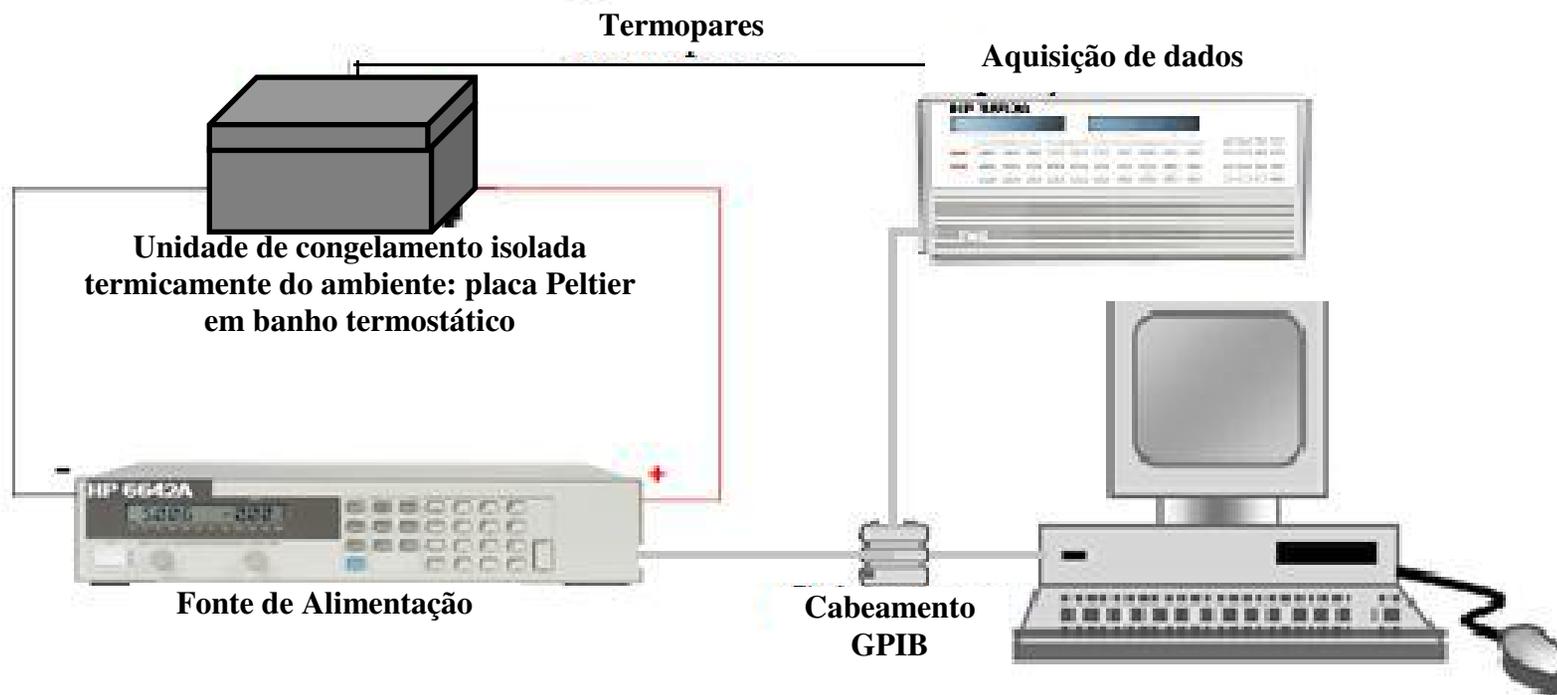
- If Block**: IF expression, ELSEIF expression, ELSE, END.
- Parameters**: Number of inputs: 2.
- If expression (e.g. u1 ~= 0):**  $u1 < 0.05 \ \& \ u2 \leq 3.46$
- Elseif expressions (comma-separated list, e.g. u2 ~= 0, u3(2) < u2):** (empty field)
- Show else condition
- Enable zero-crossing detection

The status bar at the bottom shows "Ready", "100%", and "ode3".

Apêndice D. Interface gráfica para verificação do perfil térmico do centro da placa vazia.



Apêndice E. Disposição física do sistema de refrigeração termoelétrica montado.

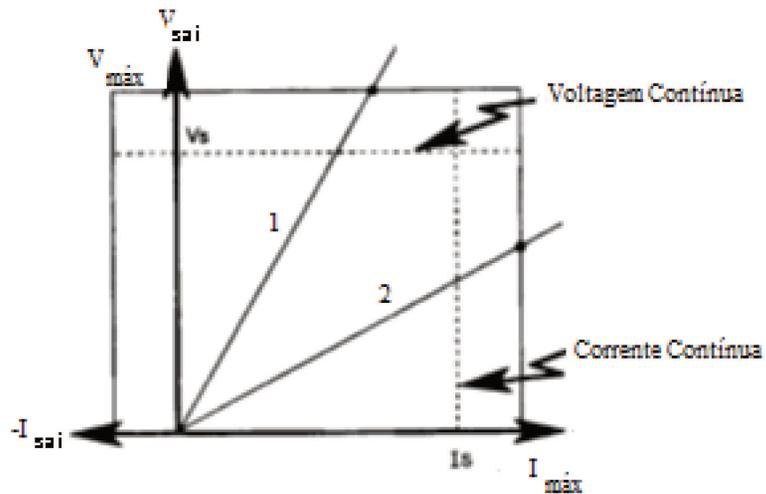


## ANEXOS

Anexo a. Pressão de vapor em função da temperatura para água-gelo desde 0°C até -80°C (VAXA SOFTWARE, 2012).

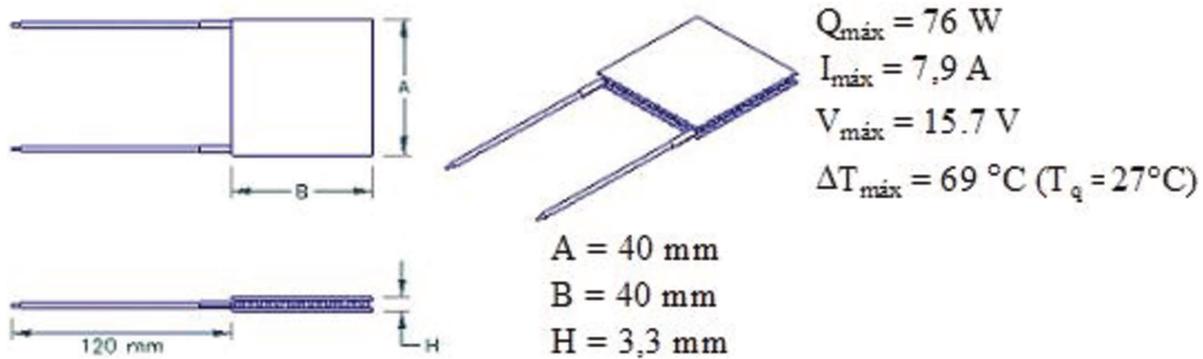
<i>T</i> °C	<i>P</i> mmHg	<i>P</i> Pa	<i>T</i> °C	<i>P</i> mmHg	<i>P</i> Pa	<i>T</i> °C	<i>P</i> mmHg	<i>P</i> Pa
0.0	4.5840	611.15	-15.0	1.2399	165.30	-30.0	0.2851	38.01
-0.5	4.3987	586.45	-15.5	1.1839	157.83	-30.5	0.2706	36.08
-1.0	4.2204	562.67	-16.0	1.1302	150.68	-31.0	0.2568	34.24
-1.5	4.0486	539.77	-16.5	1.0787	143.82	-31.5	0.2437	32.49
-2.0	3.8832	517.72	-17.0	1.0295	137.25	-32.0	0.2311	30.82
-2.5	3.7240	496.49	-17.5	0.98222	130.95	-32.5	0.2192	29.23
-3.0	3.5707	476.06	-18.0	0.93698	124.92	-33.0	0.2078	27.71
-3.5	3.4232	456.39	-18.5	0.89368	119.15	-33.5	0.1970	26.27
-4.0	3.2813	437.47	-19.0	0.85222	113.62	-34.0	0.1867	24.90
-4.5	3.1448	419.27	-19.5	0.81251	108.33	-34.5	0.1769	23.59
-5.0	3.0134	401.76	-20.0	0.77451	103.26	-35.0	0.1676	22.35
-5.5	2.8872	384.92	-20.5	0.7381	98.41	-35.5	0.1587	21.16
-6.0	2.7657	368.73	-21.0	0.7034	93.77	-36.0	0.1503	20.04
-6.5	2.6489	353.16	-21.5	0.6701	89.34	-36.5	0.1423	18.97
-7.0	2.5366	338.19	-22.0	0.6383	85.10	-37.0	0.1347	17.96
-7.5	2.4287	323.80	-22.5	0.6078	81.04	-37.5	0.1274	16.99
-8.0	2.3250	309.98	-23.0	0.5787	77.16	-38.0	0.1206	16.07
-8.5	2.2254	296.70	-23.5	0.5509	73.45	-38.5	0.1140	15.20
-9.0	2.1297	283.94	-24.0	0.5243	69.91	-39.0	0.1078	14.37
-9.5	2.0377	271.68	-24.5	0.4989	66.52	-39.5	0.1019	13.59
-10.0	1.9494	259.90	-25.0	0.4747	63.29	-40.0	0.09631	12.84
-10.5	1.8646	248.59	-25.5	0.4515	60.20	-45.0	0.05402	7.202
-11.0	1.7832	237.74	-26.0	0.4294	57.25	-50.0	0.02952	3.936
-11.5	1.7050	227.32	-26.5	0.4083	54.43	-55.0	0.01570	2.093
-12.0	1.6300	217.32	-27.0	0.3881	51.74	-60.0	0.008101	1.080
-12.5	1.5581	207.73	-27.5	0.3688	49.18	-65.0	0.00405	0.540
-13.0	1.4890	198.52	-28.0	0.3505	46.73	-70.0	0.00196	0.261
-13.5	1.4228	189.69	-28.5	0.3330	44.39	-75.0	0.000915	0.122
-14.0	1.3593	181.22	-29.0	0.3162	42.16	-80.0	0.00041	0.055
-14.5	1.2983	173.09	-29.5	0.3003	40.04			

Anexo b. Especificações de funcionamento e desempenho da fonte HP-6642A (AGILENT TECHNOLOGIES, 2005)

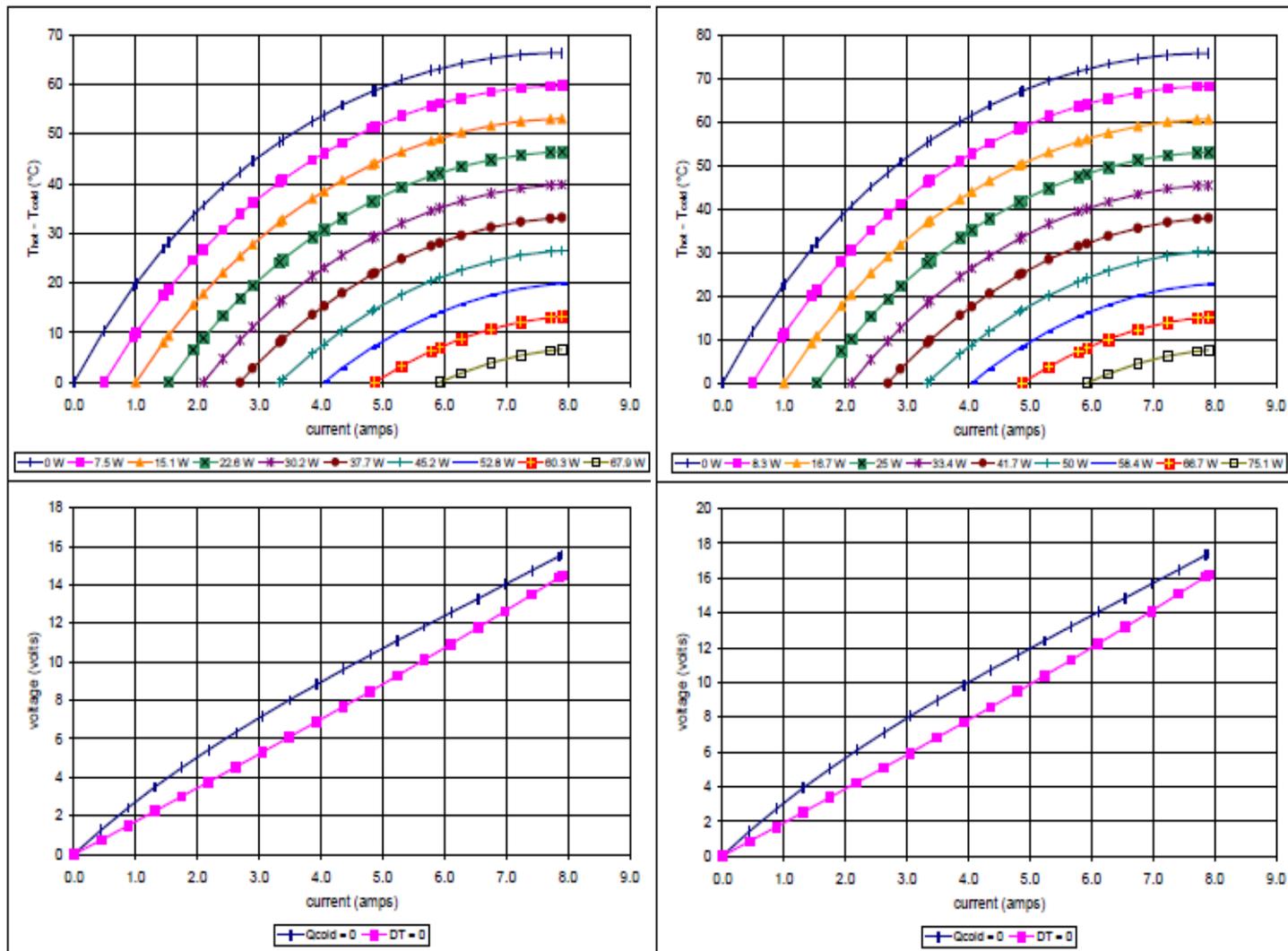


$V_{m\acute{a}x} = 20\text{ V}$   
 $I_{m\acute{a}x} = 10\text{ A}$   
 Precisão de programação:  
 $V = 10\text{ mV}$   
 $I = 150\text{ mA}$   
 Protocolo de comunicação: GPIB  
 Tempo de saída da resposta =  $100\mu\text{s}$   
 Tempo de processamento do comando =  $20\text{ms}$

Anexo c. Especificações do módulo termoeletrico TE-127-1.4- 1.15 (TE TECHNOLOGY, 1999).



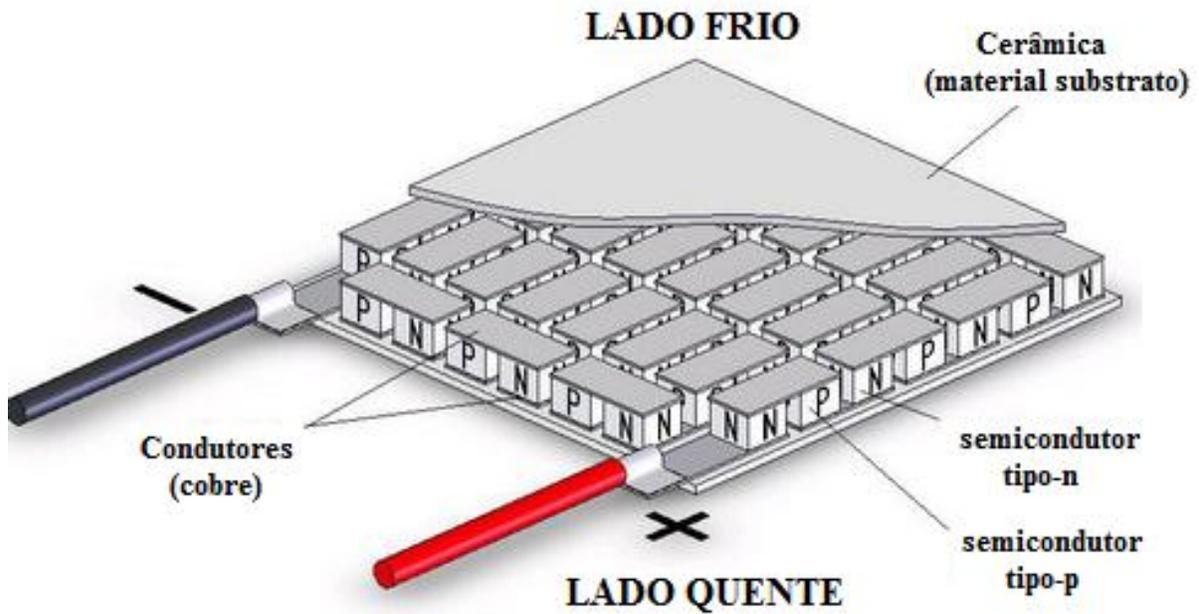
Anexo d. Características operacionais do módulo termoeétrico TE-127-1.4-1.15 (TE TECHNOLOGY, 1999).



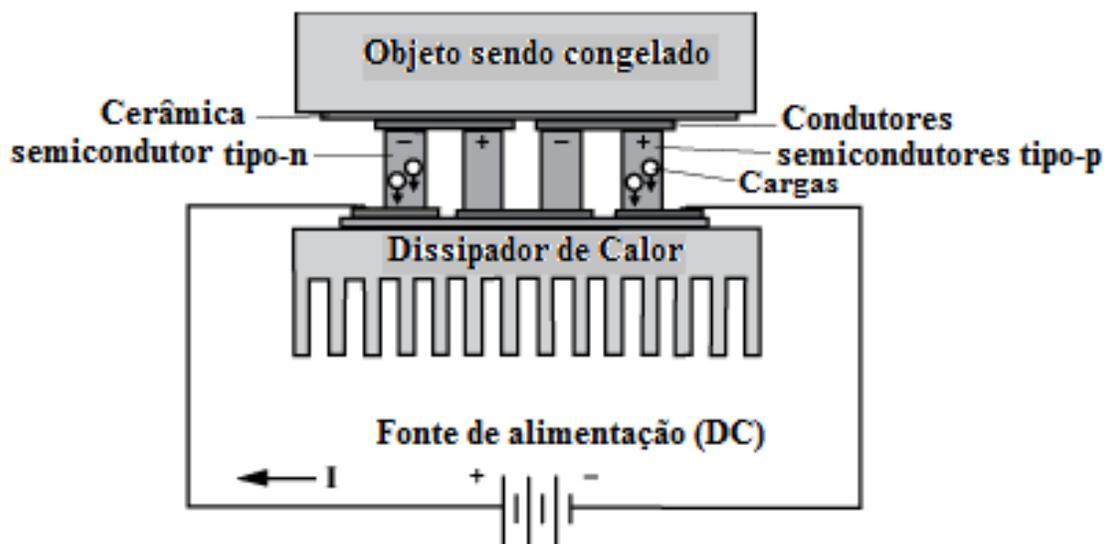
Potted TE-127-1.4-1.15 at a hot-side temperature of 25 °C

Potted TE-127-1.4-1.15 at a hot-side temperature of 50 °C

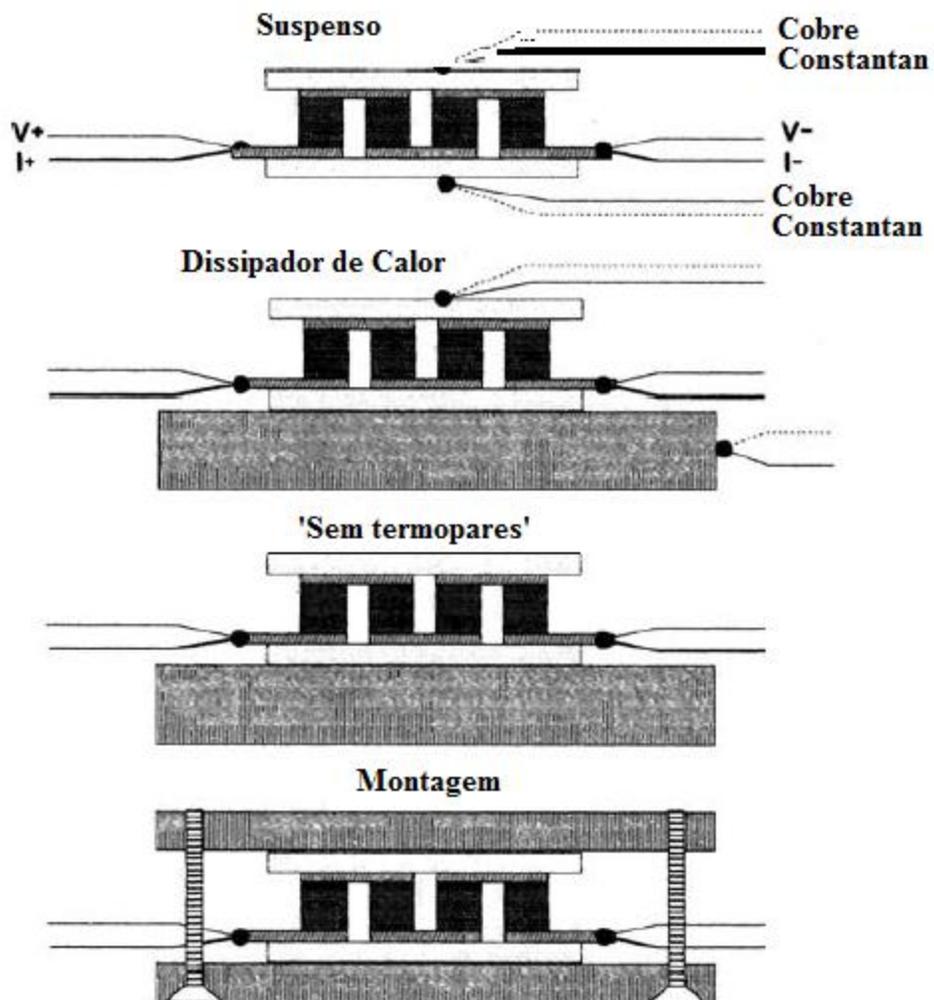
Anexo e. Disposição interna dos elementos em placa termoeétrica típica (adaptado de KRYOTHERM, 2012).



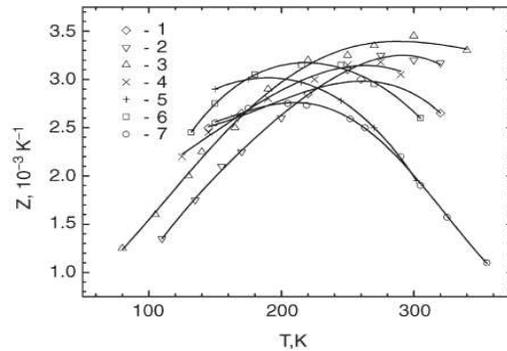
Anexo f. Fluxo de calor com os portadores de carga em um dispositivo termoeétrico (TELLUREX, 2012).



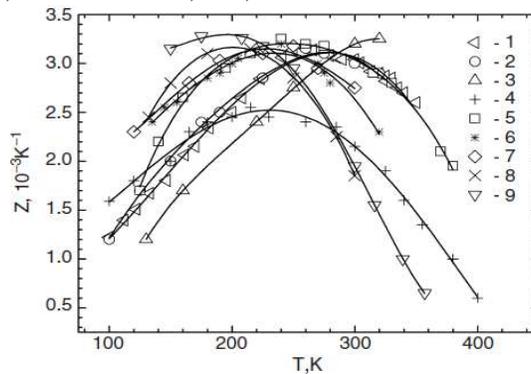
Anexo g. Configurações opcionais para testes em módulos termoeétricos (BUIST, 1995).



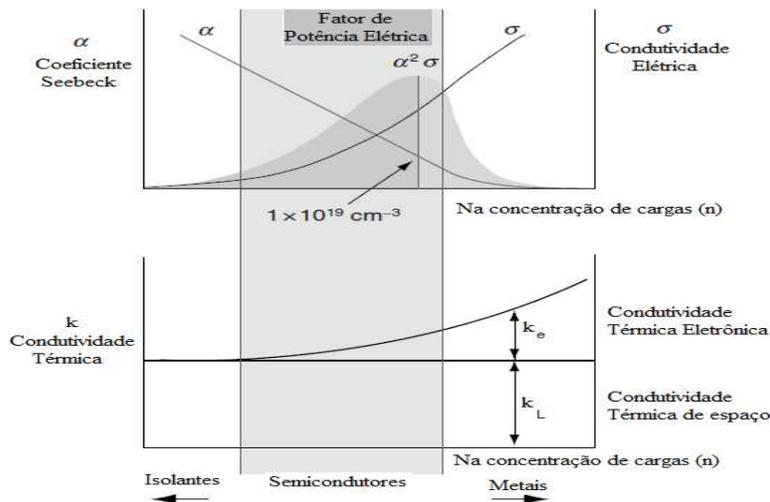
Anexo h. Dependência da temperatura para figura de mérito Z termoelétrica para alguns sólidos tipo-n em solução: 1 =  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,9}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,05}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0,05}$ ; 2 =  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,95}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0,05}$ ; 3 =  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}+\text{Cu}$ ; 4 =  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ ; 5 e 6 =  $(\text{Bi}_{0,8}\text{Se}_{0,2})_2\text{Te}_3$ ; 7 =  $(\text{Bi}_{0,7}\text{Sb}_{0,3})_2\text{Te}_3$ ; (KUTASOVE et al., 2006)



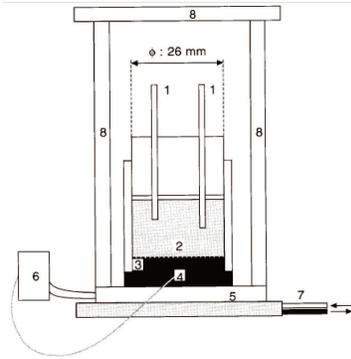
Anexo i. Dependência da temperatura para figura de mérito Z termoelétrica de alguns sólidos tipo-p em solução: 1, 2 e 3 =  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0,75}$ ; 4 =  $\text{Bi}_{0,8}\text{Sb}_{1,2}\text{Te}_3 + 7\% \text{Bi}_2\text{Se}_3$ ; 5 =  $(\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75})_2\text{Te}_3$ ; 6 =  $(\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{0,5})_2\text{Te}_3$ ; 7 =  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  ( $x < 1,5$  e  $y < 0,09$ ); 8 =  $(\text{Bi}_{0,8}\text{Sb}_{0,2})_2\text{Te}_3$ ; 9 =  $(\text{Bi}_{0,7}\text{Sb}_{0,3})_2\text{Te}_3$  (KUTASOVE et al., 2006)



Anexo j. Esquema da dependência da condutividade elétrica ( $\sigma$ ), coeficiente Seebeck ( $\alpha$ ), fator de potência e condutividade térmica ( $\lambda$ ) sobre a concentração das cargas livres ( $n$ ). (ROWE, 2006)

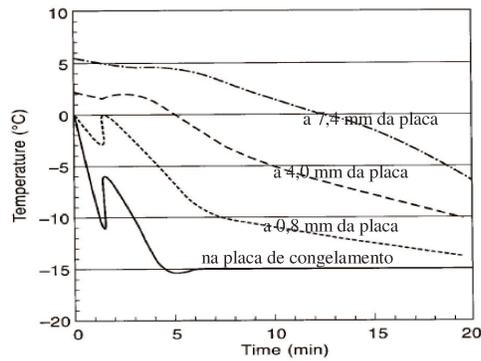


**Anexo k. Aparato para congelamento unidirecional. (MIYAWAKY et al., 2004)**

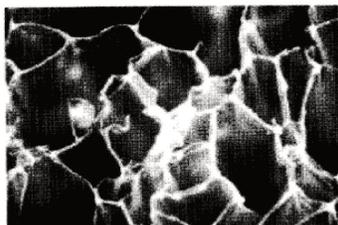


1. Termopar;
2. Amostra de gel;
3. Placa para congelamento;
4. Sensor;
5. Módulo térmico;
6. Controlador do módulo;
7. Água de refrigeração;
8. Isolante.

**Anexo l. Alteração da temperatura em processo de congelamento de gel de Agar a várias posições a diferentes distâncias partir da placa de congelamento (MIYAWAKY et al., 2004).**

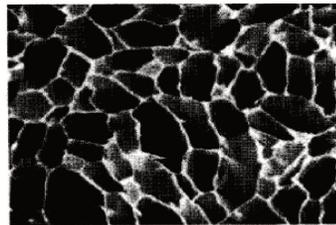


**Anexo m. Estrutura de gelo formado em gel de gelatina 3% congelado, sendo laminado em secções perpendiculares a direção do fluxo de calor a: (A) 12 mm; (B) 8 mm; (C) 5 mm (MIYAWAKY et al., 2004).**



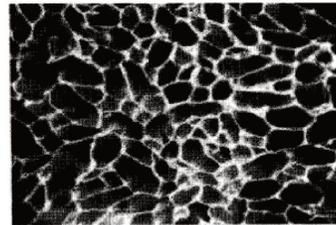
200  $\mu$ m

A



200  $\mu$ m

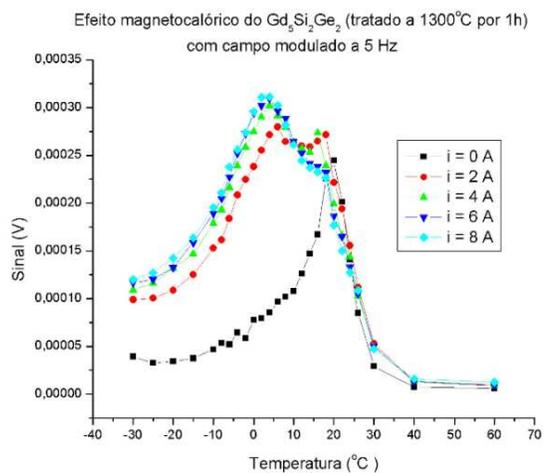
B



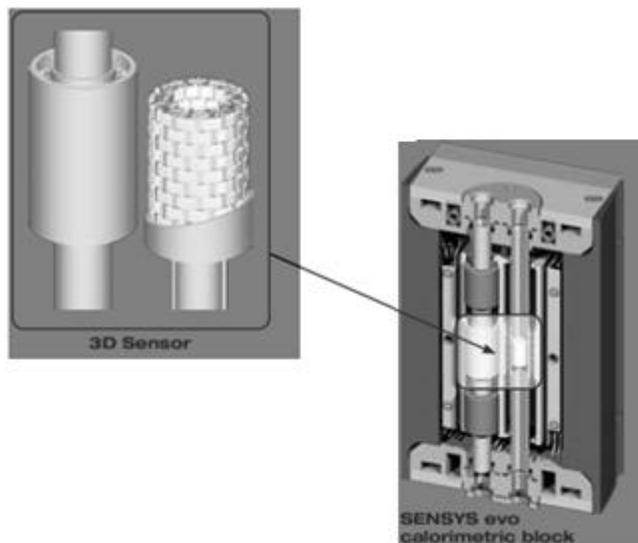
200  $\mu$ m

C

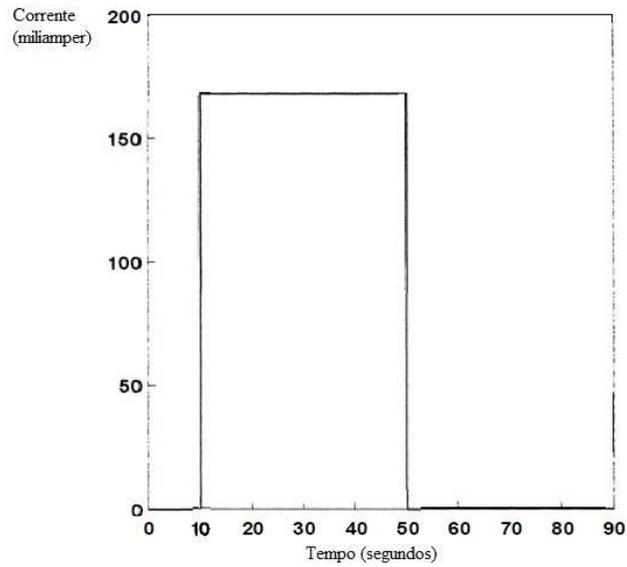
**Anexo n. Resultado dos ensaios termoacústicos realizados com material magnetocalórico Gd<sub>5</sub>Ge<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (ALVES; SANCHES, 2009).**



**Anexo o. Detalhe ampliado do recipiente identificado como Sensor 3D com 120 sensores para acompanhamento da temperatura no Sensys\_Evo DSC Differential Scanning Calorimetry (SETARAM INSTRUMENTATION c, 2011).**



**Anexo p. Degrau de corrente elétrica aplicada a dispositivo termoeétrico (BUIST, 1995).**



**Anexo q. Voltagem transiente desenvolvida no dispositivo termoeétrico em decorrência da aplicação do degraú de corrente elétrica aplicada e mostrada no Anexo p. (BUIST, 1995).**

