

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS-UNICAMP

FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

DIFUSÃO MULTICOMPONENTE EM SISTEMAS
BIOLÓGICOS - MODELAGEM E SIMULAÇÃO
NUMÉRICA

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, para a obtenção de título de Doutor em Engenharia de Alimentos, por

***Maria Aparecida Mauro**
Mestre em Engenharia de Alimentos*

Orientadora: Profa. Dra. Florencia Cecilia Menegalli

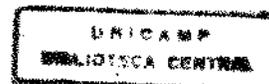
PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por Maria Aparecida Mauro aprovada pela Comissão Julgadora em 16 de junho de 1998.

Campinas, 16 de junho de 1998.

Profa. Dra. FLORENCIA CECILIA
MENEGALLI
Presidente da Banca

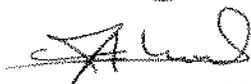
1998
Campinas, SP, Brasil



BANCA EXAMINADORA



Profa. Dra. Florencia Cecilia Menegalli



Prof. Dr. Fernando Antonio Cabral



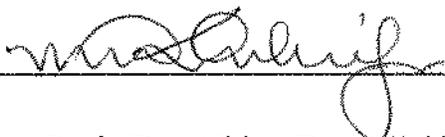
Prof. Dr. Paulo José do Amaral Sobral

Prof. Dr. Milton Mori



Profa. Dra. Vânia Regina Nicoletti Telis

Profa. Dra. Débora de Queiroz Tavares



Profa. Dra. Miriam Dupas Hubinger

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA:	
TI	Unicamp
DO	M447d
V.	Es.
TOMBO BC	34598
PROC.	395198
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	01/08/98
N.º CPD	

CM-00114154-4

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA F.E.A. - UNICAMP

M447d	<p>Mauro, Maria Aparecida Difusão multicomponente em sistemas biológicos – modelagem e simulação numérica / Maria Aparecida Mauro. – Campinas, SP: [s.n.], 1998.</p> <p>Orientador: Florencia Cecilia Menegalli Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.</p> <p>1. Difusão. 2. Transferência de massa. 3. Sistemas biológicos. 4. Modelagem. 5. Desidratação. I. Menegalli, Florencia Cecilia. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.</p>
-------	---

AGRADECIMENTOS

À minha família, pelo total apoio e compreensão, em especial ao Alexandre, pela infinita paciência de dividir a mãe com livros e computadores

À Profa. Florencia, por ser uma excelente orientadora e uma pessoa cujo convívio é gratificante

À Profa. Débora, pelo muito que aprendi de histologia e pela sua enorme contribuição na realização de nosso trabalho

À Yara Fagnani Honório, à Alessandra Rodrigues da Silva e à Fátima (Fifa) pelo apoio e simpatia que recebi das mesmas nos laboratórios

À Banca Examinadora, que muito contribuiu com suas sugestões e observações enriquecendo significativamente nosso trabalho

Aos colegas do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos da UNESP de São José do Rio Preto, por possibilitarem-me a realização deste trabalho, em especial ao Prof. Roger Darros Barbosa

Ao CAPES-PICD, por conceder bolsas de estudo

À Anne-Lucie Raoult-Wack, que gentilmente nos enviou extenso material sobre suas publicações

Ao laboratório de Bioengenharia, que nos cedeu a utilização do espectrofotômetro

A todos os amigos.

Dedico este trabalho à Nydia, ao Raphael (*in memoriam*),
ao Gilberto, ao José Carlos, ao Waldemar e ao Alexandre,
uma família muitíssimo especial...

ÍNDICE

ABSTRACT	i
RESUMO	ii
NOMENCLATURA	iv
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
1.1. SOBRE A ESTRUTURA CELULAR E MECANISMOS NA DESIDRATAÇÃO POR IMPREGNAÇÃO	5
1.2. HISTÓRICO	11
CAPÍTULO II - ANÁLISE DO COMPORTAMENTO DE TECIDOS VEGETAIS SUJEITOS À DESIDRATAÇÃO POR IMPREGNAÇÃO, NO EQUILÍBRIO	20
INTRODUÇÃO	20
2.1. EQUILÍBRIO SORCIONAL DA ÁGUA	21
2.1.1. POTENCIAL DE PRESSÃO	22
2.1.2. POTENCIAL OSMÓTICO E POTENCIAL MÁTRICO	24
2.2. MATERIAIS E MÉTODOS	25
2.2.1. DETERMINAÇÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO	26
2.2.2. ANÁLISES QUÍMICAS E FÍSICAS	27
2.2.3. MICROSCOPIA	29
2.2.3.A. TÉCNICAS COM CORANTES VITAIS	29
2.2.3.B. MEDIÇÕES DAS IMAGENS	31
2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
2.3.1. ESTIMATIVA DOS VOLUMES DAS FASES COM BASE NOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS	32
2.3.2. ESTIMATIVA DOS VOLUMES DAS FASES COM BASE NO EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO	39
2.3.3. ESTIMATIVA DOS VOLUMES DAS FASES SEGUNDO IMAGENS MICROSCÓPICAS DO TECIDO	48
2.3.4. SOBRE A DISCORDÂNCIA ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E O MODELO COM BASE NO EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO -HIPÓTESE DA DEGRADAÇÃO DAS MEMBRANAS	55
2.4. CONCLUSÕES	62

CAPÍTULO III - MODELO MATEMÁTICO.....	64
INTRODUÇÃO.....	64
3.1. BREVE INTRODUÇÃO SOBRE A APROXIMAÇÃO A UM <i>CONTINUUM</i> , E MÉDIAS ESPACIAIS.....	64
3.2. EQUAÇÕES DE CONTINUIDADE.....	68
3.3. EQUAÇÕES CONSTITUTIVAS PARA O VETOR FLUXO DE MASSA.....	70
3.4. PROMEDIANDO-SE A EQUAÇÃO DE CONTINUIDADE.....	75
3.5. SOBRE OS DESVIOS ESPACIAIS - O PROBLEMA "CLOSURE".....	80
3.5.1. A EQUAÇÃO DIFERENCIAL.....	80
3.5.2. AS CONDIÇÕES DE INTERFACE.....	84
3.5.3. ESTABELECIMENTO DAS EQUAÇÕES DE INTERFACE EM TERMOS DE MÉDIAS E DESVIOS ESPACIAIS.....	88
3.5.4. REPRESENTAÇÃO GERAL DO DESVIO ESPACIAL.....	90
3.5.5. RESUMO DAS EQUAÇÕES DO PROBLEMA "CLOSURE".....	92
3.6. SOBRE O PROBLEMA MACROSCÓPICO.....	94
3.6.1. OS DESVIOS ESPACIAIS NAS EQUAÇÕES DE CONTINUIDADE.....	94
CONCLUSÕES.....	103
CAPÍTULO IV - APLICAÇÃO DO MODELO PARA DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE DIFUSÃO EFETIVOS GLOBAIS.....	104
INTRODUÇÃO.....	104
4.1. MATERIAIS E MÉTODOS - DETERMINAÇÃO DE PERFIS DE UMIDADE E DE SACAROSE.....	105
4.2. SOBRE O ENCOLHIMENTO.....	109
4.3. A EQUAÇÃO DE TRANSPORTE UNIDIMENSIONAL EM COORDENADAS MATERIAIS.....	112
4.4. COEFICIENTES DE TRANSPORTE.....	114
CAPÍTULO V - APLICAÇÃO DO PROBLEMA "CLOSURE".....	124
INTRODUÇÃO.....	124
5.1. ESTIMATIVA DOS COEFICIENTES DE PARTIÇÃO.....	125
5.2. EQUAÇÕES DO "CLOSURE".....	136
5.3. ESTIMATIVA DOS COEFICIENTES DE DIFUSÃO NAS FASES, E COMPARAÇÃO COM COEFICIENTES REPORTADOS NA LITERATURA.....	143

5.3.1. SOBRE A GEOMETRIA	150
5.3.2. SOBRE A PERMEABILIDADE	152
5.3.3. COMPARAÇÃO ENTRE OS COEFICIENTES ESTIMADOS E OS COEFICIENTES REPORTADOS NA LITERATURA	152
CONCLUSÕES GERAIS	161
APÊNDICE 1:	
PARTE 1: MÉDIA VOLUMÉTRICA SOBRE AS EQUAÇÕES DE CONTINUIDADE	164
PARTE 2: MÉDIA VOLUMÉTRICA SOBRE A EQUAÇÃO DE FLUXO DIFUSIVO	166
APÊNDICE 2:	
EQUAÇÃO DIFERENCIAL PARA OS DESVIOS ESPACIAIS.....	169
APÊNDICE 3:	
EQUAÇÕES DO “CLOSURE”	180
APÊNDICE 4:	
PARTE 1: DISCRETIZAÇÃO DO PROBLEMA MACROSCÓPICO	211
PARTE 2: DISCRETIZAÇÃO DO PROBLEMA “CLOSURE”	223
APÊNDICE 5:	
CORRELAÇÕES ENTRE DENSIDADES E FRAÇÕES MÁSSICAS	230
APÊNDICE 6:	
CONSIDERAÇÕES SOBRE A TRANSFERÊNCIA DE MASSA NAS CAMADAS MAIS SUPERFICIAIS DE CÉLULAS	236
APÊNDICE 7:	
RESULTADOS EXPERIMENTAIS: PERFIS DE ÁGUA E SACAROSE	239
ANEXO 1	245
ANEXO 2	248
ANEXO 3	249
ANEXO 4	255
ANEXO 5	256
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	257

\mathcal{D}_{ki}	coeficiente de difusão binária da espécie k em relação à espécie i	(L^2/t)
$\mathcal{D}_{kk\beta}^*$	coeficientes efetivos principais na fase β	(L^2/t)
$\mathcal{D}_{ki\beta}^*$	coeficientes efetivos secundários na fase β	(L^2/t)
\mathcal{D}_{A-sac}	coeficiente de difusão binário numa solução aquosa de sacarose	(L^2/t)
\mathcal{D}_{A-gluc}	coeficiente de difusão binário numa solução aquosa de glucose	(L^2/t)
\mathcal{D}_{A-col}	coeficiente de difusão binário numa solução aquosa de amido-proteína	(L^2/t)
$\mathbf{D}_{AA\beta}, \mathbf{D}_{AB\beta}, \mathbf{D}_{AB\beta}, \mathbf{D}_{AB\beta}$	coeficientes efetivos na fase β , na velocidade média global de referência (eq. 5.76-5.80)	(L^2/t)
$\bar{\mathbf{e}}_z$	vetor unitário na direção da coordenada espacial euleriana	
f	função	
$\bar{\mathbf{F}}_{\beta\lambda}(\bar{\mathbf{r}})$	função que dá a condição de contorno nas entradas e saídas para $\bar{\mathbf{f}}_{\beta\lambda}$	[L]
$\bar{\mathbf{F}}'_{\beta\lambda}(\bar{\mathbf{r}})$	função que dá a condição de contorno nas entradas e saídas para $\bar{\mathbf{f}}'_{\beta\lambda}$	[L]
$\bar{\mathbf{f}}_{\beta\lambda}$	variável do problema closure (campo vetorial que mapeia $\bar{\nabla} < \rho_{A\lambda} >^\lambda$ em $\tilde{\rho}_{A\beta}$), na equação de difusão da espécie A	[L]
$\bar{\mathbf{f}}_\beta$	campo vetorial para a fase β , definido segundo a equação (AP3.128)	[L]
$\bar{\mathbf{f}}'_{\beta\lambda}$	variável do problema "closure" (campo vetorial que mapeia $\bar{\nabla} < \rho_{A\lambda} >^\lambda$ em $\tilde{\rho}_{A\beta}$), na equação de difusão da espécie B	[L]
$\bar{\mathbf{G}}_{\beta\lambda}$	função que dá a condição de contorno nas entradas e saídas para $\bar{\mathbf{g}}_{\beta\lambda}$	[L]
$\bar{\mathbf{G}}'_{\beta\lambda}$	função que dá a condição de contorno nas entradas e saídas para $\bar{\mathbf{g}}'_{\beta\lambda}$	[L]
$\bar{\mathbf{g}}_{\beta\lambda}$	variável do problema "closure" (campo vetorial que mapeia $\bar{\nabla} < \rho_{B\lambda} >^\lambda$ em $\tilde{\rho}_{B\beta}$), na equação de difusão da espécie B	[L]
$\bar{\mathbf{g}}'_{\beta\lambda}$	variável do problema closure (campo vetorial que mapeia $\bar{\nabla} < \rho_{B\lambda} >^\lambda$ em $\tilde{\rho}_{B\beta}$), na equação de difusão da espécie A	[L]
G_i^n	variável adimensional de concentração da espécie B, onde i e n são os índices na direção z e t , respectivamente	
h	espessura da fatia	[L]
h^o	espessura inicial da fatia	[L]
\mathbf{I}	tensor identidade	
$\bar{j}_{k\beta}^{INT}, \bar{j}_{k\sigma}^{INT}$	fluxo difusivo da espécie k com respeito à velocidade da interface, numa fase β e numa fase σ , respectivamente	$[M/L^2t]$
$\bar{j}_k, \bar{j}_k^{(\omega)}, \bar{j}_k^{(P)}, \bar{j}_k^{(g)}, \bar{j}_k^{(T)}$	fluxo difusivo da espécie k com relação à velocidade	

	média de massa	[M/L ² t]
$\bar{j}_{k\beta}$	fluxo difusivo da espécie k com respeito com respeito à velocidade \bar{v}_β	[M/L ² t]
$\bar{j}_{k\beta}^C$	fluxos difusivos com respeito à velocidade dos sólidos permanentes, na fase β , onde $k=A, B$ e C	[M/L ² t]
K	constante	
K	número de variáveis independentes na equação ajustada	
$k_{\beta\sigma}^k$	coeficiente de permeabilidade da membrana celular com relação à espécie k	[L/t]
k_m^k	coeficiente de transferência de massa	[L/t]
k_1	constante de velocidade da reação avante	[L ³ /Mt]
k_{-1}	constante de velocidade da reação reversa	[t ⁻¹]
k_2	constante de velocidade da reação	[t ⁻¹]
K_m	constante de Michaelis-Menten	[M/L ³]
L	comprimento longitudinal macroscópico para o processo (função da concentração)	[L]
L^o	comprimento longitudinal inicial macroscópico da amostra	[L]
l_c	comprimento de uma unidade celular	[L]
l_1, l_2	comprimento longitudinal genérico	[L]
\bar{l}_i	vetores articulados que descrevem o meio poroso espacialmente periódico, com $i=1,2,3$	
l_β	comprimento característico para a fase β	[L]
m_A^B	massa de água presente no espaço livre-parede celular (eq. AP5.16)	[M]
m_B	massa de sacarose presente no espaço livre-parede celular (eq. AP5.15)	[M]
m_C	massa total de sólidos C no sistema macroscópico	[M]
m^s	massa de sólidos totais iniciais da batata	[M]
M^o	massa inicial da batata	[M]
M_T	massa total da célula (eq. AP5.12)	[M]
N	número de amostras ou observações	
M_k e M_i	pesos moleculares das espécies k e i	[M/mol]
$\bar{n}_{\beta\sigma}$	vetor normal à superfície da interface $\beta\text{-}\sigma$	
$\bar{n}_{\sigma\beta}$	vetor normal à superfície da interface $\sigma\text{-}\beta$	
$\bar{n}_{k\beta}$	fluxo mássico das espécies k com respeito a um sistema fixo de referência	[M/L ² t]
P^{atm}	pressão atmosférica	[M/Lt ²]
P_c	pressão de turgor da célula (pressão interna da célula vegetal que excede a pressão atmosférica (P^{atm}))	[M/Lt ²]
P_c^o	pressão hidrostática inicial	[M/Lt ²]
P_c	pressão hidrostática no volume celular	[M/Lt ²]
P_c	pressão no volume celular	[M/Lt ²]

R	constante universal dos gases	$[ML^2/t^2 T mol]$
R^2	coeficiente de correlação	
$RMQR(\%)$	raízes dos quadrados das médias dos resíduos, em percentagem (eq. 2.7)	
\bar{r}	vetor posição	
$r_{k\beta}$	velocidade de reação química da espécie k na fase β , onde $k= A, B$ e C	
r_0	raio do volume médio	
S	superfície fechada que delimita um volume médio (ANEXO 3)	L^2
S	percentagem de sacarose sobre a massa total da batata	
S^o	percentagem de sacarose originalmente existente na batata	
SG	percentagem de sólidos ganhos	
SO	concentração da solução osmótica, dada em percentagem de massa de sacarose sobre massa total de solução	
ST	percentagem de sólidos totais sobre a massa total de batata	
s^*	coeficiente de encolhimento local	
T	temperatura absoluta (K)	
t	tempo	
UM	percentagem de água sobre a massa total da batata	
U_x	variável de discretização genérica representando os problemas "closure": f_x, f'_x, g_x ou g'_x	
V_c	volume celular	$[L^3]$
V_c^o	volume celular inicial	$[L^3]$
V_β	volume da fase β	$[L^3]$
V	volume total do tecido de batata, volume médio (volume elementar representativo)	$[L^3]$
V_{proto}	volume ocupado pelo protoplasto	$[L^3]$
V_v	volume do vacúolo	$[L^3]$
V^o	volume inicial do tecido de batata (ao natural)	$[L^3]$
V_{el}	volume ocupado pela solução aquosa de sacarose no espaço livre	$[L^3]$
V_K	volume ocupado pela solução aquosa de sacarose no espaço livre-parede	$[L^3]$
\bar{V}_w	volume parcial molar da água nas mesmas condições de temperatura e pressão	$[L^3/mol]$
V_{cel}	volume ocupado pela celulose (eq. AP5.12)	$[L^3]$
V_{cito}	volume do citoplasma	$[L^3]$
$V_{proto+pc}$	volume do protoplasto e da parede celular ocupado pela solução aquosa de sacarose no espaço livre	$[L^3]$
V_A^{cel}	volume de água retido pela celulose (eq. AP5.13)	$[L^3]$
\bar{v}	vetor velocidade (AN3.2)	$[L/t]$
\bar{v}_β	vetor velocidade média mássica na fase β (equação 3.12)	$[L/t]$
$\bar{v}_{k\beta}$	vetor velocidade da espécie k na fase β , onde $k= A, B$ e C	$[L/t]$
$\tilde{\bar{v}}_{k\beta}$	desvio espacial entre a velocidade pontual e a velocidade média espacial da espécie k na fase β , onde $k= A, B$ e C	$[L/t]$

$\hat{v}_{C\beta}$	desvio espacial local da velocidade dos sólidos permanentes na fase β , em relação à velocidade média \bar{w}^*	[L/t]
w_{so}	fração de sacarose, em p/p, na solução osmótica	
w_{am}^o	teor de amido da batata inicial, em base seca	
w_{cel}^o	teor inicial de materiais celulósicos, em base seca	
w_{pr}^o	teor de proteína inicial, em base seca	
w^*	velocidade de encolhimento escalar	[L/t]
\bar{w}^*	vetor velocidade média, ponderada entre os sólidos permanentes das diversas fases (velocidade de encolhimento)	[L/t]
$\bar{w}_{\beta\sigma}$	vetor velocidade sobre uma interface genérica $A_{\beta\sigma}$	[L/t]
X_{am}	massa de água por massa seca de amido	
X_{cel}	teor de água retido pela massa seca de celulose pura	
X_{pr}	massa de água por massa seca de proteína	
x_s	fração molar de sacarose	
x_w	fração molar de água	
$x_{k\beta}$	fração molar da espécie k na fase β	
x_A^j	fração molar de água na suposta solução binária constituída pelo soluto j e água presentes na solução multicomponente	
$[(x_A)^{sac}]_k$	fração molar da água numa solução supostamente binária de água e sacarose, na fase espaço livre-parede celular	
$[(x_A)^{sac}]_v, [(x_A)^{gluc}]_v, [(x_A)^{K_3PO_4}]_v$ e $[(x_A)^{K_2SO_4}]_v$	fração molar da água em soluções supostamente binárias de sacarose, glucose, K_3PO_4 e K_2SO_4 , respectivamente, na fase vacúolo	
X	teor de água na batata, pela massa seca inicial de batata	
X_{am}	teor de água retida pelo amido, por massa seca inicial de batata	
X_{cel}	teor de água retida pela celulose, por massa seca inicial de batata	
X_{pr}	teor de água retida pela proteína, por massa seca inicial de batata	
X_v	teor de água retida pelo vacúolo, por massa seca inicial de batata	
X^o	teor inicial de água na batata, por massa seca inicial de batata	
z	coordenada material ou reduzida adimensional (Lagrangiana)	
\mathbf{z}	coordenada espacial (Euleriana)	

Letras gregas

β_1	variação de ξ com respeito a $(P_c - P^{atm})$	
β_2	valor de ξ na plasmólise incipiente	[M/Lt ²]
ΔM	variação de massa com respeito à massa total inicial da batata	[M]
Δt	intervalo infinitesimal de tempo	[t]

Δz	espaçamento infinitesimal	[L]
ε_{β}	fração volumétrica ocupada pela fase β	
ε_{χ}	fração volumétrica ocupada pelo citoplasma	
ε_{κ}	fração volumétrica de espaço livre mais parede celular	
ε_{ν}	fração volumétrica ocupada pelo vacúolo	
ε_{ν}^S	razão entre a área ocupada pelo vacúolo (A_{ν}) e a área total da célula (A)	
ε_{κ}^S	razão entre a área ocupada pelo espaço-parede celular (A_{κ}) e a área total (A)	
ϕ_w	umidade relativa do ambiente, ou atividade de vapor de água do mesmo, para pressões moderadas	
$\underline{\Phi}_{\beta\sigma}$	tensor que mede o grau de dificuldade de transporte no lado β da interface β - σ (eq.3.145)	
$\underline{\Phi}_{\beta}$	tensor que mede o grau de dificuldade de transporte na fase β (eq.3.145)	
$\underline{\Gamma}'_{\kappa\beta}$	tensor que mede o grau de dificuldade de transporte no lado κ da interface κ - σ (eq.3.146)	
$\underline{\Gamma}'_{\kappa}$	tensor que mede o grau de dificuldade de transporte na fase κ (eq.3.146)	
$\underline{\Gamma}_{\kappa\sigma}$	tensor que mede o grau de dificuldade de transporte no lado κ da interface κ - σ (eq.3.147)	
$\underline{\Gamma}_{\kappa}$	tensor que mede o grau de dificuldade de transporte na fase κ (eq.3.147)	
$\underline{\Phi}'_{\kappa\sigma}$	tensor que mede o grau de dificuldade de transporte no lado κ da interface κ - σ (eq.3.148)	
$\underline{\Phi}'_{\kappa}$	tensor que mede o grau de dificuldade de transporte na fase κ (eq.3.148)	
μ_w	potencial químico da água no sistema	[ML ² /t ² mol]
μ_w^0	potencial da água num estado de referência (água pura nas mesmas condições de temperatura pressão)	[ML ² /t ² mol]
$\mu_{k\beta}$	potencial químico de espécie k na fase β , numa dada temperatura (T_{β}) e pressão (P_{β})	[ML ² /t ² mol]
$\mu_{k\beta}^0$	potencial químico da espécie k na fase β num estado de referência (substância pura nas mesmas condições de temperatura e pressão atmosférica)	[ML ² /t ² mol]
ρ	densidade da batata em equilíbrio com a solução osmótica	[M/L ³]
ρ^0	densidade da batata ao natural	[M/L ³]
ρ_{β}	densidade de massa da fase β	[M/L ³]
ρ_{so}	densidade da solução osmótica	[M/L ³]
ρ_w	densidade da água pura	[M/L ³]
ρ_{am}^S	densidade do amido puro	[M/L ³]

ρ_{bat}^s	densidade da batata seca	[M/L ³]
ρ_{pr}^s	densidade da proteína pura	[M/L ³]
ρ_{sac}^s	densidade da sacarose pura	[M/L ³]
ρ_k	concentração volumétrica da espécie k ($k= A, B$)	[M/L ³]
ρ_k^o	concentração volumétrica inicial da espécie k ($k= A, B$)	[M/L ³]
ρ_k^{sup}	concentração volumétrica da espécie k no equilíbrio ($k= A, B$)	[M/L ³]
$\rho_{k\beta}$	concentração volumétrica da espécie k na fase β , ($k= A, B$)	[M/L ³]
$\tilde{\rho}_{k\beta}$	desvio espacial local da concentração volumétrica da espécie k na fase β	[M/L ³]
ρ_A^o	concentração volumétrica inicial de água na batata	[M/L ³]
ρ_B^o	concentração volumétrica inicial de sacarose na batata	[M/L ³]
ρ_A^{eq}	concentração volumétrica de água no equilíbrio (superfície da batata)	[M/L ³]
ρ_B^{eq}	concentração volumétrica de sacarose no equilíbrio (superfície da batata)	[M/L ³]
$\omega_{k\beta}$	fração mássica da espécie k na fase β , onde $k=A, B$ e C , e $\beta = \nu, \chi, \kappa$	
ω_{sac}	fração mássica de sacarose numa solução aquosa de sacarose	
ω_{gluc}	fração mássica de glucose numa solução aquosa de glucose	
$(\omega_A)^j$	fração mássica da água na suposta solução binária constituída pelo soluto j e água presentes na solução multicomponente	
$(\omega_j)^j$	fração mássica da espécie j na suposta solução binária constituída pelo soluto j e água presentes na solução multicomponente	
ξ	módulo de elasticidade	[M/Li ²]
ξ_{β}^k	função arbitrária do problema closure	
Ψ	escalar, vetor espacial ou tensor de segunda ordem associado com um fluido (ANEXO 3)	
Ψ_m	potencial mátrico	[M/Li ²]
$\Psi_{i\beta}$	propriedade da espécie i na fase β	
$\tilde{\Psi}_{i\beta}$	desvio espacial local da propriedade da espécie i na fase β , com respeito a sua média intrínseca.	

Subscritos e sobrescritos

A	espécie água
B	espécie sacarose
C	espécie sólidos permanentes
ν	vacúolo
χ	citoplasma
κ	parede celular-espaco livre
o	inicial
sup	equilíbrio

~ desvio

Símbolos especiais

$\langle \rho_k^0 \rangle$ concentração volumétrica média inicial da espécie k [M/L³]

$\langle \rho_k^{eq} \rangle$ concentração volumétrica média de equilíbrio da espécie com a solução externa [M/L³]

$\langle \Psi_i \rangle$ média espacial da propriedade Ψ_i da espécie i

$\langle \Psi_{i\beta} \rangle$ média espacial da propriedade $\Psi_{i\beta}$ da espécie i na fase β

$\langle \Psi_{i\beta} \rangle^\beta$ média espacial intrínseca da propriedade $\Psi_{i\beta}$ da espécie i na fase β

Operadores

∇ operador nabla

\cdot produto vetorial

$\langle \rangle$ valor médio

ABSTRACT

The equilibrium behavior and the kinetics of osmotic dehydration of vegetable tissues were studied considering a multicomponent medium, the multiphase structure of vegetable cell and their changes during the process, and the thermodynamics properties of water at different phases.

Microscopic images were able to represent in good agreement the behavior of vegetable tissue. With these images, expressions for the different phases of vegetable cell were determined as a function of water concentration. A model based in thermodynamic approach was applied, which predicts quantitatively the repartition of water in tissue (MARCOTTE & LeMAGUER, 1991). The phase volumes were determined and compared with those calculated by microscopic images and also with values calculated by experimental data of concentrations and total volumes at equilibrium.

A two-equation mathematical model for transient diffusion processes was developed to formulate a theory of mass transfer in biological tissues which takes into account the interference between the fluxes, and diffusion coefficients and shrinkage of material as a function of concentration. The cellular tissue, a porous media, was treated as a *continuum*, to enable description of the phenomena in terms of measurable quantities. The effect of the microscopic configuration of the interfaces and physical properties of the medium on the interfaces was computed by a closure scheme.

The spatial distribution of water and sucrose was determined for potato immersed in a concentrated aqueous solution of sucrose. An expression for shrinkage as a function of concentration was obtained.

The equations of continuity were well fitted to experimental data of water and sucrose by using the effective diffusion coefficients - two straight and two cross coefficients.

The numeric solutions of the closure scheme for a simplified geometrical model of the cellular system permitted to estimate the diffusion coefficients for the different phases of the cell, and to demonstrate the relative contributions of the different coefficients on the mass transport.

RESUMO

Estudou-se o comportamento no equilíbrio e a cinética da desidratação por imersão de tecidos vegetais, considerando-se o meio multicomponente, a estrutura multifásica da célula vegetal e suas variações durante o processo, bem como as propriedades termodinâmicas da água nas diferentes fases.

O comportamento do tecido vegetal em equilíbrio com soluções desidratantes foi bem representado através de imagens microscópicas, com as quais determinaram-se correlações que representam os volumes das diferentes fases da célula vegetal em função da concentração da água. Para tanto, aplicou-se um modelo que prediz quantitativamente a repartição de água no tecido (MARCOTTE & LeMAGUER, 1991), baseado em aproximações termodinâmicas, determinando-se os volumes das fases, os quais foram comparados com volumes determinados através das imagens microscópicas e também comparados com outros volumes calculados a partir de dados experimentais de concentrações e volumes globais no equilíbrio.

Foi desenvolvido um modelo matemático de duas equações para processos de difusão transiente em tecidos biológicos, considerando a interferência entre a difusão dos diferentes componentes, além de descrever os coeficientes difusionais e o encolhimento volumétrico do material como funções da concentração. O tecido celular, um meio poroso a nível microscópico, foi tratado como um *continuum*, o que possibilitou descrever o fenômeno em termos de quantidades mensuráveis. A influência da configuração das interfaces a nível celular, e das propriedades físicas do meio sobre as mesmas, foi computada através de um problema à parte, o "closure".

Para a aplicação do modelo, coletaram-se dados de perfis de concentração de água e sacarose em batata imersa em solução constituída pelas referidas espécies, determinando-se experimentalmente uma expressão de encolhimento em função da concentração.

As equações de continuidade para água e sacarose ajustaram-se aos resultados experimentais, obtendo-se expressões para os coeficientes efetivos principais e cruzados das duas espécies, em função da concentração.

Com a resolução numérica do problema "closure" para um modelo geométrico simplificado de estrutura celular, determinaram-se os coeficientes de difusão nas diferentes fases da célula, o que permitiu uma análise da influência relativa dos mesmos sobre o transporte de massa.

NOMENCLATURA

A	área total da célula	(L ²)
A^j	constante segundo a equação (4.6)	(L ²)
A_v	área de vacúolo	(L ²)
A_{proto}	área do protoplasto	(L ²)
AP	porcentagem de água perdida com relação à massa total inicial	
$a_{w_{so}}$	atividade de água na solução osmótica.	(L ²)
a_w	atividade de água no sistema	
a	constante (equação 2.22, 4.21 e 4.22)	
A_{β_e} (t)	áreas das entradas e saídas do sistema macroscópico para a fase β	(L ²)
$A_{\beta\sigma}$	área interfacial entre a fase σ e a fase β .	(L ²)
$(a_w)^j$	atividade de água de uma suposta solução binária constituída pelo soluto j e pela água presentes na solução multicomponente (equação 5.6)	
B, b	constantes (equação 2.21 e 2.22)	
B_c	valor calculado (equação 2.6)	
B_e	valor experimental (equação 2.6)	
$\vec{b}_{\beta\lambda}$	variável do problema "closure" (campo vetorial que mapeia $\vec{V} < \rho_{k\lambda} >^\lambda$ em $\vec{p}_{k\beta}$)	[L]
$c_{sac_{el}}$	concentração volumétrica da sacarose na solução	(M/L ³)
C, c	constantes (equação 2.21 e 2.22)	
c_β	densidade molar da solução na fase β	(mol/L ³)
$c_{k\beta}$	densidade molar da espécie k na fase β	(mol/L ³)
$e_{\beta\sigma}^k$	coeficiente de partição da espécie k entre as fases β e σ .	
$e_{mé\ di\alpha}^A$	coeficiente de partição médio definido segundo equação (3.133A)	
$e_{mé\ di\alpha_x}^A$	coeficiente de partição médio definido segundo equação (3.133B)	
$e_{mé\ di\alpha_z}^A$	coeficiente de partição médio definido segundo equação (3.133C)	
C	variável adimensional da concentração de água	
C_i^n	variável adimensional de concentração da espécie A , onde i e n são os índices na direção z e t , respectivamente	
CV	coeficiente de variância	
D_0	constante (equação 4.21 e 4.22)	(L ² /t)
D^*	coeficiente de difusão efetivo nas fases, generalizado, na equação (4.15), (4.21) e (4.22), e na discretização do problema "closure" (equação 5.71)	(L ² /t)
D_{ki}	coeficiente de difusão da espécie k em relação à espécie i , baseado no potencial químico como força impulsora	(L ² /t)

Capítulo I

INTRODUÇÃO

Alimentos podem ser desidratados osmoticamente por imersão em uma solução concentrada contendo um ou mais solutos. A concentração osmótica, quando aplicada a tecidos vegetais íntegros, tem como característica a grande transferência de alguns compostos, geralmente os solventes, como a água, e a pequena transferência de outros, como os solutos, através das membranas celulares, devido à permeabilidade diferencial das mesmas (BIDWELL, 1979). Segundo NOBEL (1991), o plasmalema, membrana que envolve o protoplasto, é o maior controlador do fenômeno osmótico. Este fenômeno é ainda mal explicado devido ao enorme número de variáveis envolvidas no processo, e pela falta de conhecimento quanto à exata significância de cada uma delas sobre o transporte das espécies, frente à complexidade associada às propriedades dos tecidos celulares. Além disso, os dados normalmente levantados durante ensaios laboratoriais de concentração osmótica são reduzidos e referem-se a concentrações médias ou velocidades médias.

Segundo YAO & LeMAGUER (1997a), a desidratação osmótica geralmente tem sido modelada através de aproximações macroscópicas, nas quais os tecidos são considerados homogêneos, sem nenhum encolhimento, e sem nenhuma interação entre os diferentes fluxos. A equação de difusão para estado não estacionário é aplicada para encontrar uma solução aproximada, desconsiderando o fluxo global e o encolhimento na maioria das situações. A difusividade efetiva engloba a variação das diversas propriedades físicas, juntamente com a influência das características da solução e das variáveis de processo, além das simplificações mencionadas anteriormente. O valor da difusividade efetiva é determinado por regressão para satisfazer os dados experimentais observados. Desde que a difusividade efetiva é influenciada por muitos fatores, o impacto dos diferentes parâmetros sobre o processo de desidratação osmótica não é explicitamente compreendido pelo simples exame da magnitude desse parâmetro.

A difusividade efetiva, portanto, tem sido reportada como um parâmetro agrupado que representa, implicitamente, uma série de parâmetros que dependem da estrutura celular, como permeabilidade de membranas, propriedades de transporte nos compartimentos celulares e configuração das interfaces a nível celular.

Na área de alimentos, há muitos processos de transferência através de tecidos íntegros, que ocorrem em operações de imersão ou em secagem a baixas temperaturas. Em particular, a desidratação por imersão vem despertando interesse, pois pode incrementar a qualidade dos produtos quando combinada a outros processos, como secagem por convecção de ar, secagem a vácuo ou congelamento. PONTING *et al.* (1966) e PONTING (1973), em trabalhos pioneiros nessa linha de pesquisa, já ressaltavam a qualidade superior de frutos pré-tratados osmoticamente, quanto à cor e ao sabor, antes de serem congelados ou desidratados em secadores a ar ou a vácuo. Além da qualidade, segundo LENART & LEWICKI (1988), a energia consumida durante a desidratação osmótica combinada à secagem convectiva de tecidos vegetais é significativamente reduzida quando comparada à secagem apenas por convecção. Apesar de existir um bom número de trabalhos na área (HAWKES & FLINK, 1978, MAGGE *et al.*, 1983, BISWAL & BOZORGMEHR, 1992, CONWAY *et al.*, 1983, BERINSTAIN *et al.*, 1990, HOUGH *et al.*, 1993), os mecanismos do transporte induzido a nível de células intactas estão pouco esclarecidos, o que dificulta, por exemplo, o projeto de processos de desidratação osmótica.

A proposta do presente trabalho é desenvolver um modelo matemático que descreva o fenômeno de transporte de massa em tecidos vegetais imersos em soluções concentradas, que considere explicitamente, a nível celular, os parâmetros envolvidos no processo, e testá-lo com dados levantados com batata variedade Bintje imersa em solução aquosa de sacarose. Este modelo tem como objetivo estabelecer uma ligação clara entre os coeficientes de difusão globais para o meio poroso como um todo (como são usualmente reportados na literatura) e os coeficientes de transporte em cada fase da célula.

Este trabalho está estruturado em cinco capítulos.

O **primeiro capítulo** é a introdução ao estudo e apresenta alguns conceitos sobre a estrutura da célula vegetal e suas propriedades. Analisa os antecedentes encontrados na literatura sobre modelagem de transferência de massa em tecidos vegetais, situando o trabalho frente ao que foi realizado até o momento e mostrando os aspectos em que ele avança comparativamente aos demais trabalhos.

O **capítulo dois** analisa o comportamento de tecidos vegetais sujeitos à desidratação por imersão, no equilíbrio, com o objetivo de determinar os volumes, tanto da célula quanto das diferentes fases que a compõem, e as concentrações, especificamente para batata variedade Bintje imersa em soluções de sacarose de diversas composições. O capítulo traz como inovação imagens microscópicas obtidas a partir de tecido fresco corado com vermelho neutro, que demonstram claramente a plasmólise e o delineando dos protoplastos e vacúolos das células em equilíbrio com as soluções desidratantes.

O **capítulo três** desenvolve detalhadamente um modelo matemático, para representar o transporte em meio multifásico e multicomponente, sujeito a encolhimento, e que apresenta as propriedades intrínsecas ao tecido celular. O modelo, ao mesmo tempo que considera as propriedades associadas à estrutura e composição da célula, descreve separadamente o problema a nível macroscópico. Baseado no método bastante conhecido das médias volumétricas (SLATTERY, 1972, WHITAKER, 1980), o modelo aproxima o meio poroso a um *continuum*, utilizando o teorema da média volumétrica e a hipótese de equilíbrio local, porém aplicado a um sistema de equações de continuidade escritas para os diversos componentes, o que não se encontra na literatura para problemas de difusão. Os desvios resultantes da aplicação das médias sobre as equações são estimados nas interfaces das diferentes fases da célula, e representam a dificuldade adicional que os componentes têm para difundir através do meio, devido à forma. Este fator é representado juntamente com propriedades características das fases como parâmetros globais, que são os coeficientes efetivos das equações de continuidade promediadas. O problema desenvolvido sobre um comprimento característico macroscópico é desacoplado do problema a nível celular – o problema “closure”. A metodologia empregada possibilita a resolução das equações de transferência de massa para cada componente, com a obtenção dos coeficientes de difusão globais para todo o meio poroso. A resolução do “closure” permite estabelecer a ligação

destes coeficientes determinados no problema “macroscópico” com os coeficientes de transporte e propriedades de cada fase do tecido celular.

O **capítulo quatro** aplica o modelo para batata variedade Bintje imersa em solução aquosa de sacarose, com o objetivo de determinar os coeficientes de difusão efetivos globais do problema macroscópico para água e sacarose.

O **capítulo 5** aplica o problema “closure”, com base nos coeficientes determinados no capítulo quatro e uma representação geométrica da célula. Este problema, que é desenvolvido sobre a unidade celular, possibilita avaliar separadamente os parâmetros associados à estrutura e composição das diferentes fases que constituem uma célula. Com os resultados, os diversos fatores que influenciam o fenômeno são avaliados.

Os **apêndices um, dois e três** dão detalhes quanto à derivação das equações. O **apêndice quatro** mostra a discretização das equações e os esquemas de resolução numérica.

Os **anexos** apresentam equações e teoremas que embasam a derivação das equações do modelo proposto.

1.1. SOBRE A ESTRUTURA CELULAR E MECANISMOS NA DESIDRATAÇÃO POR IMPREGNAÇÃO

Grandes porções dos vegetais são constituídas por células de parênquima. Estas são encontradas nas partes comestíveis de frutos, tipos especiais de caules como bulbos (cebola) e tubérculos, que armazenam materiais de reserva, além da maioria das raízes (a porção do córtex).

O termo parênquima geralmente se refere a tecidos que exibem relativamente pouca especialização e que podem se relacionar com várias funções fisiológicas da planta. Células parenquimáticas conservam a habilidade de se dividirem ainda quando maduras (FAHN, 1987).

Muitas células parenquimáticas são poliédricas, e seus diâmetros tendem a ser mais ou menos iguais, embora outras formas sejam também comuns (alongadas, lobulares, etc.). O tecido parenquimático maduro pode estar compactado e sem espaços intercelulares, ou pode ter uma arquitetura que abriga espaços intercelulares bem estabelecidos (FAHN, 1987), como ocorre nas folhas.

Espaços intercelulares em tubérculos de batata, por exemplo, são reduzidos: WOOLLEY (1962) fez observações microscópicas constatando que os espaços ocupavam entre 0,2 e 1% do volume do tecido de batata. Também realizou testes forçando ar, água e soluções aquosas através do tecido, para demonstrar que há interconexão entre os espaços, que formam longas e estreitas passagens. Nos frutos, o parênquima pode ter espaços mais significativos: ocupam cerca de 20-25% do volume total da maçã, e 15% do volume do pêssego (AGUILERA & STANLEY, 1990).

A **FIGURA 1.1** ilustra características comuns à maioria das células vegetais parenquimáticas de plantas superiores. Um esquema sumário é apresentado na **FIGURA 1.2**, destacando a parede celular, o plasmalema, o citoplasma, o tonoplasto e o vacúolo.

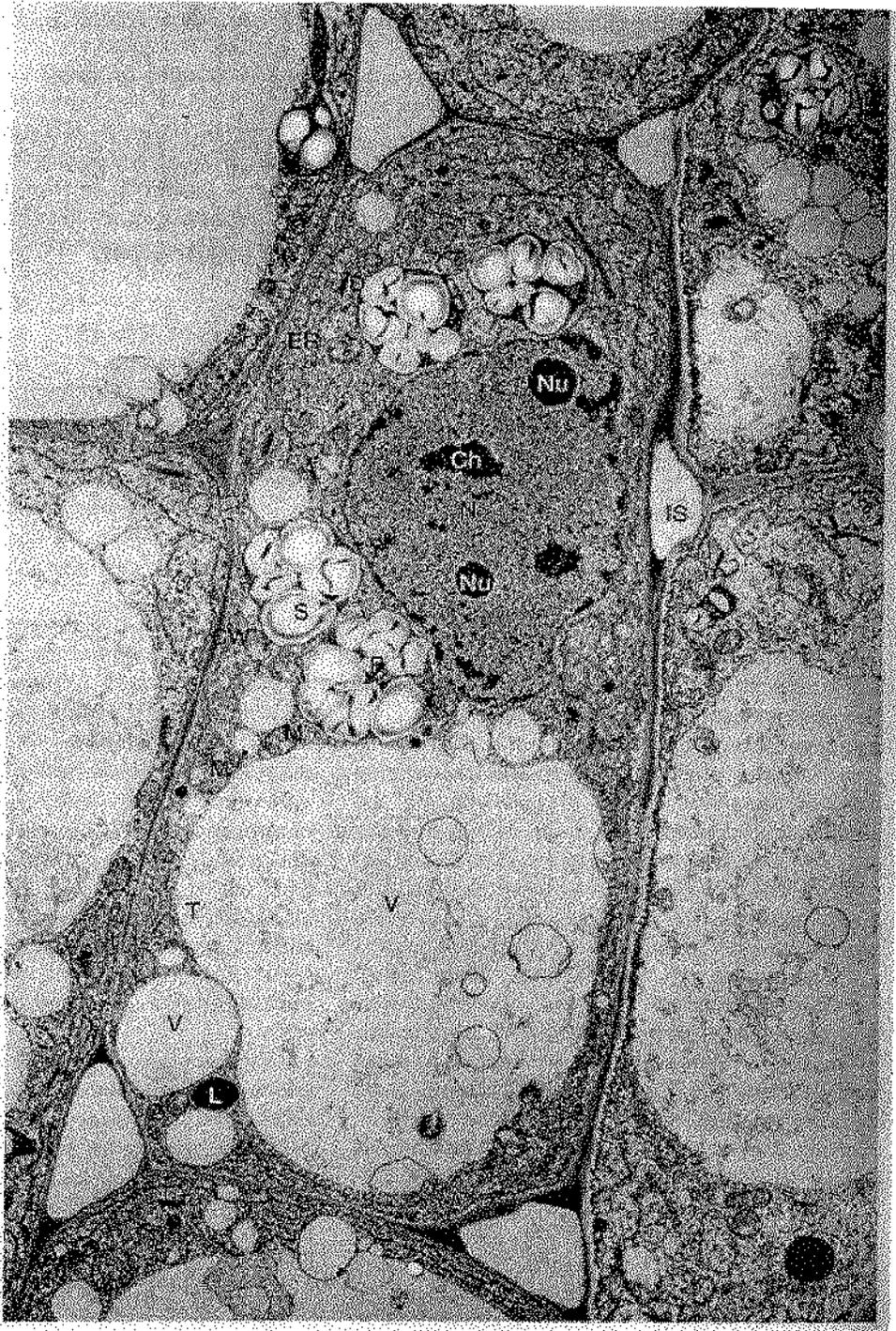


FIGURA 1.1: *Parênquima de uma célula de algodão ilustrando características comuns à maioria das células vegetais: PM, plasmalema; N, núcleo; Nu, nucléolo; P, plastídio, contendo grânulos de amido, S; V, vacúolo; T, tonoplasto; CW, parede celular; M, mitocôndria; ER, retículo endoplasmático; L, inclusão lipídica; IS, espaço intercelular. (Fotografia de W. A. JENSEN, cedida por cortesia a SALISBURY & ROSS, 1969)*

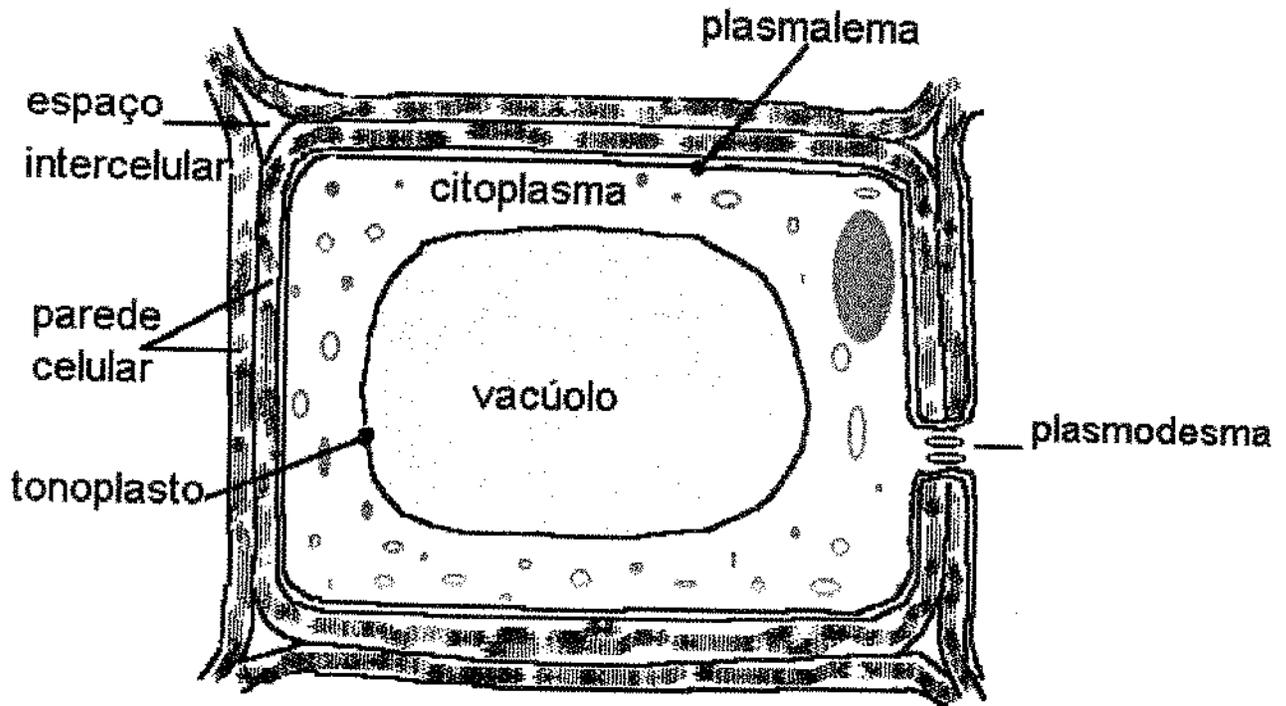


FIGURA 1.2: *Representação esquemática de uma célula vegetal de uma planta superior*

A parede celular contém numerosos interstícios relativamente grandes e não se apresenta como a barreira principal, sendo permeável à água e a pequenos solutos (NOBEL, 1991). CARPITA *et al.* (1979) estimaram que o diâmetro médio dos poros das paredes celulares vegetais é 3,5 nm (35 \AA). A sacarose, por exemplo, tem um diâmetro médio estimado em 1 nm.

A espessura das paredes celulares varia entre 0,1 e 10 μm . A celulose compõe 25 a 50% do material orgânico da mesma, e está organizada estruturalmente com outros polissacarídeos não celulósicos, como pectina e lignina, além de pequena quantidade de proteína, apreciável cálcio, outros cátions, e algumas vezes silicatos (NOBEL, 1991). Mais de 50% da parede celular pode ser água (KRAMER, 1983).

Na pectina, o grupo carboxil, normalmente dissociado, tem carga negativa com grande capacidade de ligar cátions e de repelir ânions. Segundo BAKER & HALL (1988), esse sítios

carregados negativamente restringem o movimento de cátions. Mesmo assim, íons e outros solutos geralmente atravessam a parede celular mais facilmente que o plasmalema devido aos interstícios, que sendo relativamente grandes, formam canais aquosos.

Plasmalema, segundo KOTYK *et al.* (1988), é a denominação dada, no caso particular dos vegetais, à membrana plasmática que envolve o protoplasto, ou seja, todo o conteúdo da célula, excetuando-se a parede celular.

Biomembranas são compostas de lipídios, proteínas e carboidratos (glicolipídios e glicoproteínas) (CHAPMAN, 1994). A estrutura básica comum a todas as membranas celulares consiste de uma camada dupla de lipídios, contínua, dentro das quais proteínas globulares estão inseridas. Em microscópio eletrônico, a membrana plasmática aparece como a membrana mais espessa da célula vegetal (BAKER & HALL, 1988).

Segundo NOBEL (1991), a etapa que limita a velocidade de movimentação de muitas moléculas para dentro e para fora das células vegetais é a difusão através do plasmalema, devido ao forte empacotamento, e às interações entre as moléculas que compõem a membrana. Membranas celulares geralmente apresentam permeabilidade diferencial, isto é, permitem que solventes as atravessem mais facilmente, mas restringem a passagem de solutos, ainda que estes penetrem muito lentamente (BIDWELL, 1979).

CARPITA *et al.* (1979) determinaram o tamanho de poros de paredes celulares de vegetais. Eles contactaram suspensões de células vegetais com soluções cujos solutos tinham diferentes pesos moleculares. Alguns solutos ultrapassaram a parede celular, mas não penetraram, pelo menos significativamente, no protoplasto, através do plasmalema. O protoplasto, por sua vez, ao perder água, apresentou encolhimento, separando-se da parede celular, fenômeno denominado plasmólise. A plasmólise foi observada com manitol, sacarose, estaquiose, e polietileno-glicóis de pesos moleculares menores (até 630). Quando, porém, os autores utilizaram soluções hipertônicas com solutos de peso molecular maior, incapazes de atravessar a parede da célula, não houve separação entre o protoplasto e a parede celular. Porém, a célula apresentou dobras e deformações, num processo conhecido como citorrise. A citorrise se associa à saída de água para o meio concentrado e à impossibilidade de moléculas atravessarem a parede celular.

O citoplasma é delimitado pelo plasmalema e pelo tonoplasto (membrana citoplasmática que retém o conteúdo vacuolar), como pode-se observar na **FIGURA 1.1**. É constituído por uma solução (citosol), e contém organelas como cloroplastos, mitocôndrias, peroxissomos, numerosos ribossomos, proteínas e outras macromoléculas e estruturas que influenciam as propriedades termodinâmicas da água (NOBEL, 1991). Por exemplo, na célula da batata existe significativa quantidade de amido nesta fase.

Existem canais de comunicação que ligam células entre si, de citoplasma a citoplasma. Essas conexões são chamadas de plasmodesmata (singular: plasmodesma). Esses canais não são simples canais. Eles contêm um desmotubo, estrutura membranosa contígua com os retículos endoplasmáticos de duas células. O citoplasma contínuo que conecta as células é comumente referido como simplasma (NOBEL, 1991).

Nas células maduras de plantas superiores e de muitas plantas menos avançadas, existe uma grande fase aquosa central, o vacúolo, delimitado pelo tonoplasto. Segundo NOBEL (1991), o vacúolo pode chegar até a 90% do volume de uma célula madura. Sua solução aquosa contém principalmente íons inorgânicos ou ácidos orgânicos como solutos, apesar de consideráveis quantidades de açúcares e aminoácidos poderem estar presentes em algumas espécies.

Sobre o tonoplasto, NOBEL (1991) comenta que é bem provável que não exista diferença apreciável na pressão hidrostática entre o citoplasma e o conteúdo vacuolar. Isso porque as membranas se rompem mediante tensões de 0,2 a 1,0 MPa, como cita NOBEL (1991), baseando-se em KOTYC *et al.* (1988) e WOLFE & STEPONKUS (1981). Se o gradiente de pressão é pouco significativo, a igualdade de potenciais de água entre vacúolo e citoplasma se deve essencialmente à atividade de água (ou pressão osmótica, termo usual entre fisiologistas vegetais). Da mesma forma que o plasmalema, o tonoplasto deve apresentar permeabilidade diferencial, restringindo a passagem de solutos, especialmente os de maior peso molecular. No vacúolo, o abaixamento da atividade de água se daria praticamente pela presença de solutos, já que o mesmo contém poucos colóides ou outras interfaces. Por outro lado, a atividade de água do citosol (a solução citoplasmática) presumivelmente é abaixada tanto pelos solutos quanto pela presença de colóides e outras interfaces. Conclui-se, portanto, que o vacúolo tem maior concentração de solutos osmoticamente ativos do que o citosol.

Segundo TOUPIN *et al.* (1989), durante a desidratação osmótica a deformação de uma unidade celular pode ser descrita em três diferentes estágios. Parte-se de uma célula num estado de turgor total, isto é, no máximo volume que a mesma pode atingir, obtido quando a célula entra em equilíbrio com a água pura. O protoplasto exerce pressão sobre a parede celular, que por sua vez oferece resistência ao mesmo. Neste estado o plasmalema encontra-se firmemente colado à parede celular. No **primeiro estágio**, a célula vai do turgor total até a plasmólise incipiente. A plasmólise incipiente equivale ao estado em que a célula já não apresenta pressão interna, ou seja, o protoplasto deixa de exercer pressão sobre a parede celular. Neste estágio, a célula sofre redução de volume, sendo que ocorre apenas um fluxo de água de dentro para fora da célula. O plasmalema ainda encontra-se próximo à parede celular. No **segundo estágio**, a célula vai da plasmólise incipiente até o volume crítico celular. O volume crítico é o ponto onde a estrutura celular começa a entrar em colapso. Durante este estágio o volume da célula não sofre variação, porém o protoplasto se reduz, porque perdeu água no decorrer do processo. O plasmalema vai se distanciando da parede celular, deixando um espaço livre, que será preenchido pela solução contendo o soluto presente na solução osmótica. Neste estágio há um fluxo de água de dentro para fora da célula, e um fluxo de soluto no sentido contrário, que, dependendo de seu peso molecular, não atravessa o plasmalema. O **terceiro estágio** vai do volume crítico até o volume de equilíbrio. Neste estágio o volume celular sofre significativa diminuição, causando o colapso de toda a estrutura. A célula continua perdendo água e ganhando soluto, até entrar em equilíbrio com a solução osmótica.

1.2.HISTÓRICO

Durante as últimas três décadas têm-se realizado muitos estudos com respeito à desidratação osmótica de alimentos. Porém, poucos avanços quanto à modelagem matemática deste processo são observados, sendo que a maioria dos trabalhos apresenta equações empíricas, sem considerar o fluxo global e o encolhimento, que são importantes na desidratação osmótica.

HAWKES & FLINK (1978) são os precursores de uma série de trabalhos como os de MAGEE *et al.* (1983) e BISWAL & BOZORGMEHR (1992), cuja a proposta é correlacionar a concentração de sólidos com a raiz quadrada do tempo de desidratação, através de um coeficiente empírico de transporte de massa. Esta equação é uma versão simplificada da equação equação de Fick para placas planas, considerando tempos curtos e um meio infinito.

Com um tratamento matemático um pouco mais rigoroso, têm-se trabalhos como os de CONWAY *et al.* (1983) e BERISTAIN *et al.* (1990), que consideram a solução analítica da equação de Fick para placas planas em um volume limitado. Os autores utilizaram fatias de frutas (maçã e abacaxi) relativamente grossas, o que invalidou a consideração de sistema unidimensional. HOUGH *et al.* (1993) desenvolvem um modelo para desidratação osmótica de fatias de fruta (corpo unidimensional) que considera a entrada de soluto, a saída de água e o encolhimento do material. MAURO & MENEGALLI (1995), ao concentrarem osmoticamente fatias de bananas, utilizam as soluções analíticas da equação de Fick aplicadas a um corpo bidimensional para a determinação de coeficientes de difusão de água e sacarose.

Quando se utilizam géis para simular alimentos, encontram-se trabalhos com mais rigor no tratamento matemático. BOHUON *et al.* (1994) modelam a transferência de água e de solutos num sistema quaternário cuja matriz é um gel misto de carragena e gelatina. O estudo de desidratação-impregnação por imersão baseia-se nas equações de conservação de matéria e considera o encolhimento. DJELVEH *et al.* (1992) trabalham igualmente com géis imersos em soluções e estudam o transporte de matéria com base na termodinâmica dos processos irreversíveis.

O que há de mais elaborado em termos de modelo de desidratação osmótica de vegetais foi proposto por TOUPIN *et al.* (1989), para descrever a transferência de massa em tecidos

vegetais, incorporando características da célula e utilizando a termodinâmica dos processos irreversíveis para descrever a interferência entre os fluxos de água e soluto. Mais adiante serão feitas referências a este estudo e a uma série de publicações que deram continuidade ao mesmo. Antes, porém, serão discutidos outros trabalhos relevantes que introduzem propriedades do tecido celular no estudo de transferência de massa.

Na literatura, já há algum tempo, têm sido publicados estudos e modelos sobre o transporte de solventes e solutos em tecidos vegetais, levando em consideração a estrutura celular. Porém, o volume de trabalhos é bastante reduzido, sendo que alguns referem-se à secagem convencional e outros estudam realmente a desidratação osmótica destes tecidos, que é o objeto desta pesquisa.

ROTSTEIN & CORNISH (1978) estudaram a secagem de materiais biológicos, com a suposição de que esta é controlada pela permeabilidade das membranas celulares à água, através de um modelo simplificado que calcula o fluxo de água com base na permeabilidade das membranas, na concentração molar de água do tecido (que seria a concentração de água no vacúolo, supondo que fora do vacúolo existe apenas ar úmido), e na fração molar de água presente nas membranas. Ao aplicarem o modelo à secagem convencional de maçãs cortadas em paralelepípedos (ar a 76°C, 10 m/s e 10% de umidade relativa), eles concluem que a permeabilidade celular sozinha não controla o processo. Os valores preditos consideraram dois casos extremos, tendo em vista a dificuldade de se estimar a fração de água nas membranas: (a) a fração corresponde à concentração dessa espécie no vacúolo, e (b) a fração é aproximadamente nula. As duas predições representaram uma secagem muito mais rápida que a obtida experimentalmente. Segundo os autores, a resistência ao fluxo de vapor de água estaria então ao longo de toda a estrutura porosa do tecido, e na camada superficial da peça. A hipótese de que a estrutura celular teria sido destruída devido à temperatura de secagem (76 °C) não foi mencionada. No caso da maçã, com a perda da integridade das membranas, ter-se-ia a liberação de açúcares, que poderiam facilitar a formação de uma crosta endurecida ("case hardening") na superfície dos blocos de frutas, oferecendo resistência à secagem, além da possível obstrução dos espaços intercelulares, o que dificulta o deslocamento do vapor de água dentro do sólido.

Em relação à integridade das membranas de diferentes tecidos vegetais em função da temperatura, vários autores (BURG *et al.*, 1964, FIELD, 1981, THEBUD & SANTARIUS,

1982) verificaram comportamento semelhante das mesmas: temperaturas acima de 40°C provocam aumento progressivo na lixiviação de solutos, sendo que acima de 55°C a semipermeabilidade é perdida irreversivelmente.

Uma linha de modelagem apropriada à secagem convencional em meios porosos é adaptada para secagem de materiais celulares por CRAPISTE *et al.* (1988a). Eles usam a aproximação a um *continuum*, método já difundido em meios porosos na descrição dos fenômenos de transporte de calor, massa e movimento (SLATTERY, 1972, WHITAKER, 1980). Os autores consideram o tecido celular um meio poroso, e fazem a aproximação para um *continuum*, desenvolvendo uma teoria para secagem isotérmica desses materiais, válida enquanto a maioria das membranas celulares permanece intacta e a estrutura celular prevalece. A teoria construída parte de uma visão realista do tecido celular, incluindo as principais fases do mesmo. Neste método, são considerados os coeficientes de difusão em cada fase da célula, as permeabilidades das membranas celulares e a configuração interfacial entre as fases. As equações de transporte promediadas em cada uma das fases são somadas para a obtenção de uma equação de transporte total de umidade em termos de conteúdo de água, que é relacionada explicitamente com o encolhimento do sistema. Utilizando relações de equilíbrio sorcional e a hipótese de equilíbrio local, o transporte total de água é expresso mediante uma única equação, e mostra que o processo segue uma cinética do tipo difusiva.

O esquema proposto permite prever teoricamente o coeficiente efetivo de transporte de água, desde que se disponha da composição do material, das propriedades das fases individuais e da permeabilidade das membranas, que podem ser determinados experimentalmente. Um coeficiente de encolhimento é considerado no modelo como uma relação empírica dada em função do teor de umidade (LOZANO *et al.*, 1983). CRAPISTE *et al.* (1988b) comprovam o modelo para uma geometria simples (duas dimensões), obtendo boa concordância entre as taxas de secagem experimentais e teóricas.

SODDU & GIOIA (1979) consideram a estrutura celular ao estudar o mecanismo de difusão de açúcar em beterrabas imersas em água. Esses autores, seguindo o procedimento de CHANDRASEKARAN *et al.* (1976), consideram dois mecanismos para descrever a taxa de transporte através de tecido vegetal. O primeiro, relacionado ao líquido intercelular, seria associado à dessorção de moléculas que passariam a ser móveis, difundindo livremente. O

segundo seria um processo de adsorção das moléculas envolvidas pelas células, imóveis participariam do processo de difusão. Neste ponto, considera-se o equilíbrio local, assumindo que a troca entre as espécies móveis e imóveis é muito rápida, comparada ao mecanismo de difusão livre. O equilíbrio local é descrito através de uma isoterma de Langmuir. Esse processo de difusão combinado com uma adsorção de equilíbrio é mais lento que uma difusão livre, e tem se estabelecido na literatura como “teoria de sorção dual”.

O transporte de açúcar através de membranas celulares, ainda que extremamente lento, parece ser comprovado em beterrabas, segundo trabalhos publicados por biólogos, como o de FIEW & WILLENBRINK (1990). Esses autores estudaram mecanismos de transporte de açúcares isolando protoplastos de células de beterraba.

KEDEM & KATCHALSKY (1958), baseando-se na termodinâmica dos processos irreversíveis, derivam equações de transporte através de membranas. Em trabalho recente, DJELVEH *et al.* (1992) se baseiam no modelo de KEDEM & KATCHALSKY (1958) para estudar os fluxos de água e sal através de ágar-gel, avaliando a interferência entre fluxos, e concluem que o gel realmente comporta-se como membrana não seletiva.

Referimo-nos anteriormente a uma das linhas de modelagem mais elaboradas para desidratação osmótica, com enfoque microscópico, que considera a interferência entre os fluxos utilizando a termodinâmica dos processos irreversíveis. Como a resolução matemática se desenvolve a nível microscópico, de célula em célula, as condições de contorno entre as células adjacentes passam a constituir um problema bastante complexo. O modelo apresentado por TOUPIN *et al.* (1989) para transferência de massa em tecidos celulares é adequado à proposição de MOLZ (1976), que considera dois caminhos diversos para a água, de célula a célula, através de canais que conectam os citoplasmas das mesmas, e pela parede celular e espaços intercelulares, através do plasmalema. Segundo TYREE (1970), a difusividade da água através dos canais é em torno de 100 vezes superior àquela através do plasmalema. Por outro lado, os canais equivalem a 1% da área do plasmalema, o que reduziria a significância deste transporte. Observa-se, com respeito a isso, que MARCOTTE *et al.* (1991) simplificam o modelo de TOUPIN *et al.* (1989), eliminando o transporte através dos canais citoplasmáticos do mesmo. Porém, existem fortes indícios de que, quando a célula é exposta a um meio osmótico, enquanto a mesma apresentar pressão de turgor, que é um potencial significativo nos vegetais, esses dutos

estarão servindo como um mecanismo importante para o transporte da água para fora da célula, provocando rápida queda desse potencial nos instantes iniciais (Le MAGUER, 1995).

Ainda sobre o modelo de TOUPIN *et al.* (1989), o transporte de água através da membrana é modelado considerando que nenhum soluto atravessa as membranas. Além disso, a equação de continuidade é aplicada ao chamado meio intersticial, que engloba parede celular e espaço intercelular, sendo que neste caso, a análise é macroscópica, enquanto que intracelularmente ela é feita de unidade em unidade celular.

TOUPIN (1986) desenvolveu o conceito de unidade celular cilíndrica equivalente, propondo um arranjo desses cilindros num tecido parenquimático hipotético. Cada unidade apresenta três fases, através de cilindros coaxiais. A camada mais externa representa o volume extracelular, compreendendo espaço e parede. A camada intermediária equivale ao volume celular, englobando vacúolo e citoplasma. Por fim, o cilindro interno serve como “tampão”, acomodando o volume e a área interfacial das duas fases em questão.

O modelo de TOUPIN *et al.* (1989), apesar de ser bastante completo devido à análise individual e detalhada das propriedades de cada célula, apresenta quatro diferentes propriedades do tecido como parâmetros a serem ajustados, a saber, permeabilidades das membranas, difusibilidade no espaço intersticial, volume celular relativo não osmoticamente ativo e volume celular crítico, o que facilita a concordância do modelo com dados experimentais, como verificado por TOUPIN & Le MAGUER (1989). A difusibilidade é um fator de resistência, função da porosidade e da tortuosidade do meio. O volume celular relativo não osmoticamente ativo é um fator de correção empírico, sendo uma medida do volume aparente da célula que não toma parte nas transferências osmóticas. O volume celular crítico é o volume onde a estrutura celular começa a entrar em colapso.

Posteriormente, MARCOTTE *et al.* (1991) melhoraram bastante o modelo, sendo mais rígidos na descrição termodinâmica das forças envolvidas no processo, e não apresentando parâmetros de ajuste. Os autores trabalham basicamente com dois modelos, um para o fluxo de água que deixa o volume celular através das membranas, e outro para o fluxo de sacarose no espaço intersticial. O fluxo de água que deixa o volume celular é estabelecido através do potencial químico do vacúolo e do citoplasma, considerando os mesmos em equilíbrio, e levando

também em conta a composição das fases. Para a determinação do potencial químico, os autores computam o potencial de pressão, o potencial osmótico (correspondente à água em solução) e o potencial mátrico (correspondente à água ligada). A água deixa o volume celular através do plasmalema. As equações são estabelecidas célula por célula. Para tal fluxo o coeficiente de permeabilidade de batata dado por ROTSTEIN & CORNISH (1978) é reduzido de 3 a 30 vezes quando são consideradas camadas limites nos dois lados da membrana, o que aumenta sua resistência. A difusão global de sacarose ocorre no interstício, ou espaço extracelular, e é modelada segundo a equação de Fick, na direção axial dos cilindros. Os autores consideram a contribuição de três fluxos: o fluxo de água através da membrana, e os fluxos difusional e convectivo. Devido às propriedades microestruturais do volume extracelular que restringem o processo de difusão (paredes celulares e espaço intercelular), é introduzido um coeficiente de difusividade aparente. Para comparação de resultados experimentais com teóricos, MARCOTTE & Le MAGUER (1992) simulam o modelo, e obtêm boa concordância entre os mesmos, concluindo que isso não seria possível se considerassem apenas o fenômeno de difusão ou usassem a equação de Fick com uma difusividade corrigida.

Estudando o tecido de batata em equilíbrio com diferentes soluções aquosas de sacarose (de 5% a 60%), MARCOTTE & LeMAGUER (1991) propuseram um modelo de repartição de água entre as diferentes fases da célula. Utilizando uma composição típica para batata e expressões que relacionam o conteúdo de água de equilíbrio com o potencial químico da água em cada fase, foi possível prever os volumes ocupados por cada fase, nas diferentes concentrações osmóticas, incluindo o espaço intercelular entre o protoplasto e a parede celular, que se forma à medida em que a célula sofre plasmólise. Tecido de batata foi equilibrado em soluções de sacarose de 5 a 60%. A comparação entre variações volumétricas teóricas e experimentais mostrou adequação do modelo.

Em trabalho recente, YAO & LeMAGUER (1996b) apresentaram um modelo para transferência de massa em tecidos vegetais que descreve as variações, com o tempo e a posição, das concentrações, da velocidade do fluxo global, do fluxo através das membranas celulares e do encolhimento, acoplando os quatro fatores. É um modelo mecanístico baseado em parâmetros físicos e não contém constantes empíricas. A geometria do mesmo é simplificada a três camadas planas e contínuas, uma representando o volume celular (citoplasma e vacúolo), separada de

outra (volume livre) por uma membrana celular, e mais uma camada representando a parede celular. O modelo utiliza o conceito de média volumétrica para representar propriedades descontínuas (concentração e pressão) dentro das células como funções contínuas da posição segundo a geometria proposta, o que simplifica a modelagem e procedimentos de resolução do problema. Para a aplicação do conceito de média volumétrica, um plano seccional corta um número de células, e a propriedade média (concentração ou pressão) resulta da ponderação da mesma entre todas as células contidas no plano. Os balanços de massa e volume são descritos separadamente para o volume livre e o volume intracelular, sendo que cada equação diferencial tem suas respectivas condições de contorno.

Comparando-se com o modelo original (TOUPIN *et al.*, 1989), no qual a análise se desenvolvia de célula a célula para o meio intracelular, o modelo de YAO & Le MAGUER (1996b) não necessita descrever o fenômeno de transferência de massa na interface entre duas células adjacentes, porque as descontinuidades naturais de pressão e concentração são expressas como funções contínuas, através do conceito de volume médio.

YAO & LeMAGUER (1997a) realizam uma simulação numérica, com três categorias de valores de entrada: parâmetros de transporte (difusividade da substância penetrante), propriedades físicas do tecido (permeabilidade da membrana celular e espaço extracelular inicial) e parâmetros de processo (concentração do meio). Os parâmetros de transporte e de processo são fixados, mas as propriedades físicas do tecido são geralmente dadas na literatura dentro de uma faixa. Portanto, seriam necessários no mínimo dois conjuntos de dados experimentais, um usado para otimizar os parâmetros ajustáveis, e outro para verificar o modelo. Batata foi utilizada para validar o modelo, pois possui dados disponíveis na literatura, sendo que MARCOTTE (1988) mediu a concentração de sacarose no tecido da mesma, após contactá-la com solução de sacarose a 40°C.

Apenas dois parâmetros necessitaram ser ajustados, o volume correspondente à plasmólise incipiente, e o volume crítico (volume onde a estrutura celular começa a entrar em colapso). Tais parâmetros resultaram dentro da faixa da literatura, demonstrando que a otimização obteve sucesso.

Mais quatro conjuntos de dados experimentais foram utilizados para a comprovação do modelo (MARCOTTE, 1988), além de dados de LENART & FLINK (1984) para batata imersa em solução de sacarose. Houve uma boa concordância entre o modelo proposto e as medidas experimentais.

A seguir, YAO & LeMAGUER (1997b) realizaram um estudo paramétrico, tomando os dados experimentais de STUART (1973), com os quais fixaram um estado de referência (fatias de batata imersas em manitol). Os autores variaram então os parâmetros para analisar o efeito dos mesmos sobre a desidratação osmótica. Estes foram a concentração do soluto escolhido (manitol), o peso molecular do soluto (metanol, manitol e polietileno glicol), a permeabilidade celular [grama (*Nitellopis stelligera*), batata e cebola] e o volume de espaço extracelular inicial (batata). Concluíram que o processo de desidratação osmótica é afetado não só pelas propriedades do tecido (permeabilidade das membranas celulares, e fração de espaço extracelular inicial com respeito ao volume total), mas também pelas características da solução (concentração e tipo de soluto). Isso cria dificuldades com relação ao uso de modelos simplificados quando se passa de um tipo de tecido a outro, de um tipo de solução a outra, e de uma concentração a outra diferente concentração. Além disso, os autores observaram que a membrana plasmática é a principal barreira à transferência de massa na desidratação osmótica apenas para células isoladas ou fatias de tecido com poucas camadas de células, pois o transporte no espaço extracelular —que inclui, além do espaço entre as células, as paredes celulares e os espaços que se formam entre parede celular e plasmalema— pode tornar-se um fator limitante à medida que a espessura do tecido aumentar.

Diante da literatura existente conclui-se que há pouquíssimos trabalhos que consideram a estrutura celular no estudo da transferência de massa em tecidos vegetais. Há muito a ser feito a nível fundamental sobre o tema em questão. Em desidratação osmótica, os trabalhos desenvolvidos considerando a estrutura celular ainda não permitem estabelecer, pela metodologia adotada, uma relação clara entre os numerosos coeficientes globais efetivos e os coeficientes de transporte de cada fase da célula. A modelagem referida nestes trabalhos, ainda que extremamente cuidadosa, tem a desejar quanto à simplificada descrição geométrica das estruturas da unidade celular. Esse fato impossibilita a avaliação da influência estrutural da célula sobre o processo de transferência. Por outro lado, a modelagem proposta para secagem baseada na

aproximação a um *continuum* é bastante atrativa, primeiro porque tanto a forma e distribuição das estruturas quanto as propriedades relacionadas às mesmas são computadas, e segundo porque o problema macroscópico pode ser descrito de uma forma simplificada, através de coeficientes efetivos globais que agrupam todos os parâmetros considerados no modelo microscópico. *A posteriori* a resolução do problema “closure” estabelece a ligação entre os coeficientes de transporte globais e os coeficientes das fases para uma geometria proposta de organização celular.

O modelo proposto por CRAPISTE (1985) para secagem convencional foi desenvolvido para um componente (a água) difundindo através de uma matriz sólida. No caso da desidratação osmótica, a complexidade é bem maior, pois tem-se pelo menos dois componentes (água e soluto da solução desidratante) difundindo em sentidos opostos, além de uma matriz sólida. Isso requer no mínimo um sistema de duas equações com quatro coeficientes globais, além de cuidadosa derivação das mesmas de forma a obter coeficientes globais nas equações macroscópicas como funções das propriedades intrínsecas do tecido celular. QUINTARD & WHITAKER (1993) apresentam uma versão do modelo de duas equações com base na teoria das médias volumétricas, para transferência de calor. Os autores salientam que tais versões são limitadas ao desenvolvimento de ZANOTTI & CARBONELL (1984a, 1984b e 1984c), para transferência de um único componente distribuído entre duas fases ou para transferência de calor, e de WHITAKER (1989), também para calor. Portanto, não se tem conhecimento de versões de modelos de diversas equações para processos de difusão de vários componentes em sistemas multifásicos, tratados pelo método das médias volumétricas.

Capítulo II

ANÁLISE DO COMPORTAMENTO DE TECIDOS VEGETAIS SUJEITOS À DESIDRATAÇÃO POR IMPREGNAÇÃO, NO EQUILÍBRIO

INTRODUÇÃO

Neste capítulo avalia-se o comportamento do tecido de batata em equilíbrio com soluções aquosas de sacarose a diversas concentrações, a 27°C. Para tanto, aplicou-se o modelo preditivo de repartição de água em tecidos vegetais, com base em aproximações termodinâmicas, que utilizam a composição média da batata e expressões relacionando o conteúdo de água de cada fase ao potencial químico da água (MARCOTTE & LeMAGUER, 1991), e comparou-se o mesmo com imagens microscópicas que detectaram o protoplasto e o vacúolo das células em equilíbrio com as soluções. As imagens feitas com películas de tecido fresco e equilibrado em curtos períodos de tempo deram boa concordância com o modelo teórico. Determinaram-se expressões que representam a variação volumétrica das diferentes fases em função do conteúdo de água. Através das imagens foi comprovado que as células de batata sofrem plasmólise em soluções osmóticas de sacarose entre 10% e 50%, e obteve-se a separação entre protoplasto e parede celular.

Os volumes das diferentes fases também foram calculados com base em dados experimentais de concentrações e volumes globais, após fatias de batata equilibrarem por 48 ou 60 horas nas diversas soluções. Neste caso não houve boa concordância entre o modelo proposto e os resultados experimentais. Aparentemente, os longos tempos de equilíbrio levaram à degradação das estruturas celulares. A aplicação do modelo sem a consideração das membranas celulares ajustou-se bem aos dados experimentais.

2.1. EQUILÍBRIO SORCIONAL DA ÁGUA

A predição do equilíbrio sorcional da água em tecidos vegetais pode ser realizada com base na igualdade de potenciais químicos das fases internas e externas dos mesmos (ROTSTEIN & CORNISH, 1978). Para estimar o conteúdo de água retido em cada fase nesses materiais celulares, é necessário estabelecer um modelo que, no caso, se baseia na descrição simplificada das células, e respectiva composição das fases individuais. As fases consideradas na célula de batata são parede celular, espaço intracelular, citoplasma e vacúolo. O espaço intracelular ou espaço livre se forma entre a parede celular e a membrana que envolve o citoplasma (plasmalema), à medida que o agente osmótico penetra na célula através da parede e não atravessa o plasmalema. No citoplasma estão presentes predominantemente amido e proteína. No vacúolo da célula, envolvido pela membrana conhecida como tonoplasto, tem-se uma solução composta essencialmente de sais, ácidos e açúcares.

O potencial químico da água de um sistema vegetal em relação a um estado padrão (água pura nas mesmas condições de temperatura e pressão) pode ser expresso, segundo CRAPISTE & ROTSTEIN (1982), pela equação (2.1):

$$\mu_w - \mu_w^0 = \bar{V}_w(P_c - P^{atm}) + RT \ln a_w + \bar{V}_w \Psi_m \quad (2.1)$$

onde μ_w representa o potencial da água no sistema, μ_w^0 representa um estado de referência (água pura nas mesmas condições de temperatura e na pressão de referência, que é a pressão atmosférica); o primeiro termo do lado direito representa o potencial de pressão dentro da célula, com P_c = pressão de turgor da célula, isto é, a pressão interna da célula vegetal que excede a pressão atmosférica (P^{atm}) (SALISBURY & ROSS, 1969), e \bar{V}_w o volume parcial molar da água nas mesmas condições de temperatura e pressão; o segundo termo representa o potencial da água na célula devido aos solutos dissolvidos (potencial osmótico), sendo que a_w é a atividade de água no sistema; Ψ_m é o chamado potencial mátrico, devido às fortes interações entre água e sólidos, e às grandes superfícies, irregulares e porosas.

Para a solução osmótica pode-se escrever:

$$(\mu_w - \mu_w^0)_{so} = RT \ln a_{w_{so}} \quad (2.2)$$

onde $a_{w_{so}}$ representa a atividade de água na solução osmótica.

No equilíbrio, as equações (2.1) e (2.2) podem ser igualadas.

Desde que cada termo possa ser explicitado como uma função da concentração de água, esta igualdade será a base para o cálculo da repartição de água entre as diferentes fases do sistema.

2.1.1. POTENCIAL DE PRESSÃO

A pressão de turgor (P_c) resulta da pressão do protoplasto sobre a parede celular. O plasmalema é uma membrana com permeabilidade diferencial, que permite que solventes a atravessem facilmente, restringindo bastante a passagem de solutos. A parede celular é elástica, e sofrerá pressão do protoplasto enquanto a célula apresentar pressão de turgor. Conforme o protoplasto perde pressão, toda a célula vai encolhendo, até que o plasmalema se descola da parede celular. A partir daí o volume da célula se mantém constante. Esse termo de pressão hidrostática portanto existe até a chamada plasmólise incipiente. A partir daí a célula perde o turgor e $P_c = 0$.

A pressão é considerada semelhante em todas as fases. Na realidade, deve existir uma pequena queda de pressão hidrostática através das membranas celulares, isto é, do plasmalema e do tonoplasto. Entretanto, como a elasticidade das membranas biológicas é baixa, estima-se que elas se romperiam mesmo com valores baixos de tensão (KOTYK *et al.*, 1988; WOLFE & STEPONKUS, 1981).

Segundo STADELMAN (1966), a medida necessária e relativamente fácil de ser tomada, para estimar a pressão dentro de uma única célula, é o volume relativo à plasmólise incipiente. Esse volume pode ser tomado experimentalmente através do volume constante relativo ao segundo estágio de desidratação osmótica, como discutido no item 1.1 do CAPÍTULO 1, e o mesmo corresponde à plasmólise incipiente.

Durante o estágio em que a célula vai perdendo o turgor, a parede tem um comportamento elástico (DAINTY, 1976; NOBEL, 1991), o que permite expressar P_c segundo:

$$dP_c = \xi \frac{dV_c}{V_c} \quad (2.3)$$

onde P_c é a pressão no volume celular, ξ é o módulo de elasticidade e V_c o volume celular.

Dessa forma, dispondo-se de dados sobre as propriedades elásticas da parede celular, a diferença na pressão hidrostática pode ser avaliada.

FALK *et al.* (1958) e NILSSON *et al.* (1958), assumiram uma relação para o módulo de elasticidade (ξ) segundo uma expressão linear em função da pressão hidrostática:

$$\xi = \beta_1(P_c - P^{atm}) + \beta_2 \quad (2.4)$$

onde $(P_c - P^{atm})$ representa a diferença entre a pressão hidrostática (P_c) no volume celular e a pressão atmosférica (P^{atm}), β_1 é definido como a variação de ξ com respeito a $(P_c - P^{atm})$ e β_2 é o valor de ξ na plasmólise incipiente.

A equação (2.3) pode ser integrada desde a pressão hidrostática inicial (P_c^o) e o volume inicial (V_c^o), até a pressão final (P_c) e o volume final (V_c). O resultado será:

$$P_c - P_c^{atm} = \left\{ \left[(P_c^o - P_c^{atm}) + \frac{\beta_2}{\beta_1} \right] \left(\frac{V_c}{V_c^o} \right)^{\beta_1} \right\} - \frac{\beta_2}{\beta_1} \quad (2.5)$$

FALK *et al.* (1958) e NILSSON *et al.* (1958) determinaram, para batata, os valores de β_1 e β_2 experimentalmente, além de conduzirem um estudo teórico. A constante β_2 não variou, quando foi determinada para diferentes seções do tubérculo, e o valor obtido foi $0,5 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$. O coeficiente angular experimental resultou em $\beta_1 = 3,5$.

Fazendo-se $P_c = P_c^i$ e $V_c = V_c^i$, onde P_c^i é a pressão correspondente à plasmólise incipiente, e V_c^i é o volume correspondente à plasmólise incipiente, se a relação V_c^i/V_c^o for conhecida, pode-se determinar a pressão inicial de célula, pois a diferença de pressão hidrostática é nula ($P_c^i - P_c^{atm} = 0$), já que a célula perdeu o turgor. MARCOTTE & Le MAGUER (1991)

determinaram para batata a relação de volumes entre turgor total e plasmólise incipiente igual a 1,54.

2.1.2. POTENCIAL OSMÓTICO E POTENCIAL MÁTRICO

A contribuição dos solutos dissolvidos sobre o potencial químico da água é o chamado potencial osmótico. No entanto, superfícies hidrofílicas coloidais podem adsorver água, e a tenacidade com que as moléculas de água são adsorvidas será função da distância entre a superfície e as moléculas (SALISBURY & ROSS, 1969). Quanto mais próximas da superfície, mais fortemente ligadas estarão. Colóides ou materiais do tipo gel, como a parede celular, são insolúveis e se hidratam consideravelmente, apresentando superfícies irregulares e porosas. Esse material insolúvel é referido como matriz e o potencial de água devido à mesma é chamado de potencial mátrico.

Se uma curva de sorção para um tecido vegetal é construída pelos métodos clássicos, onde o tecido permanece dias entrando em equilíbrio com o ambiente de umidade relativa constante, certamente o potencial de pressão se anulará e neste caso, a curva de sorção representará a soma do potencial osmótico com o potencial mátrico. Caso as curvas sejam construídas em tempos curtos, como realizado por CRAPISTE (1985) para batata, as três contribuições estarão presentes.

2.2. MATERIAIS E MÉTODOS

INTRODUÇÃO

Selecionou-se como objeto deste estudo a batata, por ser um vegetal com estrutura relativamente firme e homogênea (o que facilita o manuseio), por não apresentar taxas de reações enzimáticas significativas, e por ser bastante isotrópico.

A parte aérea da batata constitui uma planta fruticosa desenvolvida de brotos de folhas verdes, de 30-80 cm, podendo alcançar até 2 m de comprimento. As flores fertilizadas desenvolvem frutos do tipo baga, contendo até 200 sementes. Abaixo do solo, entre a raiz e a superfície da terra, os rebentos livres de clorofila (caules subterrâneos), são denominados estolhos. A parte superior dos estolhos torna-se protuberante e desenvolve-se em um tubérculo—o órgão de armazenamento da planta de batata (LISINSKA & LESZCZYNSKI, 1989).

A batata, de gênero *Solanum*, pertencente à família *Solanaceae*, inclui em torno de 2000 espécies, sendo que oito são utilizadas em cultivo. Uma dessas espécies, a *Solanum tuberosum* (L.), é cultivada mais frequentemente, especialmente nas zonas de clima temperado. Pesquisadores praticam hibridização de diferentes espécies com o objetivo de criar variedades com características altamente desejáveis. Cada variedade é um grupo de espécimes que vem de uma mesma planta criada por semente, e que são desenvolvidas por propagação vegetativa dos tubérculos. A variedade pode ser criada por auto-polinização ou por hibridização. O número de variedades criadas e desenvolvidas no mundo alcança 3000, das quais 700 são usadas no cultivo. Tal número é justificado pela importância econômica da batata, e por sua reação positiva às condições ambientais (LISINSKA & LESZCZYNSKI, 1989). A batata é cultivada em ampla variedade de solos e condições climáticas (SALUNKHE & DESAI, 1985). Sendo a quarta maior fonte de alimento do mundo, ultrapassada apenas pelo trigo, arroz e milho (HOOKER, 1986).

2.2.1. DETERMINAÇÃO DE DADOS DE EQUILÍBRIO

Batatas variedade Bintje, oriundas de Itapetininga (SP) ou Paranaíba (PR), foram adquiridas em mercados da cidade de Campinas (SP), e estocadas a 5°C até no máximo uma semana, quando então eram realizados os ensaios.

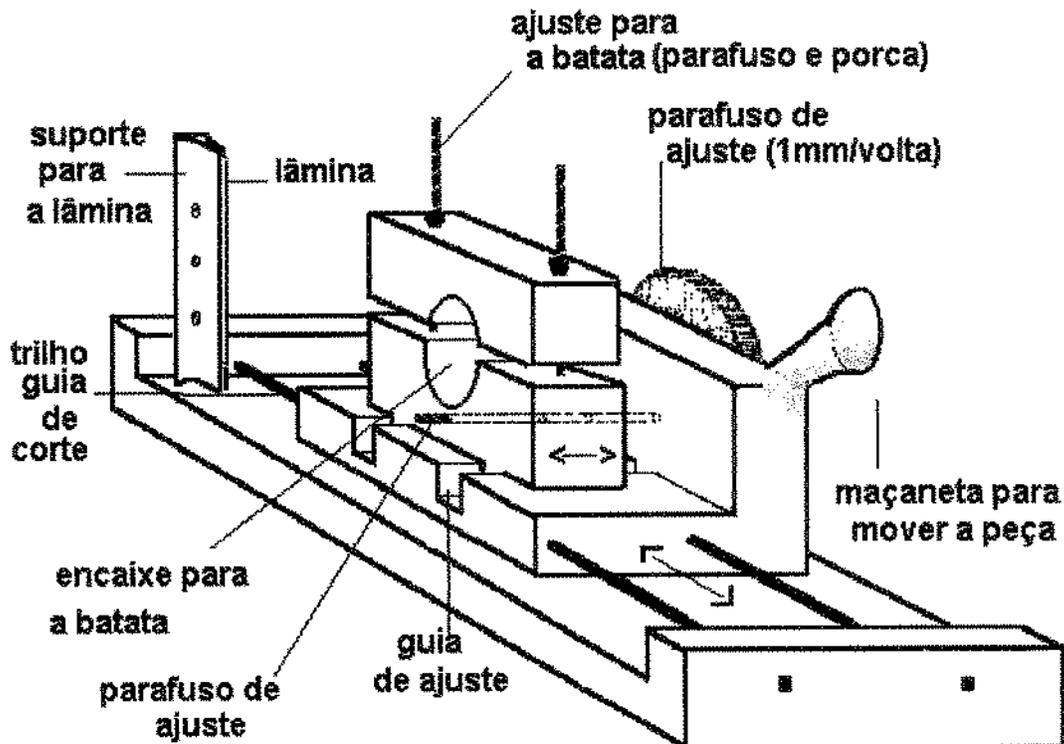


FIGURA 2.1: Equipamento para fixação da batata, e corte de fatias de espessura conhecida.

Fatias de batata com espessura média de 1,96 mm, cortadas em equipamento construído especialmente para isso (FIGURA 2.1), foram deixadas entrar em equilíbrio com soluções de sacarose (5%, 10%, 15%, 20%, 27%, 35%, 42% e 50%) a 27°C, contendo 0,20 a 0,24% de sorbato de potássio para evitar deterioração. Para cada concentração foram conduzidos dois ou três ensaios diferentes. Uma fatia de batata era inserida em erlenmeyer de 500 ml, com tampa, contendo aproximadamente 550 g de solução (a relação entre solução-tubérculo foi de aproximadamente 50:1). O erlenmeyer era introduzido em banho termostaticado. A coleta de

amostras realizou-se após 24, 48 e 60 horas (comparando-se os resultados obtidos nos diversos ensaios, observou-se semelhança entre aqueles tomados em 48 horas e em 60 horas, o que garantiu que em 48 horas as amostras já estavam equilibradas com a solução). Após o período de equilíbrio, fatias eram retiradas da solução, vazadas por um tubo cilíndrico cortante de diâmetro conhecido (23,2 mm), e submetidas à determinação da densidade. Com as rebarbas analisavam-se os açúcares totais e redutores, e os sólidos totais das fatias em equilíbrio com as diferentes soluções osmóticas. Ensaios independentes foram realizados para a determinação mais precisa da espessura das fatias no equilíbrio, sendo que neste caso utilizou-se um tubo cilíndrico de 41,0 mm de diâmetro. Com as espessuras determinou-se uma curva que traduz o encolhimento unidimensional.

2.2.2. ANÁLISES QUÍMICAS E FÍSICAS

Foram determinados os teores de fibras, cinzas e proteínas em amostras aleatórias de batata, secas e pulverizadas, no mínimo em quadruplicata. As determinações de sólidos totais e de amido foram realizadas com as batatas *in natura*, especificamente utilizadas nos diferentes ensaios de equilíbrio, em triplicata para umidade e duplicata para amido. A caracterização dos açúcares totais e redutores resultou da análise de dez amostras distintas.

A preparação de amostras de batata seca e pulverizada foi conduzida tomando-se em um almofariz fatias ou pedaços de batata que não ultrapassaram espessura de 2 mm. Álcool etílico 95%, P.A., era adicionado sobre as fatias, e estas levadas à estufa de recirculação a 50° C. Quando as fatias mostravam-se aparentemente secas, eram moídas até formar um pó fino. Este pó voltava à estufa de recirculação até peso constante, quando então era armazenado em frascos herméticos, em congelador.

ACÚCARES TOTAIS E REDUTORES

A determinação de açúcares redutores foi realizada pelo método colorimétrico de Somogy-Nelson (SOMOGY, 1945, e NELSON, 1944). Os açúcares totais eram determinados após a inversão da sacarose com ácido clorídrico a 68-70°C, por titulação de oxiredução (A.O.A.C., 1970, 31.030) com o licor de Fehling. Para a caracterização da batata utilizou-se um grama de amostra pulverizada, e para a análise das amostras levadas ao equilíbrio utilizaram-se três gramas

das mesmas. A diferença entre os açúcares totais e redutores, multiplicada por 0,95, resultou na porcentagem de sacarose.

SÓLIDOS TOTAIS

A determinação dos sólidos totais foi gravimétrica, por secagem em estufa a vácuo de aproximadamente um grama de amostra, a 60°C, até peso constante.

AMIDO

A determinação de amido na batata foi conduzida por hidrólise ácida de amido (A.O.A.C., 1980, 8.019). Para tanto, um grama de amostra pulverizada era hidrolisado com ácido clorídrico concentrado, por aquecimento em placa e com refluxo, por 2 horas. A solução, neutralizada, clarificada e filtrada era titulada em licor de Fehling, para determinação dos açúcares redutores (método por titulação de oxiredução, A.O.A.C., 1970, 31.030). Os açúcares totais determinados na mesma amostra eram deduzidos e o resultado multiplicado pelo fator de conversão 0,925, obtendo-se a massa de amido em base seca.

FIBRAS

A determinação de fibras insolúveis na batata foi realizada por método enzimático, adaptado de ASP *et al.*, 1983. Um grama de amostra pulverizada era dissolvido em água e tratado com enzima alfa-amilase termoresistente, em seguida com pepsinase e por fim com pancreatina. Filtrava-se posteriormente o líquido em cadinho de placa porosa com 0,5 g de celite, previamente seco em estufa e tarado. Lavava-se o resíduo com água destilada, etanol 95% e acetona. Secava-se a 105°C até peso constante. Para preparar o branco, usava-se o mesmo procedimento sem as amostras, e reproduzia-se exatamente as quantidades de celite e enzimas e o número de lavagens. Após a secagem da amostra, deduzia-se do resíduo seco de amostra o resíduo seco do branco. O resultado foi computado como percentual de fibras em base seca.

PROTEÍNA

A determinação de proteínas foi realizada através da determinação de nitrogênio pelo método de Kjeldahl (A.O.A.C., 1984, 2.055), com 0,2 gramas de amostra pulverizada.

CINZAS

As cinzas foram determinadas com dois gramas de batata pulverizada, queimados em bico de Bunsen, e levados à mufla por 6 horas a 550°C (A.O.A.C., 1984, 14.006).

DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE E DO COEFICIENTE DE ENCOLHIMENTO

A densidade das fatias desidratadas osmoticamente foi determinada com a própria solução de equilíbrio através da técnica de deslocamento de volume. Para tanto, após cada fatia permanecer imersa em solução pelo período de tempo necessário para entrar em equilíbrio, o excesso de solução era retirado rapidamente da fatia com uma toalha absorvente umedecida, seguida de uma toalha seca. Uma rodela de diâmetro conhecido era cortada com um tubo cilíndrico de diâmetro igual a 23,2 mm ou 41,0 mm. Sua massa era determinada no picnômetro vazio, que em seguida era preenchido com a solução, para a determinação do volume da rodela. Como seu diâmetro era conhecido, a partir do volume determinou-se sua espessura. A razão entre a espessura no equilíbrio e a espessura inicial representou o coeficiente de encolhimento.

2.2.3. MICROSCOPIA

Utilizaram-se técnicas histológicas para fotografar microscopicamente células de batata submetidas a tratamento osmótico. Para tanto, realizaram-se testes preliminares com diversas técnicas de fixação do tecido e diferentes corantes. Selecionaram-se corantes vitais, isto é, que não afetam a curto prazo a fisiologia das células: vermelho neutro e “acridine orange” (fluorescente e vital a baixas concentrações). O aparelho utilizado para obtenção das imagens com vermelho neutro foi um fotomicroscópio óptico de rotina, e para as imagens com “acridine orange” utilizou-se um fotomicroscópio óptico de fluorescência com filtros de comprimento de onda desde o ultravioleta ao vermelho.

2.2.3.A. TÉCNICAS COM CORANTES VITAIS

VERMELHO NEUTRO

O vermelho neutro é um corante vital de peso molecular relativamente baixo (288,783), que penetra no vacúolo de protoplastos intactos de células vegetais, na forma neutra em termos de carga. Os vacúolos têm o pH bastante baixo, o que leva o composto à forma iônica, e este perde a capacidade de atravessar o tonoplasto, permanecendo retido e acumulando-se no vacúolo (THEBUD & SANTARIUS, 1982). Usa-se o vermelho neutro para conferir contraste ao

protoplasto. CARPITA *et al.* (1979) utilizaram esse corante para observar a plasmólise de células vegetais em diversas soluções.

Suco de batata era obtido por trituração em centrífuga, inativação térmica e filtragem em papel de filtro. Ao suco era adicionado o respectivo corante. Utilizou-se um corante com capacidade de coloração de 54%, sendo sua concentração final no suco, calculada como massa de corante por volume de suco, igual a 0,05%. O tempo de coloração ideal para boa definição em fotos situou-se entre 10 e 20 minutos. Os cortes eram realizados manualmente, com lâminas de barbear, o que requer alguma habilidade mas dá os melhores resultados porque mantém um grande número de células intactas.

Os tratamentos dados aos cortes de batata, após efetuar a coloração, foram imersões em soluções aquosas de sacarose a 10%, 20%, 30%, 40% e 50%, durante um mínimo de 60 minutos. Seguindo-se às imersões, as lâminas histológicas contendo os cortes de batata colocados juntamente com uma gota da própria solução de sacarose eram recobertas com lamínula e rapidamente observadas e fotografadas. Os cortes para controle, após o tempo de coloração, eram lavados no suco de batata entre 10 a 30 minutos. Estas lâminas histológicas eram preparadas com os cortes imersos no próprio suco.

As micrografias foram feitas com filme colorido 35 mm e asa 100, utilizando-se filtro azul.

“ACRIDINE ORANGE”

“Acridine orange” é um corante fluorescente, básico, com absorção a 497 nm, de peso molecular de 301,822 e que, a baixas concentrações, pode ser usado como corante vital. Como citado por CONN'S (1990), STADELMAN & KINZEL (1972) observaram acridine orange como corante vital em tecidos vegetais a 0,01%, em pH entre 3-8, onde vacúolos apareciam verdes ou vermelhos, paredes celulares não lignificadas, vermelhas, e lignina, amarelo esverdeado brilhante. Segundo MUNCK (1989), o núcleo e o citoplasma aparecem laranja, enquanto que a cromatina nuclear fica entre amarelo e verde. Os cortes de batata variedade Bintje foram corados por 20 minutos em corante preparado a 0,005% em suco de batata (massa/volume), e a seguir, da mesma forma do ensaio anterior, foram tratados osmoticamente em soluções aquosas de sacarose por um tempo mínimo de 60 minutos. O citosol e todas suas inclusões fluoresceram em 480/500 nm.

2.2.3.B. MEDIÇÕES DAS IMAGENS

A retração do vacúolo e do protoplasto foi medida através da comparação das imagens das áreas dos mesmos com respeito à área total da célula. Desenharam-se as áreas em papel vegetal de densidade homogênea, que a seguir foram recortados e pesados. Foram tomadas imagens de vacúolo e de protoplasto para cada solução osmótica no mínimo em triplicata.

2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As diversas soluções aquosas de sacarose adentraram a parede celular e provocaram retração dos protoplastos, estabelecendo um “espaço livre” entre o plasmalema e a parede celular. Os resultados experimentais quantificando água, sacarose, densidade e encolhimento volumétrico da batata nas diversas concentrações osmóticas permitiram calcular os volumes dos distintos espaços livres e os novos volumes dos protoplastos, o que está apresentado no item 2.3.1. Com base no equilíbrio termodinâmico, e de posse da composição dos vacúolos e dos citoplasmas, dos dados de umidade e de sacarose e da curva de encolhimento volumétrico, estimaram-se, no item 2.3.2, os volumes de protoplastos, de espaços livres e de vacúolos. O primeiro método não permitiu determinar o volume dos vacúolos. As micrografias por sua vez possibilitaram estimar, além dos volumes dos protoplastos e dos espaços livres, os novos volumes dos vacúolos, o que está apresentado no item 2.3.3. No item 2.3.4 discutem-se os resultados obtidos através dos três diferentes métodos.

2.3.1. ESTIMATIVA DOS VOLUMES DAS FASES COM BASE NOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Os resultados experimentais da porcentagem de sólidos totais sobre a massa total de batata, ST , da porcentagem de sacarose sobre a massa total da batata, S , e das densidades, ρ , em função da concentração da solução osmótica, SO , dada em porcentagem de massa de sacarose sobre massa total de solução, estão apresentados na **TABELA 2.1**.

TABELA 2.1: Porcentagem média de sólidos totais (*ST*) e sacarose (*S*) sobre a massa total da batata no equilíbrio, a uma dada concentração osmótica (*SO*). Densidade média da batata (ρ) em equilíbrio com a solução osmótica.

<i>SO</i> %, p/p	<i>ST</i> %, p/p	CV* %	<i>S</i> %, p/p	CV* %	ρ (g/cm ³)	CV* %
0	15,33	0,94	0,12	71,38	1,0476	1,17
5,2	21,78	8,81	4,02	0,25	1,0496	1,53
10,2	25,42	1,84	7,56	1,89	1,0673	1,63
15,0	29,56	4,55	8,99	1,50	1,0880	1,18
20,1	33,84	3,26	12,83	2,30	1,1082	1,52
26,9	40,56	2,15	19,41	0,36	1,1380	0,63
34,8	46,27	0,66	26,00	3,10	1,1736	1,02
42,7	52,56	1,31	31,87	0,91	1,2006	0,91
49,7	58,49	1,07	37,26	1,02	1,2496	1,40

* CV é o coeficiente de variância dado pela razão entre o desvio padrão e a média dos dados. Na determinação do desvio padrão considerou-se a perda de um grau de liberdade, computando-se portanto (N-1) amostras, onde N é o número de amostras.

Realizaram-se ensaios independentes para estimar o encolhimento do material em função das diferentes concentrações de solução osmótica, como descrito no item 2.2.2. Apesar da batata ser um material bastante isotrópico, por apresentar células poliédricas com diâmetros, em diferentes planos, mais ou menos iguais, por questões técnicas de manuseio optou-se por tomar a medida de uma única dimensão para estimar o encolhimento, e supor que as demais têm o mesmo comportamento. A razão entre a espessura de uma fatia no estado de equilíbrio (h) e sua espessura inicial (h^0) pode ser definida como um coeficiente de encolhimento unidimensional (h/h^0). Esse coeficiente foi tabelado em função das concentrações das soluções osmóticas (TABELA 2.2).

TABELA 2.2: Coeficiente de encolhimento unidimensional (h/h^0) em função da concentração osmótica (SO).

SO %, p/p	(h/h^0)	CV* %
0	1	-
5,6	0,8901	2,68
10,4	0,8634	8,18
15,1	0,8358	0,22
20,0	0,8071	0,68
27,0	0,8261	6,25
34,8	0,7866	6,28
42,7	0,7945	9,68
49,5	0,7551	2,72

* CV é o coeficiente de variância dado pela razão entre o desvio padrão e a média dos dados. Na determinação do desvio padrão considerou-se a perda de um grau de liberdade, computando-se portanto (N-1) amostras, onde N é o número de amostras.

O coeficiente de encolhimento foi correlacionado com a porcentagem de sacarose na solução osmótica (SO) segundo um polinômio de terceira ordem:

$$(h/h^0) = -6,7325 \cdot 10^{-6} \cdot SO^3 + 6,0661 \cdot 10^{-4} \cdot SO^2 - 1,8337 \cdot 10^{-2} \cdot SO + 9,9195 \cdot 10^{-1} \quad (2.6)$$

Um polinômio de terceiro grau representou razoavelmente bem o comportamento típico de deformação de uma célula. O modelo não linear foi ajustado aos dados experimentais segundo o método dos passos descendentes (MARQUARD, 1959). Para avaliar o ajuste realizado, calculou-se a RAÍZ DAS MÉDIAS DOS QUADRADOS DOS RESÍDUOS (RMQR), isto é:

$$RMQR(\%) = 100 \cdot \sqrt{\frac{1}{(N - K - 1)} \sum_1^N [(B_e - B_c) / B_e]^2} \quad (2.7)$$

onde ($B_e - B_c$) é o resíduo, isto é, a diferença entre o valor experimental (B_e) e o calculado (B_c); N é o número de observações, ou resíduos; K é o número de variáveis independentes da equação ajustada, e (N - K - 1) define os graus de liberdade (DANIEL & WOOD, 1980).

II-Análise do Comportamento de Tecidos Vegetais...

A equação (2.7) resulta no valor de $RMQR$ igual a 5,4 %. A FIGURA 2.2 mostra a eficiência do ajuste, ao comparar os resultados experimentais com os calculados segundo a equação (2.6). Como descrito no CAPÍTULO 1, item 1.1, durante o estágio que vai da plasmólise incipiente até o volume crítico celular, o volume da célula se mantém aproximadamente constante. Esse fato seria representado no gráfico por um patamar. Os resultados experimentais sugerem que os volumes permanecem aproximadamente constantes entre 20 e 40% de concentração de solução osmótica, correspondendo à relação unidimensional de $h/h^o = 0,8$.

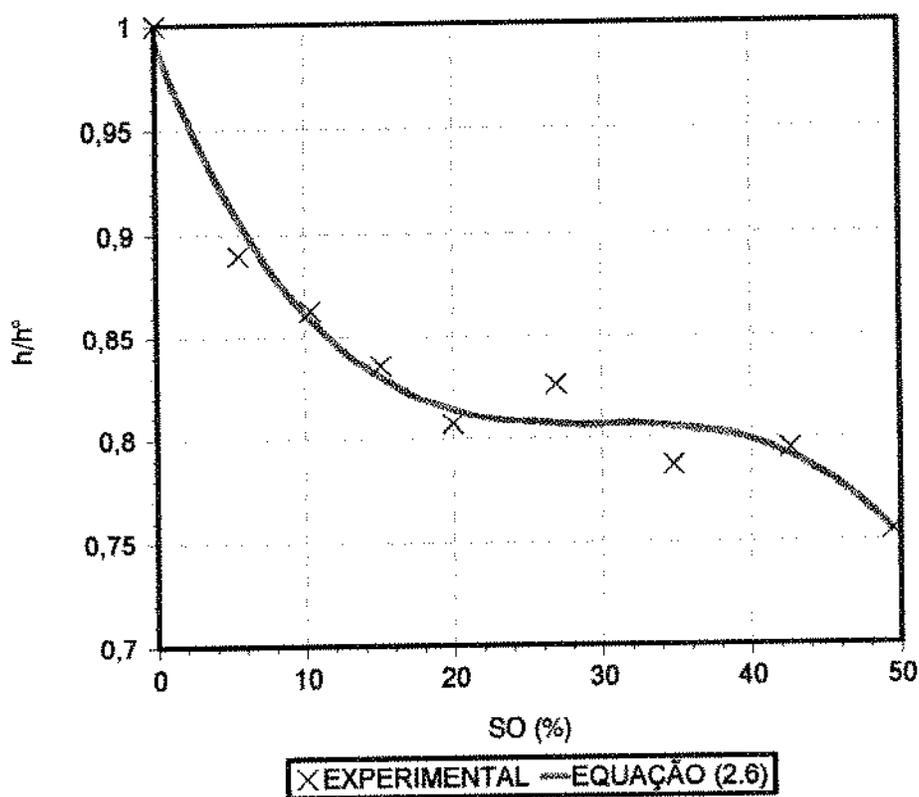


FIGURA 2.2: Encolhimento unidimensional - Comparação entre os valores experimentais e os calculados segundo a equação (2.6).

II-Análise do Comportamento de Tecidos Vegetais...

É útil expressar o coeficiente de encolhimento em função das concentrações de equilíbrio encontradas na batata. Através dos resultados experimentais de sólidos totais (*ST*) reportados na **TABELA 2.1**, foi possível correlacionar a umidade da amostra com a concentração osmótica da solução. Portanto, uma expressão equivalente à equação (2.6) para o coeficiente (h/h^o), dado agora em função do percentual de umidade da amostra (*UM*), será:

$$(h/h^o) = 8,7765 \cdot 10^{-6} \cdot UM^3 - 1,5211 \cdot 10^{-3} \cdot UM^2 + 8,8699 \cdot 10^{-2} \cdot UM - 9,3362 \cdot 10^{-1} \quad (2.8)$$

onde

$$UM = 100 - ST \quad (2.9)$$

Uma vez determinada a razão entre a espessura de equilíbrio e a espessura inicial, (h/h^o), estimou-se a razão entre o volume de equilíbrio e o volume inicial, considerando-se o material isotrópico:

$$\frac{V}{V^o} = \left(\frac{h}{h^o} \right)^3 \quad (2.10)$$

onde *V* representa o volume total do tecido de batata em equilíbrio com a solução osmótica, e *V^o* o volume inicial do tecido (ao natural).

A variação de massa (ΔM), com respeito à massa total inicial da batata, (*M^o*), foi calculada segundo:

$$\frac{\Delta M}{M^o} = \left(\frac{V}{V^o} \cdot \frac{\rho}{\rho^o} - 1 \right) \quad (2.11)$$

onde ρ representa a densidade da batata em equilíbrio com a solução osmótica, e ρ^o a densidade da batata ao natural.

A água perdida (em pontos percentuais) com relação à massa total inicial (*AP*), foi calculada segundo:

$$AP = \left[(100 - ST) \cdot \left(\frac{\Delta M}{M^o} + 1 \right) \right] - (100 - ST^o) \quad (2.12)$$

A porcentagem de sólidos ganhos pode ser definida como a razão entre a sacarose que penetra na batata e a massa total inicial da batata. Considerando-se a sacarose inicial da batata, que resultou, como média de uma série de caracterizações, em 0,12% sobre a massa total inicial, calculam-se os sólidos ganhos (SG), em porcentagem, segundo:

$$SG = S \left(\frac{\Delta M}{M^o} + 1 \right) - S^o \quad (2.13)$$

onde S é a porcentagem de sacarose na batata em equilíbrio com a solução osmótica, e S^o é a porcentagem de sacarose originalmente existente na batata.

As membranas celulares são muito pouco permeáveis à sacarose e bastante permeáveis à água, o que não acontece com a parede celular, que é permeável tanto à água quanto à sacarose. Sendo assim, pode-se fazer a suposição de que a sacarose proveniente da solução osmótica existe somente no espaço entre plasmalema e parede celular e nos interstícios entre as células, e que, no equilíbrio, a concentração nesse espaço é a da solução de sacarose na concentração da solução osmótica.

Para o cálculo do volume ocupado pela solução água-sacarose nesses espaços intercelulares e intracelulares (entre plasmalema e parede celular), que chamaremos de espaço livre, considera-se a concentração volumétrica da sacarose na solução ($c_{sac_{el}}$):

$$c_{sac_{el}} = \rho_{so} \cdot w_{so} \quad (2.14)$$

onde ρ_{so} é a densidade da solução osmótica, supostamente a mesma que se encontra no espaço livre, e w_{so} a fração de sacarose, em p/p, na mesma solução, isto é, $w_{so} = SO/100$. As densidades de soluções aquosas de sacarose em função da temperatura são tomadas da literatura (A.O.A.C., 1984, 52.008 e 52.020), nas correspondentes concentrações.

Assim, o volume ocupado pela solução aquosa de sacarose nos espaços livres (V_{el}), com relação ao volume inicial (V^o), será:

$$\frac{V_{el}}{V^o} = \frac{\frac{S}{100} \left[1 + \frac{\Delta M}{M^o} \right] \rho^o}{c_{sac_{el}}} \quad (2.15)$$

onde $c_{sac_{el}}$ é dada pela equação (2.14).

Para obter-se o volume ocupado pelos protoplastos, (V_{proto}), onde a sacarose não penetrou, faz-se a diferença entre o volume total de tecido (equação 2.10) e o volume ocupado pelo espaço livre (equação 2.15), isto é:

$$\frac{V_{proto}}{V^o} = \frac{V}{V^o} - \frac{V_{el}}{V^o} \quad (2.16)$$

Na TABELA 2.3 são apresentados os resultados de $\Delta M/M^o$, AP, SG, V/V^o , V_{el}/V^o , e V_{proto}/V^o , calculados com os dados experimentais, em função da concentração osmótica (SO).

TABELA 2.3: *Variação de massa relativa à massa inicial ($\Delta M/M^o$), água perdida (AP), e sólidos ganhos (SG); volume celular (V/V^o), volume do espaço livre (V_{el}/V^o), e do protoplasto (V_{proto}/V^o), relativos ao volume inicial, em função da concentração osmótica (SO), calculados com os dados obtidos experimentalmente.*

SO	$\Delta M/M^o \times 100$ (%)	AP (%)	SG (%)	$V/V^o \times 100$ (%)	$V_{el}/V^o \times 100$ (%)	$\frac{V_{proto}}{V^o} \times 100$ (%)
0				100	0	100
5,2	-27,90	-28,34	2,78	75,87	54,82	21,05
10,2	-35,43	-36,51	4,76	63,80	47,13	16,67
15,0	-39,49	-42,05	5,32	57,32	34,77	22,55
20,1	-41,71	-46,10	7,36	53,89	35,53	18,36
26,9	-42,43	-50,45	11,05	52,48	38,84	13,64
34,8	-42,36	-53,70	14,87	52,11	39,03	13,08
42,7	-44,38	-58,28	17,60	49,46	36,32	13,14
49,7	-48,40	-63,25	19,11	42,61	32,88	9,73

2.3.2. ESTIMATIVA DOS VOLUMES DAS FASES COM BASE NO EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO

Com os dados de composição inicial da batata e, conhecidas as curvas de sorção dos diferentes componentes, pode-se calcular o conteúdo de água e o volume de cada fase, considerando-se o equilíbrio termodinâmico entre as fases e a composição de cada uma delas. Para tanto, basta igualar os potenciais químicos das fases.

Este método possibilita estimar o volume médio dos vacúolos, o que não é possível através dos dados experimentais coletados (item 2.3.1. deste capítulo)

O potencial químico de água numa célula envolve tanto o potencial osmótico quanto o potencial de pressão e o potencial mátrico (equação 2.1). Ao tomarmos dados de sorção de batata, sem tratamento prévio, isto é, *in natura*, o potencial de água do tubérculo estaria embutindo os três termos da equação. Entretanto, quando as curvas de sorção são construídas segundo o método estático que condiciona a amostra num ambiente de umidade relativa até entrar em equilíbrio com o mesmo, dificilmente o tubérculo manterá as propriedades de tecido vivo e sua pressão de turgor. Isso porque os tempos são longos e, portanto, a estrutura celular dificilmente resistiria. Porém, se as curvas são construídas em tempos curtos, como realizado por CRAPISTE (1985), que secou amostras a 40°C, a diferentes níveis de umidade, e mediu o potencial de equilíbrio da água em higrômetro elétrico a diferentes temperaturas, então a pressão de turgor deverá estar presente, evidentemente a altas umidades. Por outro lado, como a célula plasmolisa a baixas concentrações (a 10% as imagens já demonstram claramente a plasmólise - FIGURA 2.3.c), significa que o potencial de pressão poderia estar afetando apenas a determinação a 5%. Portanto, o termo de pressão será desprezado nos cálculos.

Os dados de composição média da batata, determinados neste trabalho, encontram-se na TABELA 2.4.

TABELA 2.4: *Composição percentual da batata variedade Bintje*

COMPONENTE	TEOR (kg/100 kg de massa seca)
AMIDO	77,12
PROTEÍNA	10,5
FIBRAS	3,52
SACAROSE	0,79
AÇÚCARES REDUTORES	0,26
CINZAS	2,83
OUTROS	4,98

É fácil observar que a composição da célula de batata tem como elementos predominantes dos sólidos totais, o amido e a proteína. Esses elementos estão presentes no citoplasma, formando uma solução coloidal, sendo que a concentração de sólidos solúveis nesta fase é muito baixa. Pode-se pensar no amido como uma fase, cuja matriz retém uma quantidade de água, e a proteína como outra fase, retendo também alguma água. Tanto uma como outra estariam no mesmo potencial químico de água da solução osmótica, já que não há penetração de sacarose no protoplasto.

Quando a equação (2.1) é aplicada ao citoplasma, o potencial mátrico prevalece, em detrimento do potencial osmótico, em função das numerosas interfaces e das propriedades coloidais. A forma de obter informações a respeito de tais potenciais se dá através de curvas de equilíbrio determinadas experimentalmente para estes materiais.

Para o amido, a curva de sorção dada por CRAPISTE & ROTSTEIN (1982), que ajustaram os dados experimentais de NARA (1979) para amido em equilíbrio com ar úmido, a 25°C, é:

$$\left(\mu_w - \mu_w^o\right)_{am} = RT \ln(1 - \exp(-53,4759 X_{am}^{2,3015})) \quad (2.17)$$

onde X_{am} = massa de água por massa seca de amido.

Para a proteína, ajustaram-se os dados de BULL (1944) na faixa mais alta de a_w (0,6 a 0,95), segundo correlação proposta por CRAPISTE & ROTSTEIN (1982), o que resultou em

$$\left(\mu_w - \mu_w^o\right)_{pr} = RT(-6,5932 \cdot 10^{-3} X_{pr}^{-2,10189}) \quad (2.18)$$

onde X_{pr} = massa de água por massa seca de proteína, sendo que o coeficiente de correlação para o ajuste resultou em $R^2 = 0,999859$.

Supôs-se que a parede celular é constituída basicamente por celulose, sendo seu teor igual ao teor de fibras determinado experimentalmente. Para o equilíbrio sorcional entre celulose e água, PAPADAKIS *et al.* (1993) ajustaram seus dados razoavelmente bem segundo a correlação de HENDERSON (1952):

$$X_{cel} = 2,48 \left[\frac{1}{T} \ln \left[\frac{1}{1 - a_w} \right] \right]^{0,573} \quad (2.19)$$

onde X_{cel} é o teor de água retido pela massa seca de celulose pura, a_w é a umidade relativa do ambiente, ou a atividade de água do mesmo, para pressões moderadas, e T é a temperatura absoluta (K).

Portanto, o potencial de água da celulose pode ser explicitado segundo

$$\left(\mu_w - \mu_w^o\right)_{cel} = RT \ln a_w \quad (2.20)$$

Por outro lado, como a sacarose não é capaz de penetrar no protoplasto, pode-se pensar que o mesmo mantém as características sorcionais da batata sem tratamento, em equilíbrio com a solução osmótica. Assim, a curva de sorção da batata sem tratamento representa a retenção de água por parte do protoplasto e da parede celular, desconsiderando a água retida pela solução no espaço livre. Para a retenção de água por batatas, CRAPISTE (1985) determinou isotermas de desorção para a variedade Huinkul a 20, 40 e 60°C, sem tratamentos prévios. Eles ajustaram seus

dados a diversos modelos da literatura e o melhor ajuste foi obtido pela correlação de HALSEY (1948), para umidades relativas elevadas:

$$a_w = \exp \left[\frac{-B}{RT} \frac{1}{(\lambda)^C} \right] \quad (2.21)$$

onde λ é o teor de água retido pela massa seca de batata, R a constante universal dos gases, T a temperatura absoluta (K), e B e C são constantes.

A TABELA 2.5 mostra os valores de B e C reportados por CRAPISTE (1985) nas diferentes temperaturas (20, 40 e 60°C). Para a obtenção de constantes mais adequadas a 27°C, ajustaram-se os dados de B e C a uma função $f(T)$ do tipo

$$f(T) = a \exp(-bT) + c \quad (2.22)$$

onde a , b e c são constantes.

O resultado a 27°C encontra-se na última coluna da TABELA 2.5.

TABELA 2.5: Constantes B e C da correlação de HALSEY (1948), reportadas por CRAPISTE (1985) para 20, 40 e 60°C, e calculadas segundo a equação (2.22), a 27°C.

CONSTANTES	20°C	40°C	60°C	27°C (segundo a equação 2.22)
C	1,648	1,586	1,552	1,6265
B/R	6,718	4,725	3,053	5,9803

Como o potencial químico de água do protoplasto e da parede celular da batata estão em equilíbrio com o potencial químico de água da solução osmótica, a equação (2.1), que representa o potencial químico do sistema, pode ser igualada à equação (2.2). Porém, como a equação (2.1) pode ser representada pelas equações (2.17), (2.18) e (2.20), o resultado será:

$$RT \ln a_{wSO} = (\mu_w - \mu_w^o)_{am} = (\mu_w - \mu_w^o)_{pr} = (\mu_w - \mu_w^o)_{cel} \quad (2.23)$$

II-Análise do Comportamento de Tecidos Vegetais...

sendo que os potenciais químicos da água nas diferentes fases do tecido, isto é, amido, proteína ou materiais celulósicos da parede celular, são iguais ao potencial químico da água na solução osmótica.

A partir da atividade de água para cada concentração da solução osmótica, pode-se determinar a água retida pela massa de batata seca (X), com o uso da equação (2.21). Obtem-se portanto a quantidade de água retida pelo protoplasto mais parede celular. A atividade de água da solução osmótica foi determinada segundo a equação de NORRISH (1966):

$$a_{w,so} = x_w \exp(-K x_s^2) \quad (2.24)$$

onde x_w é a fração molar da água,

$$x_w = \frac{\frac{(100 - SO)}{PM_w}}{\frac{(100 - SO)}{PM_w} + \frac{SO}{PM_s}} \quad (2.25)$$

e x_s é a fração molar de sacarose

$$x_s = \frac{\frac{SO}{PM_s}}{\frac{(100 - SO)}{PM_w} + \frac{SO}{PM_s}} \quad (2.26)$$

com

$$x_w + x_s = 1 \quad (2.27)$$

A constante utilizada na equação (2.24), ($K=6,47$), foi determinada por CHIRIFE *et al.* (1980), que ajustaram dados coletados por TENG & LENZI (1974), a 25°C. Os valores de $a_{w,so}$ em função da concentração da solução osmótica (SO) são calculados segundo a equação (2.24), e encontram-se na TABELA 2.6. Esses valores, na forma de potencial químico (equação 2.2) ou na forma de atividade de água (a_w), são aplicados às equações (2.17)-(2.21) para a determinação dos conteúdos de água sobre a base de massa seca inicial de batata, X_{am} , X_{pr} , X_{cel} e X .

Nas condições iniciais, isto é, sem tratamento, tem-se χ^0 , que é determinado através do teor de água inicial da batata sobre seu teor de sólidos totais inicial:

$$\chi^0 = \frac{1 - ST^0}{ST^0} \quad (2.28)$$

A retenção de massa de água pelo vacúolo, por massa seca inicial de batata pode ser dada segundo:

$$\chi_v = \chi - \chi_{am} - \chi_{pr} - \chi_{cel} \quad (2.29)$$

sendo que

$$\chi_{am} = X_{am} \cdot w_{am}^0 \quad (2.30)$$

$$\chi_{pr} = X_{pr} \cdot w_{pr}^0 \quad (2.31)$$

$$\chi_{cel} = X_{cel} \cdot w_{cel}^0 \quad (2.32)$$

onde w_{am}^0 é o teor de amido inicial da batata, em base seca, w_{pr}^0 é o teor de proteína inicial, em base seca, e w_{cel}^0 o teor inicial de materiais celulósicos, em base seca, todos considerados constantes (dados na **TABELA 2.4**).

Na **TABELA 2.6**, apresenta-se a atividade de água da batata sem tratamento e da solução osmótica, a quantidade de água sobre a massa seca inicial da batata, que é retida pelo protoplasto mais parede celular (χ), pelo amido (χ_{am}), pela proteína (χ_{pr}), pelos materiais celulósicos (χ_{cel}) e pelo vacúolo (χ_v).

II-Análise do Comportamento de Tecidos Vegetais...

TABELA 2.6: Atividade de água (a_w), fração de água retida pelo protoplasto mais parede celular (χ), pelo amido (χ_{am}), pela proteína (χ_{pr}), pelos materiais celulósicos (χ_{cel}) e pelo vacúolo (χ_v), por massa seca inicial de batata, em função da concentração osmótica (SO).

SO %, p/p	a_w	χ	χ_{am}	χ_{pr}	χ_{cel}	χ_v
0	0,9987 ^(a)	5,5239 ^(b)	0,3111	0,2242	0,0098	4,9788
5,2	0,9971 ^(c)	3,2403	0,2944	0,1541	0,0091	2,7827
10,2	0,9938 ^(c)	2,0526	0,2775	0,1082	0,0084	1,6584
15,0	0,9902 ^(c)	1,5459	0,2663	0,0869	0,0080	1,1846
20,1	0,9858 ^(c)	1,2275	0,2568	0,0727	0,0076	0,8904
26,9	0,9787 ^(c)	0,9547	0,2458	0,05986	0,0072	0,6418
34,8	0,9680 ^(c)	0,7402	0,2342	0,0492	0,0068	0,4501
42,7	0,9533 ^(c)	0,5837	0,2226	0,0409	0,0063	0,3139
49,7	0,9356 ^(c)	0,4764	0,2121	0,0350	0,0059	0,2234

(a) Esse valor corresponde à atividade de água da batata sem tratamento, calculada a partir de χ^0

(b) χ^0

(c) a_{wSO}

Para se calcular o volume do citoplasma e do vacúolo, separadamente, pode-se determinar o primeiro em função de seus principais componentes, água, amido e proteína.

O volume do protoplasto e da parede celular, ($V_{proto+pc}$), pode ser determinado como a soma do volume ocupado pela água mais o volume ocupado pelo sólido seco que compõe a batata:

$$\frac{V_{proto+pc}}{m^s} = \frac{\chi}{\rho_w} + \frac{1}{\rho_{bat}^s} \quad (2.33)$$

onde ρ_w é a densidade da água pura a 27°C, ρ_{bat}^s é a densidade da batata seca, e m^s representa a massa de sólidos totais iniciais da batata, que engloba protoplasto e parede celular, e que são considerados constantes ao longo do processo:

$$\frac{m^s}{V^0} = ST^0 \cdot \rho^0 \quad (2.34)$$

O volume do citoplasma e da parede celular são calculados segundo:

$$\frac{V_{cito}}{m^s} = \left[\frac{X_{am} \cdot w_{am}^o}{\rho_w} + \frac{w_{am}^o}{\rho_{am}^s} \right] + \left[\frac{X_{pr} \cdot w_{pr}^o}{\rho_w} + \frac{w_{pr}^o}{\rho_{pr}^s} \right] \quad (2.35)$$

$$\frac{V_{pc}}{m^s} = \left[\frac{X_{cel} \cdot w_{cel}^s}{\rho_w} + \frac{w_{cel}^s}{\rho_{cel_s}} \right] \quad (2.36)$$

onde ρ_{am}^s é a densidade do amido puro, a qual varia com o conteúdo de umidade (NARA, 1979), e ρ_{pr}^s é a densidade da proteína pura (KUNZ & KAUZMAN, 1974).

Por diferença, entre a equação (2.33) e as equações (2.35) e (2.36) pode-se calcular o volume do vacúolo (V_v):

$$\frac{V_v}{m^s} = \frac{V_{proto+pc}}{m^s} - \frac{V_{cito}}{m^s} - \frac{V_{pc}}{m^s} \quad (2.37)$$

Evidentemente, deduzindo-se ($V_{proto+pc}/m^s$) do volume total da célula na base de massa seca inicial de batata, (V/m^s), este último calculado a partir de dados experimentais segundo as equações (2.10) e (2.34), obter-se-á o volume do espaço livre na mesma base, (V_{el}/m^s), isto é:

$$\frac{V_{el}}{m^s} = \frac{V}{m^s} - \frac{V_{proto+pc}}{m^s} \quad (2.38)$$

Os resultados das equações (2.35)-(2.38), multiplicados pela equação (2.34), encontram-se na TABELA 2.7, que apresenta os percentuais de volume de protoplasto mais parede celular, de citoplasma, de parede celular, de vacúolo e de espaço livre sobre o volume inicial da batata.

II-Análise do Comportamento de Tecidos Vegetais...

TABELA 2.7: Percentual de volume de protoplasto mais parede celular $(V_{proto+pc}/V^o)$, citoplasma (V_{cito}/V^o) , parede celular (V_{pc}/V^o) , vacúolo (V_v/V^o) e espaço livre (V_{el}/V^o) , sobre o volume inicial da batata, calculado com base no equilíbrio termodinâmico.

SO %, p/p	$(V_{proto+pc}/V^o)$ x100 (%)	(V_{cito}/V^o) x 100 (%)	(V_{pc}/V^o) x100 (%)	(V_v/V^o) x100 (%)	(V_{el}/V^o) x100 (%)
0	100	18,61	0,52	80,54	0
5,2	62,87	17,17	0,51	45,19	8,90
10,2	43,73	16,13	0,50	27,11	19,48
15,0	35,57	15,58	0,49	19,49	22,54
20,1	30,44	15,18	0,49	14,77	24,51
26,9	26,04	14,77	0,48	10,79	26,81
34,8	22,58	14,39	0,47	7,72	28,72
42,7	20,06	14,05	0,47	5,55	28,34
49,7	18,33	13,76	0,46	4,11	24,80

Comparando-se a **TABELA 2.7**, que se baseia no equilíbrio termodinâmico, com a **TABELA 2.3**, que reporta resultados com base em dados experimentais, nota-se grande incompatibilidade entre os volumes de protoplasto e de espaço livre. Isso poderá ser observado mais adiante, na **FIGURA 2.6**, que compara os protoplastos, e na **FIGURA 2.7**, que compara os espaços livres.

2.3.3. ESTIMATIVA DOS VOLUMES DAS FASES SEGUNDO IMAGENS MICROSCÓPICAS DO TECIDO

As imagens analisadas em microscopia óptica possibilitaram a medida dos volumes de vacúolos, de protoplastos e de espaços livres de células em equilíbrio com soluções aquosas de sacarose. Utilizando-se corante vital vermelho neutro, obtiveram-se imagens em diversas concentrações osmóticas.

A **figura (a)** da **PRANCHA 2.1** representa o controle, isto é, células coradas que não sofreram tratamento osmótico. Estas células apresentam grânulos de amido (**A**) em toda sua extensão, porque os vacúolos mantêm o material citoplasmático na periferia das mesmas. Observam-se também inclusões de pequeno diâmetro (**I**), lipídicas e proteicas, que foram impregnadas pelo corante, além de paredes celulósicas (**C**) que delimitam as células. Em alguns grânulos maiores de amido (por exemplo, **figura (b)** da **PRANCHA 2.1** é possível observar os anéis concêntricos em torno do *hilum* devido às camadas cristalinas e amorfas alternadas correspondentes aos anéis de crescimento. As **figuras (b)** e **(c)** desta mesma prancha foram obtidas de cortes em solução com 10% de sacarose, enquanto a **figura (d)** corresponde a uma solução com concentração de 20%.

O fenômeno da plasmólise ($\uparrow\downarrow$) está demonstrado nas **figuras (b)**, **(c)** e **(d)** da **PRANCHA 1**, ou seja, a separação do plasmalema da parede celular, com a formação de um espaço translúcido entre parede e protoplasto, preenchido por solução aquosa de sacarose.

A **figura (b)** apresenta uma área vermelha na parte inferior da célula, a qual corresponde ao vacúolo celular (**V**). A **figura (d)** apresenta imagem semelhante, porém o vacúolo é menor em relação à área da célula, devido à maior concentração da solução de imersão do corte de batata, causando aumento de espaço livre e retração do vacúolo por perda de água. A **figura (c)** apresenta o protoplasto também afastado da parede celulósica pela entrada da solução osmótica; é provável que os grânulos de amido (**A**) estejam encobrindo o vacúolo destas duas células.

A **PRANCHA 2** apresenta imagens também obtidas com vermelho neutro, de células imersas em soluções com concentrações de 20, 40 e 50% de sacarose. Esta prancha demonstra contrastes mais acentuados das **figuras (b)**, **(c)** e **(d)** em relação à **figura (a)**. A área de plasmólise

II-Análise do comportamento de tecidos vegetais...

(↑↓) é bem evidenciada e não depende da presença do contraste do corante vital. Entretanto a dissolução do mesmo no vacúolo e a impregnação dos demais elementos estruturais do citosol auxiliam a delimitação dos vacúolos (**figuras (b) e (d)**).

Foi utilizada a microscopia de fluorescência com a finalidade de confirmar os espaços de plasmólise. Sob esta técnica a "acridine orange" impregnou fortemente os elementos citosólicos e obscureceu os vacúolos, que foram esclarecidos nas **PRANCHAS 1 e 2** pelo vermelho neutro. Na **PRANCHA 3**, a **figura (a)** representa o controle. Nas **figuras (b), (c) e (d)** o corante acumulou-se sobre os elementos do citosol e os espaços de plasmólise (verdes) estão límpidos, demonstrando que nestas áreas não está mais presente o conteúdo do citosol.

A retração foi medida por comparação de áreas, entre protoplasto e célula total, e entre vacúolo e célula total. Sob a hipótese de que as formas da célula, do protoplasto e do vacúolo são semelhantes, as áreas foram transformadas em volume segundo:

$$\frac{V_{proto}}{V} = \left(\frac{A_{proto}}{A} \right)^{3/2} \quad (2.39)$$

e

$$\frac{V_v}{V} = \left(\frac{A_v}{A} \right)^{3/2} \quad (2.40)$$

onde A representa a área total medida da célula numa determinada concentração osmótica, A_{proto} a área do protoplasto, A_v a área de vacúolo, V representa o volume total de tecido de batata a uma determinada concentração osmótica, V_{proto} o volume ocupado apenas pelos protoplastos, e V_v o volume ocupado pelos vacúolos.

A diferença entre V e V_{proto} representa o volume de espaço livre mais parede celular, que designaremos por V_K , e portanto:

$$\frac{V_K}{V} = 1 - \frac{V_{proto}}{V} \quad (2.41)$$

II-Análise do comportamento de tecidos vegetais...

As relações entre os volumes, determinadas segundo as equações (2.39), (2.40) e (2.41), foram multiplicadas pelo correspondente V/V^o (equação 2.10), com o objetivo de compará-las com aquelas determinadas segundo o modelo de repartição.

A razão entre as áreas medidas experimentalmente, de protoplasto sobre a área total da célula (A_{proto}/A), e de vacúolo sobre a área total (A_v/A), estão apresentadas na **TABELA 2.8**, nas diversas concentrações de solução osmótica (SO). Com esses valores, baseados nas áreas, são calculados os volumes das fases. Para tanto, aplicam-se as equações (2.39) a (2.41), juntamente com a equação (2.10), o que resulta no volume de protoplasto sobre o volume inicial celular (V_{proto}/V^o), no volume de vacúolo sobre o mesmo volume inicial (V_v/V^o), assim como no de parede-espaço livre (V_k/V^o). A **TABELA 2.8** ainda inclui o volume de vacúolo sobre o volume total celular, (equação 2.40), e o volume de parede-espaço livre sobre a mesma base (equação 2.41). Estas razões representam as frações volumétricas das fases em equilíbrio com as diversas concentrações da solução osmótica.

A relação entre as áreas medidas, e seus correspondentes coeficientes de variância, assim como a relação entre os volumes calculados, apresentam-se na **TABELA 2.8**.

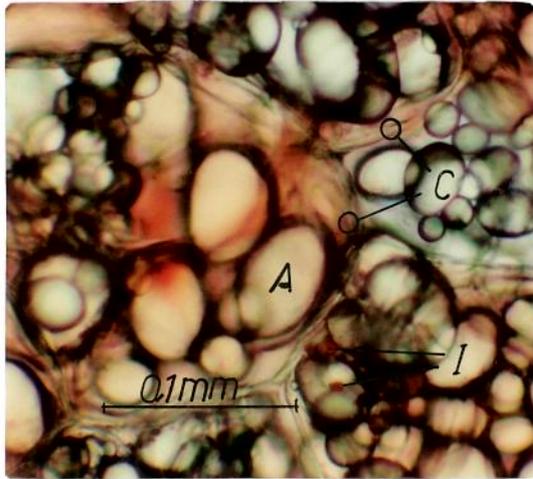
II-Análise do comportamento de tecidos vegetais...

TABELA 2.8: Áreas medidas e volumes calculados, a partir de imagens microscópicas de protoplastos e vacúolos, tomadas nas diversas concentrações de solução osmótica. Área de protoplasto sobre área total da célula (A_{proto}/A) e área de vacúolo sobre a mesma base (A_v/A); volume de protoplasto (V_{proto}/V^o), de vacúolo (V_v/V^o) e de espaço-parede (V_k/V^o) sobre o volume inicial celular; volume de vacúolo (V_v/V) e de espaço-parede (V_k/V) sobre o volume total celular.

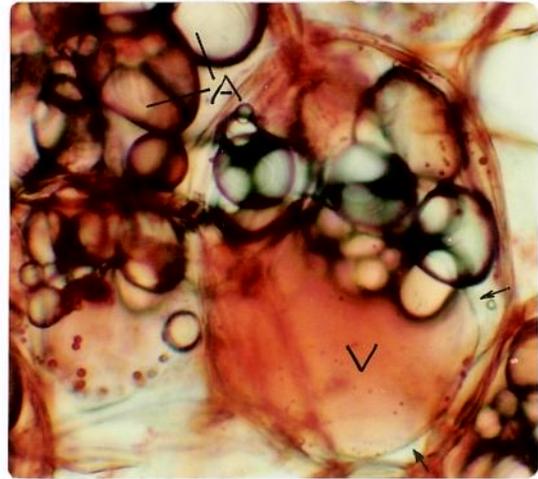
SO %, p/p	(A_{proto}/A) x100 (%)	CV* (%)	(A_v/A) x100 (%)	CV* (%)	(V_{proto}/V^o) x100 (%)	(V_v/V^o) x100 (%)	(V_k/V^o) x100 (%)	(V_v/V) x100 (%)	(V_k/V) x100 (%)
10	70,75	10,85	49,17	17,84	37,99	22,13	26,16	34,78	40,31
20	66,18	14,83	33,02	24,00	29,86	10,65	24,07	19,31	45,87
30	59,54	2,40	22,65	32,45	24,07	5,79	28,29	11,05	59,38
40	52,35	10,12	16,00	12,93	18,93	3,21	31,92	6,44	62,02
50	47,89	13,11	13,97	18,11	14,31	2,27	27,89	5,28	66,07

* CV é o coeficiente de variância dado pela razão entre o desvio padrão e a média dos dados. Na determinação do desvio padrão considerou-se a perda de um grau de liberdade, computando-se portanto (N-1) amostras, onde N é o número de amostras.

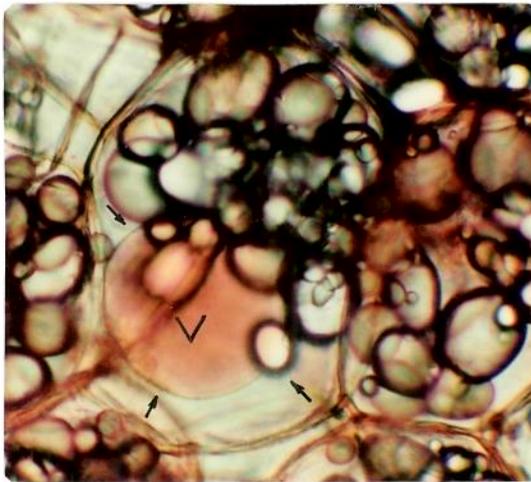
Analisando-se a **TABELA 2.8**, observam-se coeficientes de variância altos para as medidas de imagens, especialmente no caso dos vacúolos. Porém, quando os volumes calculados a partir dos resultados médios dessas medidas, que estão apresentados nesta mesma tabela, são comparados com os volumes calculados com base nas relações termodinâmicas (**TABELA 2.7**), os mesmos se mostram razoavelmente semelhantes. Isto pode ser melhor observado através das **FIGURAS 2.6, 2.7 e 2.8**. A **FIGURA 2.6** compara os volumes de protoplasto calculados a partir dos dados experimentais, com aqueles calculados com base no equilíbrio termodinâmico da água, e medidos através das imagens. A **FIGURA 2.7** compara os espaços livres da mesma maneira, isto é, através dos cálculos com os dados experimentais, das relações termodinâmicas e das imagens. A **FIGURA 2.8** compara os volumes dos vacúolos calculados segundo o equilíbrio termodinâmico da água com as imagens microscópicas.



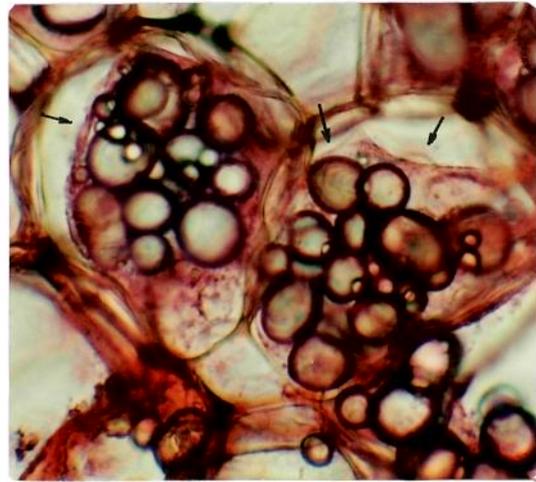
(a): Controle



(b): SO=10%

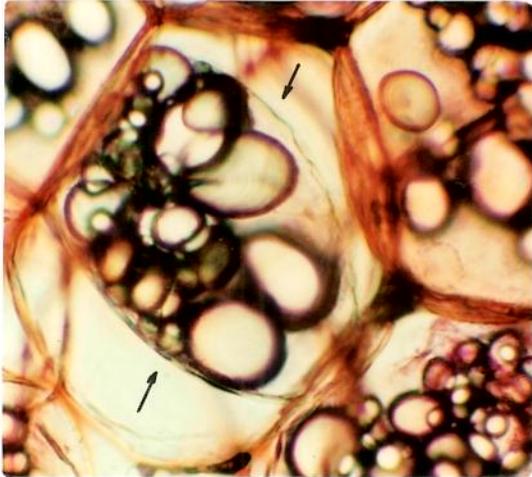


(d): SO=20%

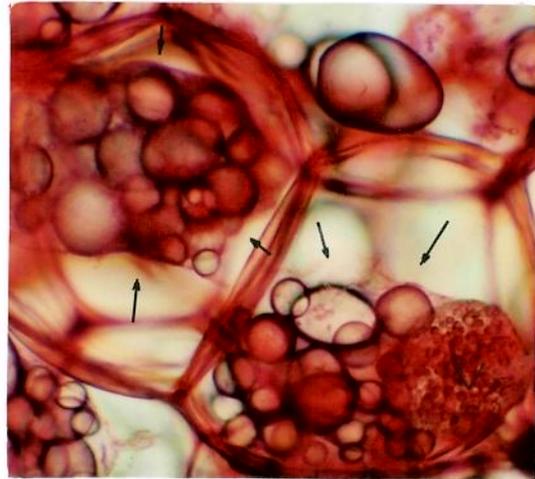


(c): SO=10%

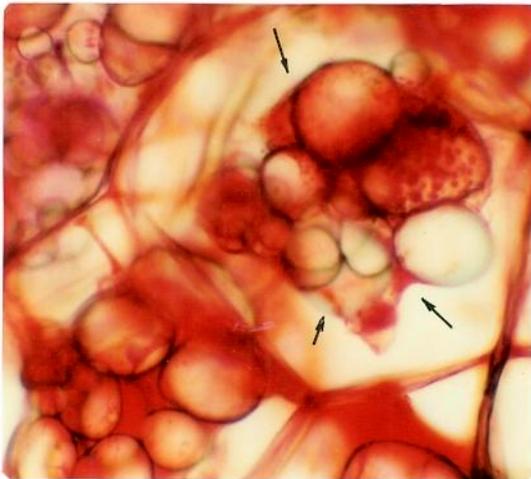
PRANCHA 1: Lâminas de tecido de batata com citosol colorido por vermelho neutro durante 10 minutos, e posteriormente imersas em solução de 10 e 20% de sacarose durante 60 minutos. A figura (a) representa o controle, onde A é amido, I, inclusões lipídicas e proteicas, e C, parede celulósica. As figuras (b), (c) e (d) demonstram a ocorrência da plasmólise ($\uparrow \downarrow$) e visualização do vacúolo(V) devido à dissolução de vermelho neutro no seu interior.



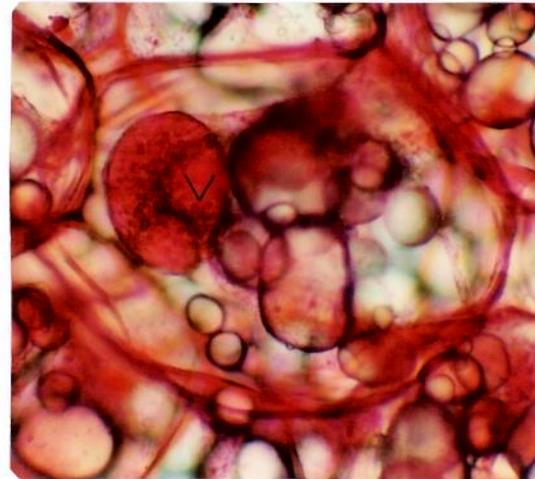
(a): SO=20%



(b): SO=40%

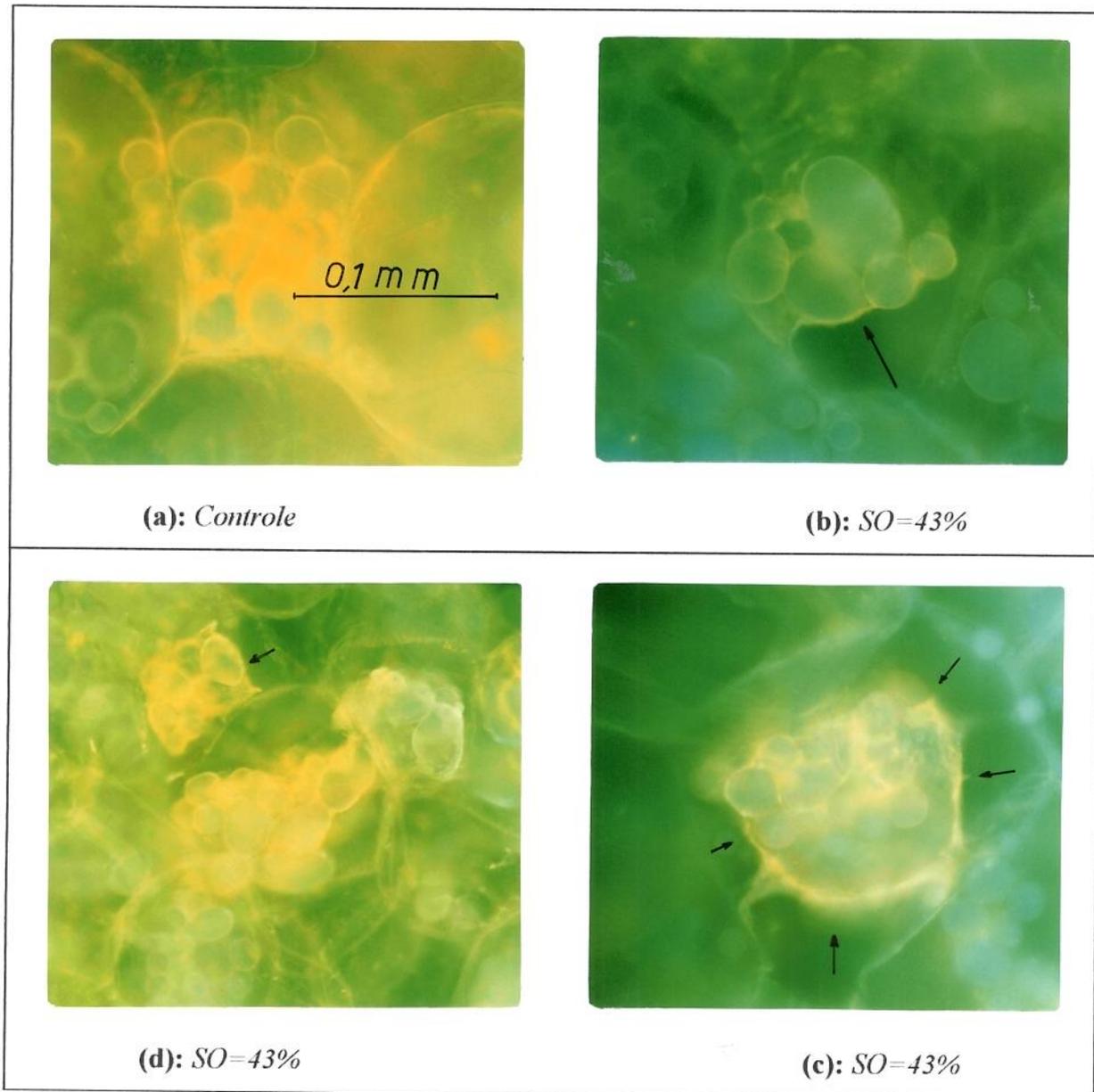


(d): SO=50%



(c): SO=50%

PRANCHA 2: Lâminas de tecido de batata com citosol colorido por vermelho neutro durante 10 minutos (a), e 20 minutos (b), (c) e (d); os espaços de plasmólise ($\uparrow\downarrow$) estão bem delimitados na figura (a), e também podem ser vistos nas figuras (b) e (c); inclusões de pequeno diâmetro lipídicas e proteicas encobrem o vacúolo nas figuras (b) e (c). Na figura (c) o vacúolo está aparente ($\uparrow\downarrow$) após ter absorvido vermelho neutro.



PRANCHA 3: Lâminas de tecido de batata com citosol colorido por “acridine orange” durante 20 minutos, e posteriormente imersas em solução de 43% de sacarose durante 60 minutos. A figura (a) representa o controle. Os espaços de plasmólise ($\uparrow\downarrow$) estão bem evidenciados nas figuras (b) e (c), enquanto que as figuras (c) e (d) mostram grande impregnação de “acridine orange” nos elementos do citosol.

2.3.4. SOBRE A DISCORDÂNCIA ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E O MODELO COM BASE NO EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO - HIPÓTESE DA DEGRADAÇÃO DAS MEMBRANAS

Observando-se a **FIGURA 2.6**, nota-se que há razoável concordância entre os volumes de protoplastos calculados com base no equilíbrio termodinâmico da água e medidos através das imagens microscópicas, todos apresentados como fração do volume inicial celular (V^0). Por outro lado, os volumes preditos experimentalmente mostram-se bastante discrepantes dos demais, especialmente aqueles correspondentes às concentrações osmóticas de 5 e 10%. Como referência, apresenta-se no gráfico a variação do volume total da célula, calculado na mesma base que os demais, isto é, sobre o volume inicial celular. Comparando-se o volume de protoplastos predito experimentalmente com o volume celular total, observa-se que o volume dos primeiros, até nas concentrações mais baixas de solução osmótica, é muito reduzido relativamente ao volume total.

A **FIGURA 2.7**, que apresenta o volume de espaços livres é equivalente à anterior, tendo em vista que o mesmo resulta da diferença entre volume total e volume de protoplastos. Portanto, as mesmas observações quanto à concordância entre as imagens e os cálculos com base na termodinâmica, assim como as discrepâncias dos volumes preditos experimentalmente com os demais, são válidas para esta figura.

A **FIGURA 2.8** compara apenas o volume de vacúolos calculados com base no equilíbrio com o volume medido através das imagens, já que os dados experimentais não permitem a predição do volume desta fase. Existe uma razoável concordância entre os resultados, sendo que as imagens apresentam volumes ligeiramente inferiores. Pela figura observa-se a grande redução de volume que sofrem os vacúolos em relação ao volume total da célula.

Ao se observar com atenção a **TABELA 2.3**, se a água perdida (AP) for somada aos sólidos ganhos (SG), e comparada à variação de massa ($\Delta M/M^0$), notar-se-á que a diferença entre os dois valores corresponde a aproximadamente 10% do menor valor, que é a soma ($AP+SG$) para todos os casos. Evidentemente, esse percentual representa a soma de todos os erros experimentais, inclusive aqueles envolvidos com o encolhimento, que são elevados ao cubo, já que a medida foi realizada em uma dimensão. Porém, a discrepância dos volumes de protoplasto e dos

II-Análise do Comportamento de Tecidos Vegetais...

volumes de espaço livre calculados segundo os dados experimentais e o modelo de repartição (FIGURAS 2.6 e 2.7), supera de longe o erro de 10% observado na coleta de dados.

A discrepância observada demonstra claramente uma tendência, que poderia ser interpretada como excessiva presença de sacarose no sólido, que não se justificaria em função do volume livre determinado microscopicamente. As possibilidades são de que poderia ter se formado alguma sacarose no interior do mesmo, por exemplo a partir do amido presente no citoplasma (segundo LISINSKA & LESZCZYNSKY, 1989, sob condições específicas, glucose, frutose e sacarose, açúcares encontrados na batata, permanecem num equilíbrio dinâmico com o amido), ou então que poderia ter havido degradação das membranas celulares, com consequente entrada de sacarose em outros compartimentos.

Na primeira hipótese, teria havido conversão de amido em sacarose durante o período de equilíbrio, devido à ação enzimática, e isto aconteceria no citoplasma. Essa sacarose, portanto, ficaria retida nessa fase, já que se supõe que haja pouquíssima permeabilidade da membrana com respeito à mesma. O estabelecimento do tempo de equilíbrio passaria então a depender de reações internas. Observaram-se que após 24 horas os teores de açúcar mostraram-se ligeiramente diferentes em comparação com 48 horas, nas concentrações de 5%, 10% e 15%. No entanto, houve semelhança entre teores medidos após 48 e 60 horas, o que talvez demonstre estabilidade ou reações bastante lentas. Além de se colocar em dúvida a hidrólise enzimática, que não seria esperada nessas condições, mesmo que ocorresse alguma isso não seria suficiente para justificar os desvios tão elevados.

Deve-se destacar que após a amostra ser retirada da solução osmótica, adicionava-se etanol aquecido sobre a mesma, com o objetivo de estancar posteriores reações enzimáticas, garantindo que nenhuma conversão de amido pudesse ocorrer durante as determinações analíticas.

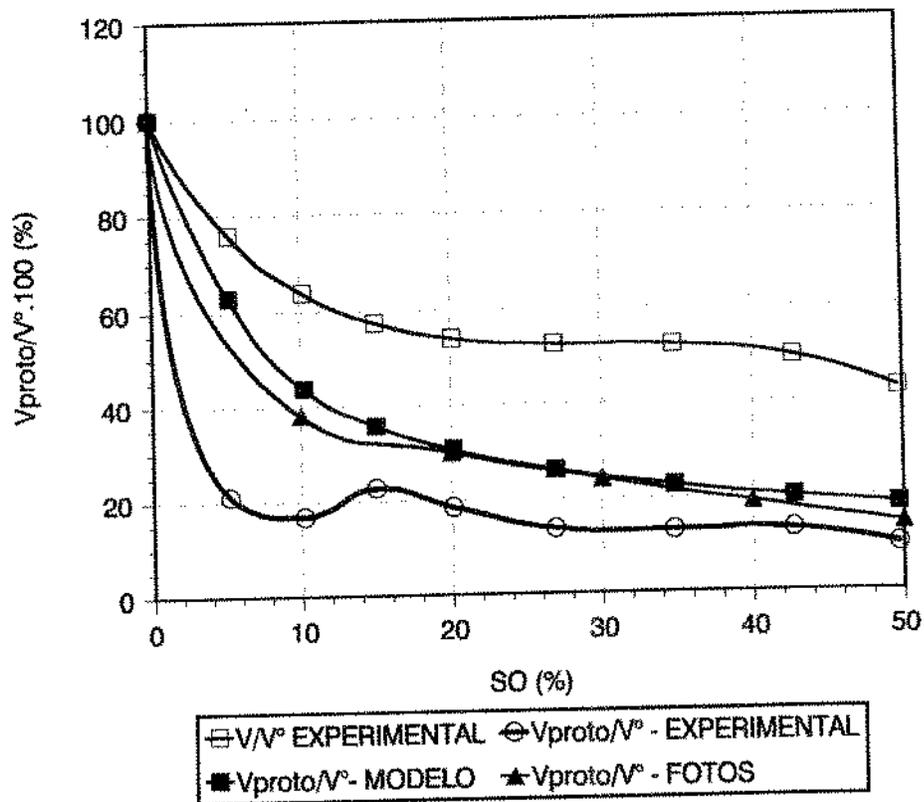


FIGURA 2.6: Comparação entre o volume do protoplasto predito experimentalmente, calculado com base no equilíbrio termodinâmico da água e medido através das imagens microscópicas.

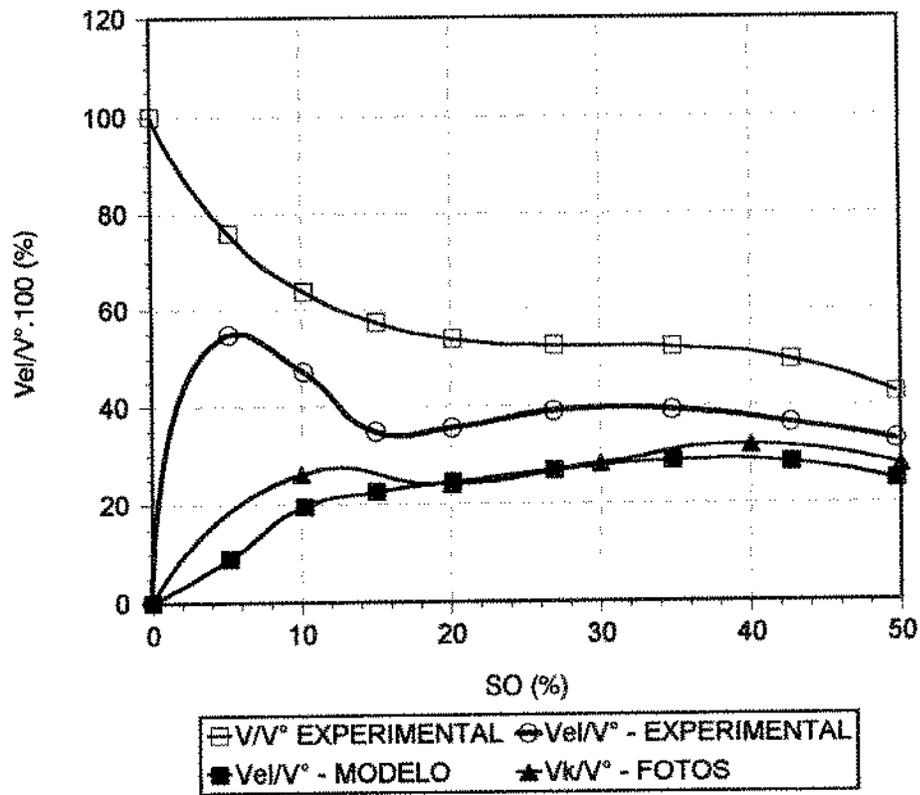


FIGURA 2.7: Comparação entre o volume do espaço livre predito experimentalmente, calculado com base no equilíbrio termodinâmico da água e medido (espaço livre mais parede celular) através das imagens microscópicas.

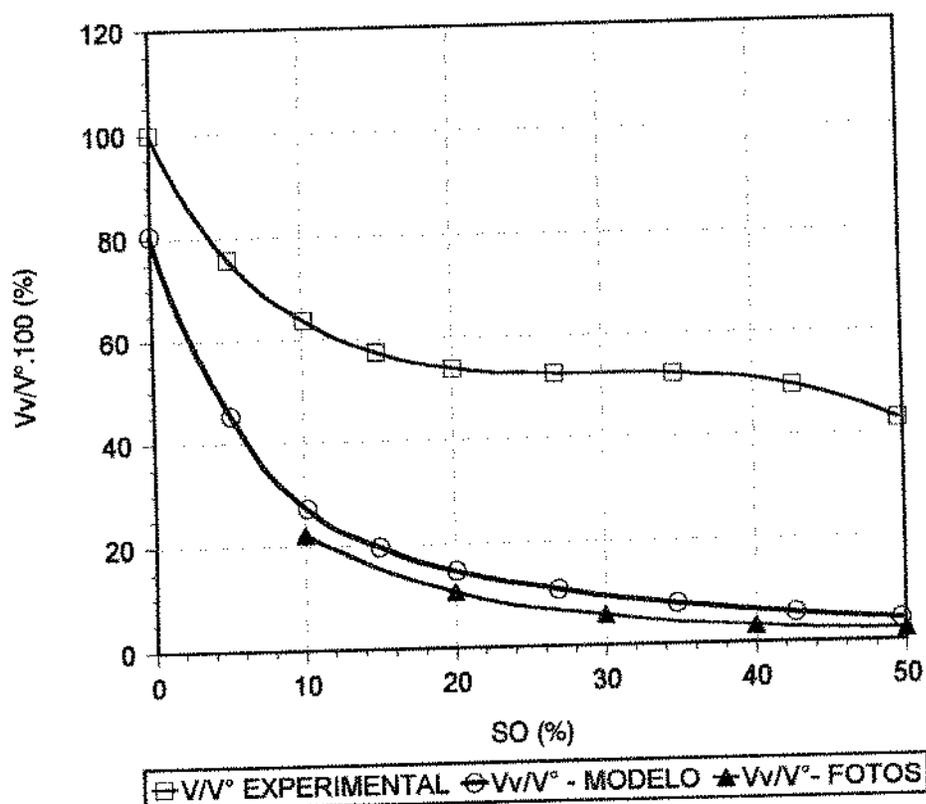


FIGURA 2.8: Comparação entre o volume do vaciolo calculado com base no equilíbrio termodinâmico da água e medido através das imagens microscópicas.

Na segunda hipótese, acredita-se que teria ocorrido degradação das membranas celulares, tornando-se estas permeáveis à sacarose. Consequentemente este soluto espalhar-se-ia por todo o interior da célula. Também não se descarta uma possível atuação do agente preservante sorbato de potássio. O uso do mesmo pareceu inevitável, pois em poucas horas a aparência da solução osmótica em baixas concentrações, assim como o odor, demonstraram a ocorrência de reações deteriorativas. Por outro lado, o mecanismo de ação do sorbato ainda não está devidamente

esclarecido, existindo a possibilidade de atuar sobre a permeabilidade das membranas (DERGAL, 1981).

Neste caso, no equilíbrio ter-se-ia no interior da célula essencialmente amido, proteína e uma solução de sacarose. Outros solutos que existissem no vacúolo abandonariam a célula, pois o mesmo já não existiria mais.

Poder-se-ia calcular o volume total da célula como uma solução homogênea de sacarose, amido e proteína. Supondo-se que os volumes são aditivos, o volume da célula passaria a:

$$\frac{V}{m^s} = \left(\frac{1-ST}{ST^o \rho_w} \right) \left(1 + \frac{\Delta M}{M^o} \right) + \frac{w_{am}^o}{\rho_{am}^s} + \frac{w_{prot}^o}{\rho_{pr}^s} + \left(\frac{S}{ST^o \rho_{sac}^s} \right) \left(1 + \frac{\Delta M}{M^o} \right) \quad (2.42)$$

onde o primeiro termo da direita representa o volume de água, o segundo o volume de amido, o terceiro o volume de proteína e o quarto o volume de sacarose, sendo ρ_{sac}^s a densidade da sacarose pura.

Multiplicando-se a equação (2.42) pela equação (2.34), obter-se-á (V/V^o) , que poderá ser comparado a (V/V^o) determinado segundo os dados experimentais (equação 2.10). Os resultados são mostrados na TABELA 2.9. Pode-se observar uma razoável concordância entre os resultados calculados através da equação (2.42) e os experimentais. Isso confirma a hipótese da degradação das membranas celulares, com um espalhamento de solução de sacarose por toda a célula, demonstrando que após 48 horas de equilíbrio já não existe integridade do tecido.

A partir destas experiências, deve-se considerar que valores serão utilizados no modelo matemático para o processo de desidratação por imersão, apresentado no CAPÍTULO 3, e aplicado nos CAPÍTULOS 4 e 5. Isto porque os ensaios de desidratação osmótica são realizados em tempos intermediários (3, 6 e 12 hs), sobre os quais não se pode assegurar que as membranas mantêm ou não sua integridade. Considerar-se-á, entretanto, que a semipermeabilidade é mantida.

Esse fato deve alterar muito pouco a representação do encolhimento global com base nos valores experimentais obtidos nos ensaios de longa duração, pois a plasmólise já ficou evidenciada a concentrações osmóticas de 10%, através das imagens. Quando ocorre a plasmólise, a parede celular deixa de sofrer pressão do plasmalema, e a partir desta etapa seu encolhimento provavelmente se deve à variação de sua densidade, como função da concentração de água na

II-Análise do Comportamento de Tecidos Vegetais...

solução osmótica que a inunda. Portanto, serão utilizados no modelo matemático os dados de encolhimento determinados nos ensaios de longa duração, representados pela equação (2.10).

TABELA 2.9: Comparação entre os volumes celulares medidos experimentalmente, (equação 2.10), e os volumes calculados segundo o produto da equação (2.42) pela equação (2.34).

SO (%)	$V/V^0 \times 100$ (%) experimental	$V/V^0 \times 100$ (%) calculado
0	100,00	100,00
5,2	75,87	71,31
10,2	63,80	64,02
15,0	57,32	58,55
20,1	53,89	55,64
26,9	52,48	53,55
34,8	52,11	52,69
42,7	49,46	49,70
49,7	42,61	45,47

Em relação às concentrações de equilíbrio, o único dado necessário é a concentração de equilíbrio da batata imersa em soluções osmóticas a 50%. Este será utilizado na aplicação do modelo (CAPÍTULO 4), quando tomam-se dados experimentais de perfis de concentração na batata imersa nessa solução, a 27°C, e necessita-se da condição na superfície do tubérculo (concentração de equilíbrio). Neste caso, observou-se, nas soluções mais concentradas, que o comportamento dos valores experimentais desviou-se pouco daqueles calculados segundo o modelo de repartição da água, ou daqueles estimados através das imagens (FIGURAS 2.6 e 2.7), provavelmente porque o volume vacuolar é muito reduzido nessas concentrações (FIGURA 2.8), o que ameniza as diferenças entre as células íntegras e aquelas com membranas permeáveis à

sacarose. Portanto, acredita-se que a concentração da batata em equilíbrio com soluções a 50%, com ou sem degradação de membranas, seja semelhante.

No CAPÍTULO 5 são necessários os dados dos volumes relativos de cada fase. Neste caso, serão considerados os dados obtidos microscopicamente. Os volumes das fases (duas últimas colunas da TABELA 2.8) foram correlacionados com a fração mássica de água na batata segundo as expressões :

$$\varepsilon_D = [12,992.10^{-2} \cdot \exp(7,403.UM) + 2,025] / 100 \quad (2.43)$$

$$RMQR = 7,09\%$$

$$\varepsilon_K = \left\{ \left[60,222 \cdot (100 - 13,948.10^{-3} \cdot UM^2) \right]^{1/2} \right\} / 100 \quad (2.44)$$

$$RMQR = 6,74\%$$

onde ε_D representa o volume do vacúolo em relação ao volume total da célula, isto é, (V_v/V) , ε_K representa, de forma similar, a fração volumétrica de espaço livre mais parede celular, (V_k/V) , UM é a massa de água sobre a massa total, dada em porcentagem, e ST é o percentual de sólidos totais; $RMQR$ é definido pela equação (2.7).

2.4. CONCLUSÕES

Imagens do tecido fresco e equilibrado nas soluções osmóticas em curtos períodos de tempo deram boa concordância com o modelo baseado no equilíbrio termodinâmico. A partir das imagens determinaram-se expressões que correlacionam o volume das fases com a fração de massa de água das mesmas. Pode-se concluir, portanto, que nestes ensaios a semipermeabilidade das membranas foi preservada. Determinou-se também, através de medidas experimentais, uma expressão que correlaciona o encolhimento global com a fração mássica de água na amostra.

Os ensaios de equilíbrio de longa duração não apresentaram concordância com os dados obtidos nos ensaios de curta duração. Isso é observado quando se comparam os valores de volume

II-Análise do Comportamento de Tecidos Vegetais...

de protoplasto e de volume livre obtidos microscopicamente com aqueles resultantes dos ensaios de equilíbrio. Aparentemente o tempo de equilíbrio levou à degradação das estruturas celulares. Ao se supor membranas permeáveis e a célula constituída por uma solução homogênea, os valores calculados para o volume celular resultaram semelhantes àqueles determinados experimentalmente. Conclui-se que o tempo de duração das experiências de desidratação osmótica é fundamental para a verificação dos modelos, pois a alteração da estrutura celular implica em mudanças nos mecanismos de transferência de matéria.

Capítulo III

MODELO MATEMÁTICO

INTRODUÇÃO

Neste capítulo apresenta-se o desenvolvimento de um modelo matemático, através de uma derivação rigorosa das equações de continuidade para as diferentes espécies no meio multicomponente, com base no método das médias volumétricas. A aplicação do método traz como resultado um problema à parte (o problema “closure”), que considera o efeito da configuração das interfaces ao nível celular. Quando a solução do “closure” é introduzida nas equações de continuidade, estas resultam em equações mais simplificadas, que podem ser solucionadas com dados macroscópicos coletados experimentalmente.

3.1. BREVE INTRODUÇÃO SOBRE APROXIMAÇÃO A UM CONTINUUM, E MÉDIAS ESPACIAIS

Um meio poroso é definido como uma porção de espaço ocupada parcialmente por uma fase sólida permanente (a matriz sólida), e parcialmente por um espaço vazio, este último sendo ocupado por uma ou mais fases fluidas. A definição requer que a fase sólida seja distribuída através de todo o domínio do meio poroso.

Processos que ocorrem em meios porosos podem, em princípio, ser estudados ao nível de uma fase, ou seja, a nível microscópico, sendo necessário conhecer as condições iniciais dentro do domínio ocupado por aquela fase, e as condições da superfície delimitada pela mesma fase. A resolução de um problema em meio heterogêneo, a nível microscópico, ainda que possível, não tem valor prático já que nenhum instrumento viabiliza a medida das variáveis consideradas. O objetivo do desenvolvimento dessa teoria, como bem estabelecido na revisão de BEAR & BACHMAT (1984), é:

- contornar a necessidade de conhecer a configuração exata dos contornos entre as fases
- possibilitar a descrição do fenômeno em termos de quantidades mensuráveis.

Segundo BEAR & BACHMAT (1984), um meio é referido como um *continuum* quando, em cada ponto e a cada instante de tempo, as variáveis termodinâmicas e cinemáticas podem ser determinadas, sendo funções contínuas e diferenciáveis das coordenadas espaciais e temporais. Essa aproximação a um *continuum*, tão útil no tratamento de problemas de uma única fase, pode, sujeita a certas modificações, ser estendida a um sistema multifásico compreendendo um meio poroso. Dessa maneira, o sistema multifásico real, que ocupa o domínio de um meio poroso, é substituído por um modelo que assume que cada fase do sistema está presente em todo o domínio do meio poroso. As fases são denominadas de “*overlapping continuums*”. A cada ponto do domínio, e para cada *continuum*, valores de variáveis termodinâmicas e cinemáticas são definidos.

A definição de meio poroso dada no início do capítulo equivale a dizer que é possível definir um volume elementar representativo, ou um volume médio que, associado a qualquer local dentro do domínio do meio poroso, sempre contenha tanto a fase sólida quanto o espaço vazio. A FIGURA 1.1 ilustra este volume, designado por V , representado por uma esfera de raio r_0 contendo as fases β e σ (CARBONELL & WHITAKER, 1984). O método da média volumétrica é baseado na idéia de que pode-se associar um volume médio a qualquer ponto no espaço (um centróide), gerando-se um campo de valores médios tanto para a fase β quanto para a fase σ .

Segundo WHITAKER (1973), há três definições de média de uma propriedade Ψ que são úteis na análise de processos de transporte em sistemas multifásicos. A menos importante seria a **média espacial**:

$$\langle \Psi_i \rangle = \frac{1}{V} \int_V \Psi_i dV \quad (3.1)$$

onde Ψ_i representa a propriedade da espécie i , e V é o volume médio.

Se a propriedade for extensiva, deverá ser apresentada por unidade de volume. Por outro lado, qualquer propriedade intensiva pode ser promediada.

A **média da fase** é definida como (WHITAKER, 1973):

$$\langle \Psi_{i\beta} \rangle = \frac{1}{V} \int_{V_\beta} \Psi_{i\beta} dV \quad (3.2)$$

onde V_β representa o volume apenas da fase β , e $\Psi_{i\beta}$ a propriedade da espécie i na fase β . Aqui realiza-se a média da propriedade $\Psi_{i\beta}$ sobre todo o espaço contido no volume médio V .

Por fim, a **média intrínseca da fase** é definida por WHITAKER (1973) segundo:

$$\langle \Psi_{i\beta} \rangle^\beta = \frac{1}{V_\beta} \int_{V_\beta} \Psi_{i\beta} dV = \frac{\langle \Psi_{i\beta} \rangle}{\varepsilon_\beta} \quad (3.3)$$

onde $\varepsilon_\beta = \frac{V_\beta}{V}$, ou seja, a fração volumétrica de cada fase. Aqui realiza-se a média da propriedade $\Psi_{i\beta}$ sobre o espaço ocupado pela fase β , V_β .

Assim, a média espacial da propriedade da espécie i , $\langle \Psi_i \rangle$, que engloba todas as fases, pode ser escrita como:

$$\langle \Psi_i \rangle = \sum_{\beta=1}^{\beta=M} \varepsilon_\beta \langle \Psi_{i\beta} \rangle^\beta \quad (3.4)$$

A seleção do volume médio é o primeiro passo para passar da descrição a nível microscópico para o nível macroscópico. Deve-se atentar para que os valores médios resultantes sejam independentes de seu tamanho e forma, e sejam contínuos e diferenciáveis sobre o tempo e o espaço quantas vezes for necessário.

Ao se usar o método das médias volumétricas, geralmente impõe-se uma restrição sobre o comprimento de escalas do volume médio promediante, o comprimento característico das fases e do sistema macroscópico (CARBONELL & WHITAKER, 1984):

$$l_\beta \ll \tau_0 \ll L \quad (3.5)$$

onde l_β representa o comprimento característico para a fase β , r_0 o raio do volume médio, e L é um comprimento macroscópico característico para o processo. A FIGURA 3.1 mostra uma representação esquemática de um volume médio para um sistema sólido-fluido.

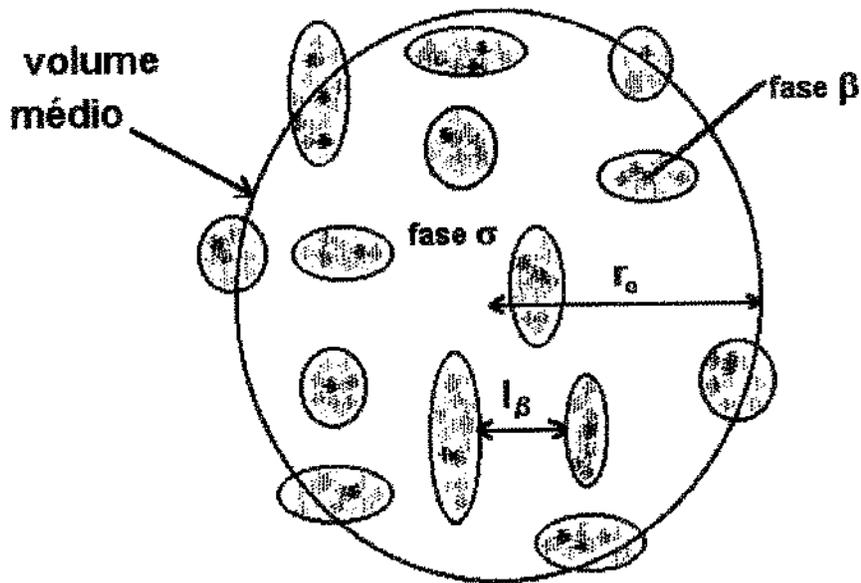


FIGURA 3.1: Volume elementar representativo de um sistema sólido-fluido

WHITAKER (1973) define a relação entre um valor pontual em uma fase β e sua média intrínseca segundo:

$$\Psi_{i\beta} = \langle \Psi_{i\beta} \rangle^\beta + \tilde{\Psi}_{i\beta} \quad (3.6)$$

onde $\tilde{\Psi}_{i\beta}$ representa o desvio espacial local da propriedade da espécie i , com respeito a sua média intrínseca.

3.2. EQUAÇÕES DE CONTINUIDADE

Considere-se um sistema ternário, de espécies k (A, B e C). As espécies A e B são solúveis na fase β , podendo difundir de uma fase a outra. A espécie C é constituída dos sólidos que permanecem sempre numa mesma fase, não podendo difundir entre as mesmas. Tomando-se especificamente o sistema composto de batata imersa em solução aquosa de sacarose, a espécie A poderá representar a água, e B a sacarose. A espécie C incluirá os sólidos insolúveis que constituem a estrutura sólida do sistema vegetal, como compostos celulósicos, amido e proteína, e também os sólidos solúveis originais que não são capazes de deixar o sistema, como sais, açúcares e ácidos que estão presentes nos vacúolos. Além disso, para o caso da batata, as velocidades de reações enzimáticas são muito baixas, podendo ser negligenciadas.

As equações de continuidade para cada espécie numa determinada fase β podem ser expressas como:

$$\frac{\partial \rho_{A\beta}}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho_{A\beta} \vec{v}_{A\beta}) = 0 \quad (3.7)$$

$$\frac{\partial \rho_{B\beta}}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho_{B\beta} \vec{v}_{B\beta}) = 0 \quad (3.8)$$

$$\frac{\partial \rho_{C\beta}}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho_{C\beta} \vec{v}_{C\beta}) = 0 \quad (3.9)$$

onde $\rho_{A\beta}$, $\rho_{B\beta}$ e $\rho_{C\beta}$ representam as concentrações volumétricas das espécies A, B e C, e $\vec{v}_{A\beta}$, $\vec{v}_{B\beta}$ e $\vec{v}_{C\beta}$ as velocidades das respectivas espécies com respeito a um sistema fixo de referência.

O fluxo mássico das espécies k com respeito a um sistema fixo de referência, pode ser avaliado como:

$$\vec{n}_{k\beta} = \rho_{k\beta} \vec{v}_{k\beta}, \quad k=A, B e C, \quad (3.10)$$

O fluxo de massa da espécie k com respeito à velocidade média mássica (\bar{v}_β) é definido como

$$\bar{j}_{k\beta} \equiv \rho_{k\beta} (\bar{v}_{k\beta} - \bar{v}_\beta) \quad (3.11)$$

onde a velocidade média mássica é dada por

$$\bar{v}_\beta = \sum_k \omega_{k\beta} \bar{v}_{k\beta} \quad (3.12)$$

A fração mássica da espécie k na fase β , $\omega_{k\beta}$, pode ser calculada como

$$\omega_{k\beta} = \frac{\rho_{k\beta}}{\rho_\beta} \quad (3.13)$$

onde $\rho_{k\beta}$ é a densidade da espécie k na fase β .

Consequentemente, o somatório das frações mássicas das espécies numa mesma fase é igual à unidade:

$$\sum_k \omega_{k\beta} = 1 \quad (3.14)$$

Portanto, com as equações (3.10)-(3.14), o fluxo mássico de cada espécie, relativo à velocidade média do sistema, será dado por

$$\bar{n}_{A\beta} - \omega_{A\beta} (\bar{n}_{A\beta} + \bar{n}_{B\beta} + \bar{n}_{C\beta}) = \bar{j}_{A\beta} \quad (3.15)$$

$$\bar{n}_{B\beta} - \omega_{B\beta} (\bar{n}_{A\beta} + \bar{n}_{B\beta} + \bar{n}_{C\beta}) = \bar{j}_{B\beta} \quad (3.16)$$

$$\bar{n}_{C\beta} - \omega_{C\beta} (\bar{n}_{A\beta} + \bar{n}_{B\beta} + \bar{n}_{C\beta}) = \bar{j}_{C\beta} \quad (3.17)$$

Fixando-se o sistema de referência sobre os sólidos permanentes no sistema, isto é, fazendo-se $\bar{v}_\beta \rightarrow \bar{v}_{C\beta}$ na equação (3.11), o fluxo de massa passará a

$$\bar{j}_{A\beta}^C = \rho_{A\beta} (\bar{v}_{A\beta} - \bar{v}_{C\beta}) \quad (3.18)$$

$$\bar{j}_{B\beta}^C = \rho_{B\beta} (\bar{v}_{B\beta} - \bar{v}_{C\beta}) \quad (3.19)$$

$$\bar{j}_{C\beta}^C = 0 \quad (3.20)$$

onde $\bar{j}_{A\beta}^C$, $\bar{j}_{B\beta}^C$ e $\bar{j}_{C\beta}^C$ são os fluxos difusivos com respeito à velocidade dos sólidos permanentes.

Somando-se $\bar{\nabla} \cdot (\rho_{A\beta} \bar{v}_{C\beta})$ aos dois lados da equação (3.7) com a consideração de que os termos de reação química são nulos, e substituindo-se (3.18) na equação resultante, obtém-se:

$$\frac{\partial \rho_{A\beta}}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot (\rho_{A\beta} \bar{v}_{C\beta}) = -\bar{\nabla} \cdot \bar{j}_{A\beta}^C \quad (3.21)$$

De forma similar:

$$\frac{\partial \rho_{B\beta}}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot (\rho_{B\beta} \bar{v}_{C\beta}) = -\bar{\nabla} \cdot \bar{j}_{B\beta}^C \quad (3.22)$$

3.3. EQUAÇÕES CONSTITUTIVAS PARA O VETOR DE FLUXO DE MASSA

Para um sistema multicomponente, a expressão do fluxo de matéria consta de três contribuições relacionadas com as forças mecânicas impulsoras e mais uma contribuição adicional devido à força térmica impulsora (BIRD *et al.*, 1975, SLATTERY, 1972):

$$\bar{j}_k = \bar{j}_k^{(\omega)} + \bar{j}_k^{(P)} + \bar{j}_k^{(g)} + \bar{j}_k^{(T)} \quad (3.23)$$

onde \bar{j}_k é a soma dos termos de fluxo de massa da espécie k , a saber, difusão molecular ($\bar{j}_k^{(\omega)}$), difusão devido à pressão ($\bar{j}_k^{(P)}$), difusão devido ao campo externo ($\bar{j}_k^{(g)}$) e difusão térmica ($\bar{j}_k^{(T)}$).

A contribuição da difusão molecular em sistemas multicomponentes depende dos gradientes de concentração de todas as substâncias presentes, o que torna a equação bastante

complexa. Porém, como o sistema considerado neste trabalho apresenta sempre dois componentes importantes em cada fase, a simplificação para sistemas binários torna-se interessante.

O termo de difusão de pressão indica que a espécie genérica k se movimenta relativamente à mistura como resultado de um gradiente de pressão existente na mistura. Esse efeito existe nos tecidos vegetais. Através de ensaios laboratoriais observou-se na batata imersa em solução de sacarose, que nas camadas superficiais (em torno de três células), a água é expulsa rapidamente devido ao gradiente de pressão entre a célula túrgida e a solução externa, não havendo expressivo ganho de açúcar (maiores detalhes sobre os ensaios encontram-se no APÊNDICE 6). Porém, o fenômeno não se aprofunda através do tecido com o passar do tempo, e a difusão passa a controlar a transferência de massa. Como o fenômeno é superficial e detectável somente em tempos curtos, tal termo será desconsiderado no modelo.

O termo de difusão forçada, resultante de forças de um campo externo, também é desprezado, já que a única força seria a gravitacional. Segundo BIRD *et al.* (1975) e SLATTERY (1972), essa força se anula, pois atua de igual maneira sobre todas as espécies.

A difusão térmica, também chamada de efeito Soret, necessita de grandes gradientes de temperatura para ocorrer, sendo desconsiderada em sistemas isotérmicos.

A equação constitutiva para soluções binárias, tomando-se como referência a velocidade média, e escrevendo-a para uma fase β , é dada por (SLATTERY, 1972):

$$\vec{j}_{k\beta} = \vec{j}_{k\beta}^{(\omega)} = \left(\frac{-c_\beta}{RT} \right) M_k M_i D_{ki} \omega_{k\beta} \left[\frac{\partial \mu_{k\beta}}{\partial \omega_{i\beta}} \right]_{P_\beta, T_\beta} \bar{V} \omega_{i\beta} \quad (3.24)$$

onde D_{ki} é o coeficiente de difusão mutual da espécie genérica k em relação à espécie genérica i , baseada no potencial químico como força impulsora; M_k e M_i são os pesos moleculares das espécies k e i , $\omega_{k\beta}$ e $\omega_{i\beta}$ são as frações mássicas de k e i na fase β , $\mu_{k\beta}$ é o potencial químico da espécie k na fase β , sobre uma base de massa, numa dada temperatura (T_β) e pressão (P_β), T é a temperatura, R a constante universal dos gases, e c_β é a densidade molar da solução na fase β , isto é,

$$c_{\beta} = \sum_{k=1}^{\beta=M} c_{k\beta}, \quad k=A, B e C, \quad (3.25)$$

O parâmetro $c_{k\beta}$ representa a densidade molar da espécie k na fase β .

$$c_{k\beta} = \frac{\rho_{k\beta}}{M_k} \quad (3.26)$$

onde $\rho_{k\beta}$ é a densidade mássica da espécie k na fase β .

Com as devidas transformações (ver ANEXO 1), a equação (3.24) é comumente apresentada como:

$$\vec{j}_{k\beta} = -\rho_{\beta} \mathcal{D}_{ki} \vec{\nabla} \omega_{k\beta} \quad (3.27)$$

onde o coeficiente de difusão binário do sistema $i-j$, \mathcal{D}_{ki} , é dado segundo:

$$\mathcal{D}_{ki} = \left[\frac{\partial \ln a_{k\beta}}{\partial \ln x_{k\beta}} \right]_{P_{\beta}, T_{\beta}} D_{ki} \quad (3.28)$$

com $x_{k\beta}$ igual à fração molar da espécie k no meio β , e $a_{k\beta}$ é a atividade relativa (sobre uma base molar) da espécie k na fase β .

A equação (3.27) é uma das formas da lei de Fick para difusão binária. Essa equação poderia servir para definir o vetor fluxo de massa nas equações (3.21) e (3.22). Porém, o sistema de referência não é compatível entre elas. A equação (3.27) tem como velocidade de referência o fluxo global e as equações (3.21) e (3.22), a velocidade dos sólidos c . Para relacionarem-se os fluxos difusivos, considerando as duas velocidades de referência, se a espécie A for tomada, devem-se substituir as equações (3.10), (3.12) e (3.13) na equação (3.15). A seguir, deve-se rearranjar a nova equação, de forma que as equações (3.11), escritas para a espécie A e B , e mais a equação (3.18), possam ser substituídas na mesma (ANEXO 2). O resultado será:

$$\bar{j}_{A\beta}^C \omega_{C\beta} = \bar{j}_{A\beta} - \omega_{B\beta} \bar{j}_{A\beta} + \omega_{A\beta} \bar{j}_{B\beta} \quad (3.29)$$

Procedendo-se de forma similar para a espécie B, obtém-se:

$$\bar{j}_{B\beta}^C \omega_{C\beta} = \bar{j}_{B\beta} - \omega_{A\beta} \bar{j}_{B\beta} + \omega_{B\beta} \bar{j}_{A\beta} \quad (3.30)$$

Substituindo-se a equação (3.27) nas equações (3.29) e (3.30), e utilizando-se ainda a equação (3.14) para rearranjá-las, obtém-se:

$$\bar{j}_{A\beta}^C = -\rho_{\beta} \mathcal{D}_{AB\beta} \bar{\nabla} \omega_{A\beta} - \frac{\omega_{A\beta} \rho_{\beta} \mathcal{D}_{AB\beta} \bar{\nabla} \omega_{A\beta}}{\omega_{C\beta}} - \frac{\omega_{A\beta} \rho_{\beta} \mathcal{D}_{BA\beta} \bar{\nabla} \omega_{B\beta}}{\omega_{C\beta}} \quad (3.31)$$

$$\bar{j}_{B\beta}^C = -\rho_{\beta} \mathcal{D}_{BA\beta} \bar{\nabla} \omega_{B\beta} - \frac{\omega_{B\beta} \rho_{\beta} \mathcal{D}_{BA\beta} \bar{\nabla} \omega_{B\beta}}{\omega_{C\beta}} - \frac{\omega_{B\beta} \rho_{\beta} \mathcal{D}_{AB\beta} \bar{\nabla} \omega_{A\beta}}{\omega_{C\beta}} \quad (3.32)$$

Deve-se acrescentar o caso particular de fases que apresentam apenas uma espécie solúvel. Por exemplo, A difundindo em C, na ausência de B:

$$\bar{j}_{A\beta}^C = -\frac{\rho_{\beta} \mathcal{D}_{AC} \bar{\nabla} \omega_{A\beta}}{\omega_{C\beta}} \quad (3.33)$$

Os fluxos dados pelas equações (3.31) e (3.32) devem ser expressos em função de uma propriedade passível de ser promediada, como a concentração volumétrica, $\rho_{k\beta}$. Para tanto, com base na hipótese de que o processo é isotérmico e os gradientes de pressão são esperados apenas para tempos curtos, realizam-se as aproximações:

$$\bar{\nabla} \rho_{A\beta} = \left. \frac{\partial \rho_{A\beta}}{\partial \omega_{A\beta}} \right)_{T_{\beta}, P_{\beta}} \bar{\nabla} \omega_{A\beta} \quad (3.34)$$

$$\bar{\nabla} \rho_{B\beta} = \left. \frac{\partial \rho_{B\beta}}{\partial \omega_{B\beta}} \right)_{T_{\beta}, P_{\beta}} \bar{\nabla} \omega_{B\beta} \quad (3.35)$$

Substituindo-se as equações (3.34) e (3.35) nas equações de fluxo (3.31) e (3.32), estas últimas tomam a seguinte forma generalizada (DUNLOP & GOSTING, 1955, De GROOT, 1953, LUIKOV, 1966):

$$\bar{J}_{A\beta}^C = -\mathcal{D}_{AA\beta}^* \bar{\nabla} \rho_{A\beta} - \mathcal{D}_{AB\beta}^* \bar{\nabla} \rho_{B\beta} \quad (3.36)$$

$$\bar{J}_{B\beta}^C = -\mathcal{D}_{BB\beta}^* \bar{\nabla} \rho_{B\beta} - \mathcal{D}_{BA\beta}^* \bar{\nabla} \rho_{A\beta} \quad (3.37)$$

sendo que $\mathcal{D}_{AA\beta}^*$ e $\mathcal{D}_{BB\beta}^*$ serão referidos como coeficientes efetivos principais na fase β , e $\mathcal{D}_{AB\beta}^*$ e $\mathcal{D}_{BA\beta}^*$ como coeficientes efetivos secundários na mesma fase.

Os coeficientes de difusão efetivos na fase β são dados segundo:

$$\mathcal{D}_{AA\beta}^* = \mathcal{D}_{AB\beta} \left[\left(\rho_{\beta} + \frac{\rho_{A\beta}}{\omega_{C\beta}} \right) \left(\frac{\partial \rho_{A\beta}}{\partial \omega_{A\beta}} \right)^{-1} \right] \quad (3.38)$$

$$\mathcal{D}_{AB\beta}^* = \mathcal{D}_{BA\beta} \left[\frac{\rho_{A\beta}}{\omega_{C\beta}} \left(\frac{\partial \rho_{B\beta}}{\partial \omega_{B\beta}} \right)^{-1} \right] \quad (3.39)$$

$$\mathcal{D}_{BB\beta}^* = \mathcal{D}_{BA\beta} \left[\left(\rho_{\beta} + \frac{\rho_{B\beta}}{\omega_{C\beta}} \right) \left(\frac{\partial \rho_{B\beta}}{\partial \omega_{B\beta}} \right)^{-1} \right] \quad (3.40)$$

$$\mathcal{D}_{BA\beta}^* = \mathcal{D}_{AB\beta} \left[\frac{\rho_{B\beta}}{\omega_{C\beta}} \left(\frac{\partial \rho_{A\beta}}{\partial \omega_{A\beta}} \right)^{-1} \right] \quad (3.41)$$

sendo que as derivadas podem ser avaliadas a partir das propriedades de cada fase.

Deve-se acrescentar ainda o caso particular de A difundindo na ausência de B:

$$\mathcal{D}_{AA\beta}^* = \mathcal{D}_{AC\beta} \left[\left(\frac{\rho_{\beta}}{\omega_{C\beta}} \right) \left(\frac{\partial \rho_{A\beta}}{\partial \omega_{A\beta}} \right)^{-1} \right] \quad (3.42)$$

3.4. PROMEDIANDO-SE AS EQUAÇÕES DE CONTINUIDADE

Neste subcapítulo aplica-se o método das médias volumétricas, promediando-se as equações de continuidade em cada fase. Os termos são então somados para todas as fases. Como a toda grandeza promediada está associado um desvio, restarão termos na equação de continuidade integrada que deverão ser solucionados à parte. Esses termos irão compor um problema particular, denominado problema “closure”, que é um problema de contorno com parâmetros a nível microscópico, e que será abordado no próximo subcapítulo, ITEM 3.5.

Considerando-se um certo volume elementar representativo do meio celular, realiza-se a média volumétrica (equação 3.1) sobre as equações de continuidade (3.21) e (3.22), obtendo-se:

$$\left\langle \frac{\partial \rho_{A\beta}}{\partial t} \right\rangle + \left\langle \bar{\nabla} \cdot (\rho_{A\beta} \bar{v}_{C\beta}) \right\rangle = - \left\langle \bar{\nabla} \cdot \bar{j}_{A\beta}^C \right\rangle \quad (3.43)$$

$$\left\langle \frac{\partial \rho_{B\beta}}{\partial t} \right\rangle + \left\langle \bar{\nabla} \cdot (\rho_{B\beta} \bar{v}_{C\beta}) \right\rangle = - \left\langle \bar{\nabla} \cdot \bar{j}_{B\beta}^C \right\rangle \quad (3.44)$$

Os próximos passos estão demonstrados com detalhes na PARTE 1 do APÊNDICE 1, e descritos sumariamente a seguir. Aplica-se o teorema geral de transporte e o teorema da divergência de Gauss-Ostrogradskii sobre o termo transiente das equações (3.43) e (3.44), e, com base na definição do desvio entre um valor pontual e sua média intrínseca (equação 3.6), decompõe-se o termo convectivo das mesmas. Somam-se então os termos sobre todas as fases, de tal maneira que as equações, generalizadas para uma espécie k (A e B), expressem os termos médios em função das propriedades médias intrínsecas em cada fase e dos desvios espaciais locais, isto é:

$$\frac{\partial \langle \rho_k \rangle}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot \left(\sum_{\beta=1}^{\beta=M} \langle \rho_{k\beta} \rangle \langle \bar{v}_{C\beta} \rangle^\beta + \langle \tilde{\rho}_{k\beta} \tilde{v}_{C\beta} \rangle \right) = - \sum_{\beta=1}^{\beta=M} \left\langle \bar{\nabla} \cdot \bar{j}_{k\beta}^C \right\rangle \quad (3.45)$$

onde $\tilde{\rho}_{k\beta}$ representa o desvio espacial local da concentração volumétrica da espécie k na fase β , e $\tilde{v}_{C\beta}$ o desvio espacial local da velocidade do componente C na mesma fase.

A aplicação do teorema da média espacial (ANEXO 3) sobre o termo $\left\langle \tilde{v} \cdot \tilde{j}_{k\beta}^C \right\rangle$ transforma a média da divergência do fluxo difusivo em divergência do fluxo difusivo médio e fluxo através das M interfaces (β - σ):

$$\left\langle \tilde{v} \cdot \tilde{j}_{k\beta}^C \right\rangle = \tilde{v} \cdot \langle \tilde{j}_{k\beta}^C \rangle + \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \beta}}^{\sigma=M} \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \tilde{j}_{k\beta}^C \cdot \tilde{n}_{\beta\sigma} dA \quad (3.46)$$

Como a referência foi fixada sobre os sólidos c , o termo da integral da equação (3.46) irá se anular. Tomando-se a equação (3.18) ou a equação (3.19), generalizadas para a espécie k , isto é,

$$\tilde{j}_{k\beta}^C = \rho_{k\beta} (\tilde{v}_{k\beta} - \tilde{v}_{C\beta}) \quad (3.47)$$

e avaliando-se o fluxo sobre uma interface genérica $A_{\beta\sigma}$, a velocidade de referência será $\tilde{v}_{C\beta} = \tilde{v}_{C\sigma} = \tilde{w}_{\beta\sigma}$. Sobre a interface, a velocidade de cada espécie será $\tilde{v}_{k\beta} = \tilde{v}_{k\sigma}$, assim como a densidade das espécies, $\rho_{k\beta} = \rho_{k\sigma}$. Portanto, pode-se escrever:

$$\tilde{j}_{k\beta}^C \cdot \tilde{n}_{\beta\sigma} + \tilde{j}_{k\sigma}^C \cdot \tilde{n}_{\sigma\beta} = 0 \quad \text{em } A_{\beta\sigma}. \quad (3.48)$$

Devido à continuidade do fluxo entre duas fases genéricas, quando se realiza o somatório dos termos de integração (equação 3.46), o resultado é nulo e o último termo da equação desaparece, salvo quando ocorre produção da espécie sobre a superfície por reação química.

Portanto, a equação (3.46) simplifica-se para:

$$\left\langle \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_{k\beta}^C \right\rangle = \vec{\nabla} \cdot \langle \vec{j}_{k\beta}^C \rangle \quad (3.49)$$

A velocidade média dos sólidos permanentes, ou seja, que não difundem para outras fases, poderia ser ponderada entre as diferentes fases, resultando num valor médio representativo do encolhimento do material. Este seria um bom referencial para o estabelecimento das coordenadas, que passariam a acompanhar a velocidade de encolhimento. Portanto, pode-se calcular a velocidade média ponderada dos sólidos permanentes (\bar{w}^*) como:

$$\bar{w}^* = \frac{1}{\langle \rho_C \rangle} \sum_{\beta=1}^{\beta=M} \langle \rho_{C\beta} \vec{v}_{C\beta} \rangle \quad (3.50)$$

onde a densidade média espacial dos componentes permanentes é representada por:

$$\langle \rho_C \rangle = \sum_{\beta=1}^{\beta=M} \langle \rho_{C\beta} \rangle \quad (3.51)$$

Obviamente, as velocidades promediadas em cada fase apresentarão desvios com respeito à essa velocidade ponderada, o que pode ser representado por:

$$\langle \vec{v}_{C\beta} \rangle = \bar{w}^* + \hat{\vec{v}}_{C\beta} \quad (3.52)$$

onde $\hat{\vec{v}}_{C\beta}$ representa o desvio espacial local da velocidade da espécie C na fase β com relação à velocidade média \bar{w}^* .

Introduzindo-se a equação (3.52) na equação (3.45), o resultado será:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle \rho_k \rangle}{\partial t} + \bar{w}^* \cdot \vec{\nabla} \langle \rho_k \rangle + \vec{\nabla} \cdot \sum_{\beta=1}^{\beta=M} \langle \rho_{k\beta} \hat{\vec{v}}_{C\beta} \rangle + \vec{\nabla} \cdot \sum_{\beta=1}^{\beta=M} \langle \tilde{\rho}_{k\beta} \tilde{\vec{v}}_{C\beta} \rangle = \\ = -\vec{\nabla} \cdot \sum_{\beta=1}^{\beta=M} \langle \vec{j}_{k\beta}^C \rangle \end{aligned} \quad (3.53)$$

Supõe-se que a velocidade de encolhimento das estruturas celulares mais rígidas seja impressa em todo o interior da célula vegetal e que as velocidades de todos os sólidos C numa célula do vegetal não difiram exageradamente entre si.

Portanto, a consideração de que o desvio é nulo seria válida:

$$\bar{v}_{C\beta} \equiv \hat{v}_{C\beta} \equiv 0 \quad (3.54)$$

Logo, a equação (3.53) se torna:

$$\frac{\partial \langle \rho_k \rangle}{\partial t} + w^* \bar{v} \langle \rho_k \rangle + \bar{v} \sum_{\beta=1}^{\beta=M} \langle \tilde{\rho}_{k\beta} \bar{v}_{C\beta} \rangle = -\bar{v} \sum_{\beta=1}^{\beta=M} \langle \bar{j}_{k\beta}^C \rangle \quad (3.55)$$

Focar-se-á agora a atenção ao último termo da equação (3.55), que representa o fluxo difusivo das espécies, isto é, $\bar{v} \sum_{\beta=1}^{\beta=M} \langle \bar{j}_{k\beta}^C \rangle$.

Considerando-se o fluxo difusivo para a espécie A (equação 3.36), realiza-se a média volumétrica sobre a equação:

$$\langle \bar{j}_{A\beta}^C \rangle = -\langle \mathcal{D}_{AA\beta}^* \bar{v} \rho_{A\beta} \rangle - \langle \mathcal{D}_{AB\beta}^* \bar{v} \rho_{B\beta} \rangle \quad (3.56)$$

De forma similar, tem-se para a espécie B (equação 3.37):

$$\langle \bar{j}_{B\beta}^C \rangle = -\langle \mathcal{D}_{BB\beta}^* \bar{v} \rho_{B\beta} \rangle - \langle \mathcal{D}_{BA\beta}^* \bar{v} \rho_{A\beta} \rangle \quad (3.57)$$

Desde que $\mathcal{D}_{AA\beta}^*$ e $\mathcal{D}_{AB\beta}^*$ são aproximadamente constantes dentro do volume médio:

$$\langle \bar{j}_{A\beta}^C \rangle = -\mathcal{D}_{AA\beta}^* \langle \bar{v} \rho_{A\beta} \rangle - \mathcal{D}_{AB\beta}^* \langle \bar{v} \rho_{B\beta} \rangle \quad (3.58)$$

O mesmo vale para a equação (3.57):

$$\langle \bar{j}_{B\beta}^C \rangle = -\mathcal{D}_{BB\beta}^* \langle \bar{v} \rho_{B\beta} \rangle - \mathcal{D}_{BA\beta}^* \langle \bar{v} \rho_{A\beta} \rangle \quad (3.59)$$

Aplicando-se o teorema da média espacial sobre as médias dos gradientes de concentração, e procedendo-se às devidas simplificações, como demonstradas no APÊNDICE 1, PARTE 2, obtém-se a equação (3.60) para a espécie A, e a equação (3.61) para a espécie B.

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial \langle \rho_A \rangle}{\partial t} + w^* \bar{\nabla} \langle \rho_A \rangle = \\
 & -\bar{\nabla} \sum_{\beta=1}^{\beta=M} \left[-\mathcal{D}_{AA\beta}^* \left(\varepsilon_{\beta} \bar{\nabla} \langle \rho_{A\beta} \rangle^{\beta} + \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \beta}}^{\sigma=M} \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \tilde{\rho}_{A\beta} \bar{n}_{\beta\sigma} dA \right) + \right. \\
 & \left. -\mathcal{D}_{AB\beta}^* \left(\varepsilon_{\beta} \bar{\nabla} \langle \rho_{B\beta} \rangle^{\beta} + \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \beta}}^{\sigma=M} \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \tilde{\rho}_{B\beta} \bar{n}_{\beta\sigma} dA \right) \right]
 \end{aligned} \tag{3.60}$$

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial \langle \rho_B \rangle}{\partial t} + w^* \bar{\nabla} \langle \rho_B \rangle = \\
 & -\bar{\nabla} \sum_{\beta=1}^{\beta=M} \left[-\mathcal{D}_{BB\beta}^* \left(\varepsilon_{\beta} \bar{\nabla} \langle \rho_{B\beta} \rangle^{\beta} + \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \beta}}^{\sigma=M} \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \tilde{\rho}_{B\beta} \bar{n}_{\beta\sigma} dA \right) + \right. \\
 & \left. -\mathcal{D}_{BA\beta}^* \left(\varepsilon_{\beta} \bar{\nabla} \langle \rho_{A\beta} \rangle^{\beta} + \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \beta}}^{\sigma=M} \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \tilde{\rho}_{A\beta} \bar{n}_{\beta\sigma} dA \right) \right]
 \end{aligned} \tag{3.61}$$

3.5. SOBRE OS DESVIOS ESPACIAIS - O PROBLEMA "CLOSURE"

Como abordado no subcapítulo anterior, aproximou-se o meio poroso a um *continuum*, com o objetivo de possibilitar a solução a nível macroscópico sem o conhecimento da configuração exata dos contornos entre as fases, ao longo de todo o meio. Selecionou-se um volume médio representativo, por exemplo, uma célula, e as equações de transporte em cada fase foram promediadas e então somadas. Este procedimento resultou na presença de termos que representam desvios associados às médias das concentrações dos componentes (equação 3.60 e 3.61), e que são estimados nas interfaces das diferentes fases das células, representando a dificuldade adicional que os componentes têm para difundir, em razão da forma.

Neste ponto, buscar-se-á uma solução para os desvios $\tilde{\rho}_{A\beta}$ e $\tilde{\rho}_{B\beta}$, de forma a completarem-se as equações macroscópicas, inserindo a influência da configuração dos contornos ao nível celular (microscópico), e os efeitos dos parâmetros característicos das fases sobre estes contornos, ou interfaces.

O problema "closure" é um problema à parte, que requer uma equação diferencial, e as devidas condições de contorno entre as fases da célula. É sobre ele que trataremos a seguir.

3.5.1. A EQUAÇÃO DIFERENCIAL

Partem-se das equações (3.60) e (3.61) escritas em função de médias intrínsecas e dos desvios espaciais dentro de um volume médio. Nestas equações todos os termos em função das médias intrínsecas podem ser avaliados, exceto os termos que representam a integração do desvio espacial sobre as interfaces. Portanto, será necessário expressar esses desvios em função das médias espaciais.

Buscar-se-ão soluções para os desvios $\tilde{\rho}_{A\beta}$ e $\tilde{\rho}_{B\beta}$, através das equações que representam o fenómeno de transporte dessas espécies. As quantidades menos relevantes serão negligenciadas, de forma a simplificar todo o processo. Observar-se-á adiante que o termo mais relevante é o do transporte difusivo, e que os termos dispersivos correspondentes ao transporte convectivo e ao transporte transiente foram desprezados, permanecendo apenas aquele resultante da decomposição do termo difusional.

Toma-se como ponto de partida a equação de continuidade com o referencial de velocidade sobre os sólidos c , equações (3.21) e (3.22), escritas aqui para uma espécie k :

$$\frac{\partial \rho_{k\beta}}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot (\rho_{k\beta} \bar{\mathbf{v}}_{C\beta}) = -\bar{\nabla} \cdot \bar{\mathbf{j}}_{k\beta}^C, \quad k = A, B, C \quad (3.62)$$

juntamente com as formas particulares da equação de Fick, dadas pelas equações (3.36) e (3.37), que equivalem a:

$$\bar{\mathbf{j}}_{k\beta}^C = -\mathcal{D}_{kk\beta}^* \bar{\nabla} \rho_{k\beta} - \mathcal{D}_{ki\beta}^* \bar{\nabla} \rho_{i\beta}, \quad k=A, B \text{ e } i=A, B, i \neq k \quad (3.63)$$

Seguindo o método de CRAPISTE *et al.* (1986), define-se uma função $F(\Psi_\beta)$:

$$F(\Psi_\beta) = \frac{\partial \rho_{k\beta}}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot (\rho_{k\beta} \bar{\mathbf{v}}_{SI\beta}) + \bar{\nabla} \cdot (-\mathcal{D}_{kk\beta}^* \bar{\nabla} \rho_{k\beta} - \mathcal{D}_{ki\beta}^* \bar{\nabla} \rho_{i\beta}) = 0$$

$$k=A, B \text{ e } i=A, B, i \neq k \quad (3.64)$$

onde Ψ_β representa ρ ou $\bar{\mathbf{v}}$, variáveis independentes numa fase β . Faz-se a decomposição destas quantidades em termos de média e desvio, isto é, $(\rho_{k\beta} = \langle \rho_{k\beta} \rangle^\beta + \tilde{\rho}_{k\beta})$, e $(\bar{\mathbf{v}}_{C\beta} = \langle \bar{\mathbf{v}}_{C\beta} \rangle^\beta + \tilde{\bar{\mathbf{v}}}_{C\beta})$, e substituem-se estes resultados na equação (3.64). É importante ressaltar que o comprimento de escala associado com $\langle \rho_{k\beta} \rangle^\beta$ ou $\langle \bar{\mathbf{v}}_{C\beta} \rangle^\beta$ é macroscópico (L), e com $\tilde{\rho}_{k\beta}$ e $\tilde{\bar{\mathbf{v}}}_{C\beta}$ é l_β . Com base nos comprimentos de escala, a função $F(\Psi_\beta)$ pode

desdobrar-se em duas funções, uma dependendo unicamente dos valores médios $F(\langle \Psi_\beta \rangle^\beta)$, e outra dependendo dos valores médios e desvios $F(\tilde{\Psi}_\beta, \langle \Psi_\beta \rangle^\beta)$:

$$\begin{aligned}
 F(\langle \Psi_\beta \rangle^\beta) = & \\
 & \frac{\partial \langle \rho_{k\beta} \rangle^\beta}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot (\langle \rho_{k\beta} \rangle^\beta \langle \tilde{v}_{C\beta} \rangle^\beta) \\
 & - \bar{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{kk\beta}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{k\beta} \rangle^\beta) - \bar{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{ki\beta}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{i\beta} \rangle^\beta) = \\
 & \frac{\partial \tilde{\rho}_{k\beta}}{\partial t} - \bar{\nabla} \cdot (\langle \rho_{k\beta} \rangle^\beta \tilde{v}_{C\beta}) - \bar{\nabla} \cdot (\tilde{\rho}_{k\beta} \langle \tilde{v}_{C\beta} \rangle^\beta) - \bar{\nabla} \cdot (\tilde{\rho}_{k\beta} \tilde{v}_{C\beta}) \\
 & + \bar{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{kk\beta}^* \tilde{\rho}_{k\beta}) + \bar{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{ki\beta}^* \tilde{\rho}_{i\beta}) = \\
 & -F(\tilde{\Psi}_\beta, \langle \Psi_\beta \rangle^\beta)
 \end{aligned}$$

$k=A,B$ e $i=A,B$, $i \neq k$ (3.65)

O lado esquerdo da equação (3.65) é função das médias intrínsecas, e o lado direito, das médias intrínsecas e dos desvios:

$$F(\langle \Psi_\beta \rangle^\beta) = -F(\tilde{\Psi}_\beta, \langle \Psi_\beta \rangle^\beta) \quad (3.66)$$

Segundo OCHOA-TAPIA *et al.* (1991), quando a restrição para comprimento de escala (equação 3.5) é satisfeita, o lado esquerdo da equação pode ser tratado como uma constante com respeito à integração sobre o volume médio. Esse tipo de simplificação é utilizado para demonstrar que (APÊNDICE 2):

$$F(\tilde{\Psi}_\beta, \langle \Psi_\beta \rangle^\beta) = \langle F(\tilde{\Psi}_\beta, \langle \Psi_\beta \rangle^\beta) \rangle^\beta \quad (3.67)$$

A solução do problema “closure” se baseia nesse resultado, que é uma equação diferencial geral para os desvios espaciais.

A forma específica da equação (3.67) é dada a seguir:

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial \tilde{\rho}_{k\beta}}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot (\tilde{\rho}_{k\beta} \langle \tilde{v}_{C\beta} \rangle^\beta) + \bar{\nabla} \cdot (\langle \rho_{k\beta} \rangle^\beta \tilde{v}_{C\beta}) + \bar{\nabla} \cdot (\tilde{\rho}_{k\beta} \tilde{v}_{C\beta}) \\
 & - \bar{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{kk\beta}^* \bar{\nabla} \tilde{\rho}_{k\beta}) - \bar{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{ki\beta}^* \bar{\nabla} \tilde{\rho}_{i\beta}) = \\
 & \left\langle \frac{\partial \tilde{\rho}_{k\beta}}{\partial t} \right\rangle^\beta + \left\langle \bar{\nabla} \cdot (\tilde{\rho}_{k\beta} \langle \tilde{v}_{C\beta} \rangle^\beta) \right\rangle^\beta + \left\langle \bar{\nabla} \cdot (\langle \rho_{k\beta} \rangle^\beta \tilde{v}_{C\beta}) \right\rangle^\beta \\
 & + \left\langle \bar{\nabla} \cdot (\tilde{\rho}_{k\beta} \tilde{v}_{C\beta}) \right\rangle^\beta - \left\langle \bar{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{kk\beta}^* \bar{\nabla} \tilde{\rho}_{k\beta}) \right\rangle^\beta - \left\langle \bar{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{ki\beta}^* \bar{\nabla} \tilde{\rho}_{i\beta}) \right\rangle^\beta \\
 & \qquad k=A,B \text{ e } i=A,B, i \neq k
 \end{aligned} \tag{3.68}$$

Com base em análises de ordem de magnitude dos diversos termos, alguns deles podem ser eliminados, e a equação (3.68) é simplificada. A demonstração encontra-se no APÊNDICE 2. O resultado é:

$$\begin{aligned}
 \bar{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{kk\beta}^* \bar{\nabla} \tilde{\rho}_{k\beta}) + \bar{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{ki\beta}^* \bar{\nabla} \tilde{\rho}_{i\beta}) &= \left\langle \bar{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{kk\beta}^* \bar{\nabla} \tilde{\rho}_{k\beta}) \right\rangle^\beta + \left\langle \bar{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{ki\beta}^* \bar{\nabla} \tilde{\rho}_{i\beta}) \right\rangle^\beta \\
 & \qquad k=A,B \text{ e } i=A,B, i \neq k
 \end{aligned} \tag{3.69}$$

Aplicando-se o divergente nos termos da direita da equação (3.69), obtém-se:

$$\begin{aligned}
 \bar{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{kk\beta}^* \bar{\nabla} \tilde{\rho}_{k\beta}) + \bar{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{ki\beta}^* \bar{\nabla} \tilde{\rho}_{i\beta}) &= \\
 \left\langle \bar{\nabla} \mathcal{D}_{kk\beta}^* \cdot \bar{\nabla} \tilde{\rho}_{k\beta} \right\rangle^\beta + \left\langle \mathcal{D}_{kk\beta}^* \nabla^2 \tilde{\rho}_{k\beta} \right\rangle^\beta + \left\langle \bar{\nabla} \mathcal{D}_{ki\beta}^* \cdot \bar{\nabla} \tilde{\rho}_{i\beta} \right\rangle^\beta + \left\langle \mathcal{D}_{ki\beta}^* \nabla^2 \tilde{\rho}_{i\beta} \right\rangle^\beta \\
 & \qquad k=A,B \text{ e } i=A,B, i \neq k
 \end{aligned} \tag{3.70}$$

Considerando-se as variações de $\mathcal{D}_{kk\beta}^*$ e $\mathcal{D}_{ki\beta}^*$ negligenciáveis dentro do volume médio,

$$\bar{\nabla} \mathcal{D}_{kk\beta}^* \cdot \bar{\nabla} \tilde{\rho}_{k\beta} \ll \mathcal{D}_{kk\beta}^* \nabla^2 \tilde{\rho}_{k\beta} \qquad k=A,B \text{ e } i=A,B, i \neq k \tag{3.71}$$

e

$$\bar{\nabla} \mathcal{D}_{ki\beta}^* \cdot \bar{\nabla} \tilde{\rho}_{i\beta} \ll \mathcal{D}_{ki\beta}^* \nabla^2 \tilde{\rho}_{i\beta} \qquad k=A,B \text{ e } i=A,B, i \neq k \tag{3.72}$$

Assim, pode-se aproximar a equação (3.70) para

$$\mathcal{D}_{kk\beta}^* \nabla^2 \tilde{\rho}_{k\beta} + \mathcal{D}_{ki\beta}^* \nabla^2 \tilde{\rho}_{i\beta} = \mathcal{D}_{kk\beta}^* \langle \nabla^2 \tilde{\rho}_{k\beta} \rangle^\beta + \mathcal{D}_{ki\beta}^* \langle \nabla^2 \tilde{\rho}_{i\beta} \rangle^\beta$$

$$k=A,B \text{ e } i=A,B, i \neq k \quad (3.73)$$

e esta será a equação a ser resolvida para cada fase no sistema, de modo a obter-se uma solução para $\tilde{\rho}_{k\beta}$ e $\tilde{\rho}_{i\beta}$.

3.5.2. AS CONDIÇÕES DE INTERFACE

A equação diferencial para o problema “closure” foi estabelecida segundo a equação (3.73). Agora estabelecer-se-ão as condições de interface de forma que o problema possa ser solucionado.

As condições de equilíbrio na interface, quando **não existe membrana** separando as fases, obedecem a uma relação importante que é a igualdade dos potenciais químicos.

$$\mu_{k\sigma} = \mu_{k\beta} \quad \text{em } A_{\beta\sigma} \quad (3.74)$$

onde $\mu_{k\sigma}$ e $\mu_{k\beta}$ representam os potenciais químicos da espécie k na fase σ e na fase β respectivamente.

Como os potenciais químicos das espécies são função da composição do meio, pode-se escrever

$$\mu_{k\beta} = f(\rho_{k\beta}) \quad (3.75)$$

e

$$\mu_{k\sigma} = f(\rho_{k\sigma}) \quad (3.76)$$

Portanto, existe uma constante $e_{\beta\sigma}^k$, ou seja, um coeficiente de partição, que pode ser determinado através das equações (3.75) e (3.76), relacionando as frações mássicas da espécie k na interface:

$$\rho_{k\beta} = e_{\beta\sigma}^k \rho_{k\sigma} \quad \text{em } A_{\beta\sigma} \quad (3.77)$$

Considerando-se que não há acúmulo de material nas interfaces, a condição de fluxo, normal à uma interface, é dada por

$$\vec{j}_{k\beta}^{\text{INT}} \cdot \vec{n}_{\beta\sigma} + \vec{j}_{k\sigma}^{\text{INT}} \cdot \vec{n}_{\sigma\beta} = 0 \quad \text{em } A_{\beta\sigma} \quad (3.78)$$

onde $\vec{j}_{k\beta}^{\text{INT}}$ é o fluxo da espécie k com respeito à velocidade da interface, na fase β , $\vec{j}_{k\sigma}^{\text{INT}}$ refere-se à fase σ , e os vetores $\vec{n}_{\beta\sigma}$ e $\vec{n}_{\sigma\beta}$ são vetores normais à superfície. Os fluxos podem ser representados por:

$$\vec{n}_{\beta\sigma} \cdot \vec{j}_{k\beta}^{\text{INT}} = \vec{n}_{\beta\sigma} \cdot (\rho_{k\beta} \vec{v}_{k\beta} - \rho_{k\beta} \vec{w}_{\beta\sigma}) \quad \text{em } A_{\beta\sigma} \quad (3.79)$$

$$\vec{n}_{\sigma\beta} \cdot \vec{j}_{k\sigma}^{\text{INT}} = \vec{n}_{\sigma\beta} \cdot (\rho_{k\sigma} \vec{v}_{k\sigma} - \rho_{k\sigma} \vec{w}_{\beta\sigma}) \quad \text{em } A_{\beta\sigma} \quad (3.80)$$

Considerando-se as equações (3.18) e (3.19), para uma espécie genérica k , pode-se escrever, para duas diferentes fases:

$$\vec{j}_{k\beta}^{\text{C}} = \rho_{k\beta} \vec{v}_{k\beta} - \rho_{k\beta} \vec{v}_{C\beta} \quad (3.81)$$

$$\vec{j}_{k\sigma}^{\text{C}} = \rho_{k\sigma} \vec{v}_{k\sigma} - \rho_{k\sigma} \vec{v}_{C\sigma} \quad (3.82)$$

A substituição das equações (3.81) e (3.82) nas equações (3.79) e (3.80), respectivamente, resultará em:

$$\vec{n}_{\beta\sigma} \cdot \vec{j}_{k\beta}^{\text{INT}} = \vec{n}_{\beta\sigma} \cdot \vec{j}_{k\beta}^{\text{C}} + \rho_{k\beta} \vec{n}_{\beta\sigma} \cdot (\vec{v}_{C\beta} - \vec{w}_{\beta\sigma}) \quad \text{em } A_{\beta\sigma} \quad (3.83)$$

$$\vec{n}_{\sigma\beta} \cdot \vec{j}_{k\sigma}^{\text{INT}} = \vec{n}_{\sigma\beta} \cdot \vec{j}_{k\sigma}^{\text{C}} + \rho_{k\sigma} \vec{n}_{\sigma\beta} \cdot (\vec{v}_{C\sigma} - \vec{w}_{\beta\sigma}) \quad \text{em } A_{\beta\sigma} \quad (3.84)$$

Desprezando-se a influência do termo convectivo, devido à consideração de que as velocidades das espécies C são baixas e semelhantes nas diferentes fases, isto é,

$$\bar{n}_{\beta\sigma}(\bar{v}_{C_\beta} - \bar{w}_{\beta\sigma}) \rightarrow 0 \quad (3.85)$$

$$\bar{n}_{\sigma\beta}(\bar{v}_{C_\sigma} - \bar{w}_{\beta\sigma}) \rightarrow 0 \quad (3.86)$$

as equações (3.83) e (3.84) serão representadas por

$$\bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \bar{j}_{k_\beta}^{\text{INT}} = \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \bar{j}_{k_\beta}^{\text{C}} \quad \text{em } A_{\beta\sigma} \quad (3.87A)$$

e

$$\bar{n}_{\sigma\beta} \cdot \bar{j}_{k_\sigma}^{\text{INT}} = \bar{n}_{\sigma\beta} \cdot \bar{j}_{k_\sigma}^{\text{C}} \quad \text{em } A_{\beta\sigma} \quad (3.87B)$$

Levando-se em consideração a equação (3.78), e lembrando-se que $\bar{n}_{\beta\sigma} = -\bar{n}_{\sigma\beta}$, então a soma das equações (3.87A) e (3.87B) resultará em:

$$\bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \bar{j}_{k_\beta}^{\text{C}} = \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \bar{j}_{k_\sigma}^{\text{C}} \quad \text{em } A_{\beta\sigma} \quad (3.88)$$

Assumindo-se as formas generalizadas da equação de Fick para as espécies A e B (equações 3.36 e 3.37), e escrevendo-as particularmente para as duas diferentes fases β e σ , obter-se-ão:

$$\bar{j}_{A_\beta}^{\text{C}} = -\mathcal{D}_{AA_\beta}^* \bar{\nabla} \rho_{A_\beta} - \mathcal{D}_{AB_\beta}^* \bar{\nabla} \rho_{B_\beta} \quad (3.89A)$$

$$\bar{j}_{A_\sigma}^{\text{C}} = -\mathcal{D}_{AA_\sigma}^* \bar{\nabla} \rho_{A_\sigma} - \mathcal{D}_{AB_\sigma}^* \bar{\nabla} \rho_{B_\sigma} \quad (3.89B)$$

assim como

$$\bar{j}_{B_\beta}^{\text{C}} = -\mathcal{D}_{BB_\beta}^* \bar{\nabla} \rho_{B_\beta} - \mathcal{D}_{BA_\beta}^* \bar{\nabla} \rho_{A_\beta} \quad (3.90A)$$

$$\bar{j}_{B_\sigma}^{\text{C}} = -\mathcal{D}_{BB_\sigma}^* \bar{\nabla} \rho_{B_\sigma} - \mathcal{D}_{BA_\sigma}^* \bar{\nabla} \rho_{A_\sigma} \quad (3.90B)$$

Substituem-se, portanto, as equações (3.89A) e (3.89B) na equação (3.88), resultando em:

$$\bar{n}_{\beta\sigma} \cdot (-\mathcal{D}_{AA\beta}^* \bar{\nabla} \rho_{A\beta} - \mathcal{D}_{AB\beta}^* \bar{\nabla} \rho_{B\beta} + \mathcal{D}_{AA\sigma}^* \bar{\nabla} \rho_{A\sigma} + \mathcal{D}_{AB\sigma}^* \bar{\nabla} \rho_{B\sigma}) = 0 \quad \text{em } A_{\beta\sigma} \quad (3.91)$$

De forma similar, substituindo-se (3.90A) e (3.90B) na equação (3.88), obtem-se:

$$\bar{n}_{\beta\sigma} \cdot (-\mathcal{D}_{BB\beta}^* \bar{\nabla} \rho_{B\beta} - \mathcal{D}_{BA\beta}^* \bar{\nabla} \rho_{A\beta} + \mathcal{D}_{BB\sigma}^* \bar{\nabla} \rho_{B\sigma} + \mathcal{D}_{BA\sigma}^* \bar{\nabla} \rho_{A\sigma}) = 0 \quad \text{em } A_{\beta\sigma} \quad (3.92)$$

Quando há resistência adicional devido a uma membrana que separa as fases, existem equações adicionais para o fluxo na interface:

$$\bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \bar{j}_{k\beta}^{\text{INT}} = k_{\beta\sigma}^k (\rho_{k\beta} - \rho_{k\sigma}) \quad \text{em } A_{\beta\sigma} \quad (3.93)$$

e

$$\bar{n}_{\sigma\beta} \cdot \bar{j}_{k\sigma}^{\text{INT}} = k_{\beta\sigma}^k (\rho_{k\sigma} - \rho_{k\beta}) \quad \text{em } A_{\beta\sigma} \quad (3.94)$$

onde $k_{\beta\sigma}^k$ é um coeficiente de transferência de massa chamado de permeabilidade ou permeabilidade por unidade de tempo (CUSSLER, 1984), da membrana com respeito à espécie k .

Neste caso, substituindo-se as equações (3.93) e (3.89A) na equação (3.87A), escritas para a espécie A, obtém-se:

$$k_{\beta\sigma}^A (\rho_{A\beta} - \rho_{A\sigma}) = \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot (-\mathcal{D}_{AA\beta}^* \bar{\nabla} \rho_{A\beta} - \mathcal{D}_{AB\beta}^* \bar{\nabla} \rho_{B\beta}) \quad \text{em } A_{\beta\sigma} \quad (3.95A)$$

De forma similar, as equações (3.94) e (3.89B), substituídas na equação (3.87B), escritas para a espécie A, resultam em

$$k_{\beta\sigma}^A (\rho_{A\sigma} - \rho_{A\beta}) = \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot (+\mathcal{D}_{AA\sigma}^* \bar{\nabla} \rho_{A\sigma} + \mathcal{D}_{AB\sigma}^* \bar{\nabla} \rho_{B\sigma}) \quad \text{em } A_{\beta\sigma} \quad (3.95B)$$

De maneira análoga, para a espécie B, substituindo-se as equações (3.93) e (3.90A) na equação (3.87A), assim como as equações (3.94) e (3.90B) na equação (3.87B), obtém-se:

$$k_{\beta\sigma}^B (\rho_{B\beta} - \rho_{B\sigma}) = \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot (-\mathcal{D}_{BB\beta}^* \bar{\nabla} \rho_{B\beta} - \mathcal{D}_{BA\beta}^* \bar{\nabla} \rho_{A\beta}) \quad \text{em } A_{\beta\sigma} \quad (3.96A)$$

$$k_{\beta\sigma}^B (\rho_{B\sigma} - \rho_{B\beta}) = \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot (+\mathcal{D}_{BB\sigma}^* \bar{\nabla} \rho_{B\sigma} + \mathcal{D}_{BA\sigma}^* \bar{\nabla} \rho_{A\sigma}) \quad \text{em } A_{\beta\sigma} \quad (3.96B)$$

Portanto, as equações que estabelecem as condições de interface do problema, quando não existe membrana, são a (3.91), a (3.92) e a (3.77). Caso exista membrana com resistência adicional à transferência de massa, tem-se as equações (3.91) e (3.92) juntamente com uma das equações (3.95), e uma das equações (3.96).

3.5.3. ESTABELECIMENTO DAS EQUAÇÕES DE INTERFACE EM TERMOS DE MÉDIAS E DESVIOS ESPACIAIS

A essa altura podem-se aplicar as decomposições $(\rho_{k\beta} = \langle \rho_{k\beta} \rangle^\beta + \tilde{\rho}_{k\beta})$ e $(\rho_{k\sigma} = \langle \rho_{k\sigma} \rangle^\sigma + \tilde{\rho}_{k\sigma})$ sobre as equações que estabelecem as condições de interface.

A equação (3.91), sofrendo as devidas decomposições, resultará em:

$$\begin{aligned} & \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot (-\mathcal{D}_{AA\beta}^* \bar{\nabla} \tilde{\rho}_{A\beta} + \mathcal{D}_{AA\sigma}^* \bar{\nabla} \tilde{\rho}_{A\sigma} - \mathcal{D}_{AB\beta}^* \bar{\nabla} \tilde{\rho}_{B\beta} + \mathcal{D}_{AB\sigma}^* \bar{\nabla} \tilde{\rho}_{B\sigma}) \\ & + \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot (-\mathcal{D}_{AA\beta}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{A\beta} \rangle^\beta + \mathcal{D}_{AA\sigma}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{A\sigma} \rangle^\sigma) \\ & + \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot (-\mathcal{D}_{AB\beta}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{B\beta} \rangle^\beta + \mathcal{D}_{AB\sigma}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{B\sigma} \rangle^\sigma) = 0 \quad \text{em } A_{\beta\sigma}. \end{aligned} \quad (3.97)$$

A equação (3.92), decomposta, resultará em

$$\begin{aligned} & \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot (-\mathcal{D}_{BB\beta}^* \bar{\nabla} \tilde{\rho}_{B\beta} + \mathcal{D}_{BB\sigma}^* \bar{\nabla} \tilde{\rho}_{B\sigma} - \mathcal{D}_{BA\beta}^* \bar{\nabla} \tilde{\rho}_{A\beta} + \mathcal{D}_{BA\sigma}^* \bar{\nabla} \tilde{\rho}_{A\sigma}) \\ & + \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot (-\mathcal{D}_{BB\beta}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{B\beta} \rangle^\beta + \mathcal{D}_{BB\sigma}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{B\sigma} \rangle^\sigma) \\ & + \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot (-\mathcal{D}_{BA\beta}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{A\beta} \rangle^\beta + \mathcal{D}_{BA\sigma}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{A\sigma} \rangle^\sigma) = 0 \quad \text{em } A_{\beta\sigma}. \end{aligned} \quad (3.98)$$

Essas equações são aplicadas às interfaces, e, caso não haja membrana, são utilizadas juntamente com a equação (3.77), escrita para os componentes A e B, e decomposta, isto é:

$$\tilde{\rho}_{A\beta} - \mathcal{C}_{\beta\sigma}^A \tilde{\rho}_{A\sigma} = \mathcal{C}_{\beta\sigma}^A \langle \rho_{A\sigma} \rangle^\sigma - \langle \rho_{A\beta} \rangle^\beta \quad \text{em } A_{\beta\sigma} \quad (3.99)$$

$$\tilde{\rho}_{B\beta} - e_{\beta\sigma}^B \tilde{\rho}_{A\sigma} = e_{\beta\sigma}^B \langle \rho_{B\sigma} \rangle^\sigma - \langle \rho_{B\beta} \rangle^\beta \quad \text{em } A_{\beta\sigma} \quad (3.100)$$

Porém, neste problema específico as interfaces apresentam membranas. Portanto, utilizando-se a equação (3.95.A), e decompondo-a, obtém-se:

$$\begin{aligned} \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{AA\beta}^* \bar{\nabla} \tilde{\rho}_{A\beta} + k_{\beta\sigma}^A (\tilde{\rho}_{A\beta} - \tilde{\rho}_{A\sigma}) + \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{AB\beta}^* \bar{\nabla} \tilde{\rho}_{B\beta} = \\ -\bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{AA\beta}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{A\beta} \rangle^\beta - k_{\beta\sigma}^A (\langle \rho_{A\beta} \rangle^\beta - \langle \rho_{A\sigma} \rangle^\sigma) \\ -\bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{AB\beta}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{B\beta} \rangle^\beta \quad \text{em } A_{\beta\sigma}. \end{aligned} \quad (3.101)$$

Para a espécie B, utilizando-se a equação (3.96.A) e decompondo-a, obtém-se:

$$\begin{aligned} \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{BB\beta}^* \bar{\nabla} \tilde{\rho}_{B\beta} + k_{\beta\sigma}^B (\tilde{\rho}_{B\beta} - \tilde{\rho}_{B\sigma}) + \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{BA\beta}^* \bar{\nabla} \tilde{\rho}_{A\beta} = \\ -\bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{BB\beta}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{B\beta} \rangle^\beta - k_{\beta\sigma}^B (\langle \rho_{B\beta} \rangle^\beta - \langle \rho_{B\sigma} \rangle^\sigma) \\ -\bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{BA\beta}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{A\beta} \rangle^\beta \quad \text{em } A_{\beta\sigma} \end{aligned} \quad (3.102)$$

Ainda existem condições de contorno nas entradas e saídas do sistema macroscópico, ou seja, as condições de contorno externas. De uma forma geral, essas condições podem ser representadas como

$$\tilde{\rho}_{k\beta} = f_\beta(\vec{r}) \quad \text{em } A_{\beta e}(t) \quad (3.103)$$

onde $A_{\beta e}(t)$ representa as áreas de entradas e saídas da fase β com o exterior (sistema macroscópico), \vec{r} representa um vetor posição e t representa o tempo.

Portanto, as condições de contorno foram descritas em termos de médias e desvios espaciais. O próximo passo será encontrar uma representação para o desvio espacial.

3.5.4. REPRESENTAÇÃO GERAL DO DESVIO ESPACIAL

Segundo OCHOA-TAPIA *et al.* (1986), a presença dos termos de geração não homogêneos $\vec{\nabla} \cdot \rho_{k\beta} >^\beta$ tanto nas equações diferenciais quanto nas condições de contorno sugerem soluções da seguinte forma para os desvios espaciais:

$$\tilde{\rho}_{k\beta} = \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \tilde{\mathbf{b}}_{\beta\lambda} \cdot \vec{\nabla} \cdot \rho_{k\lambda} >^\lambda + \xi_{\beta}^k \quad (3.104)$$

onde $\tilde{\mathbf{b}}_{\beta\lambda}$ é variável do problema “closure” e ξ_{β}^k uma função arbitrária e conveniente.

Para modelos de duas equações em transferência de calor com um coeficiente de transporte primário e um secundário em cada equação (QUINTARD & WHITAKER, 1993), foram definidas duas variáveis do “closure” diferentes para o desvio de cada fase, uma associada à temperatura da própria fase, e outra associada à temperatura da outra fase, que causaria interferência. Dessa forma, cada coeficiente de transporte nas equações macroscópicas foi associado a uma variável diferente do “closure”. Os mesmos autores, para determinarem os três coeficientes efetivos de transporte (pois no caso, os coeficientes acoplados eram iguais), necessitaram de três problemas “closure” separados.

Fazendo-se uma analogia parcial com o modelo acima referido, definir-se-ão funções do “closure” diferentemente para cada uma das equações, associando-se cada coeficiente de transporte a uma variável. Devemo-nos lembrar que o problema para água e sacarose é constituído por duas equações de transporte, e que os termos dos fluxos difusivos das duas espécies, no sistema de referência sobre os sólidos c , mostram explicitamente a relação de interferência entre os mesmos, sendo desnecessário introduzir a interdependência entre as duas equações mais uma vez, através do problema “closure”. Portanto, será adequado substituir a equação (3.104) nas equações que compõem o “closure”. Os termos semelhantes serão reunidos em cada equação, e os coeficientes igualados a zero. Como a substituição conduzirá a quatro problemas distintos do “closure”, para distingui-los, associam-se os desvios da equação (3.60) a duas variáveis do “closure”, e os desvios da equação (3.61) a outras duas variáveis do “closure”, isto é:

- nas equações onde a espécie difusora principal é a A (o coeficiente de difusão primário é $\mathcal{D}_{AA\beta}^*$ e o secundário $\mathcal{D}_{AB\beta}^*$):

$$\tilde{\rho}_{A\beta} = \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \tilde{f}_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{A\lambda} \rangle^{\lambda} + \xi_{\beta}^A \quad (3.105)$$

$$\tilde{\rho}_{B\beta} = \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \tilde{g}'_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{B\lambda} \rangle^{\lambda} + \xi_{\beta}^B \quad (3.106)$$

- nas equações onde a espécie difusora principal é a B (coeficiente de difusão primário é $\mathcal{D}_{BB\beta}^*$ e o secundário $\mathcal{D}_{BA\beta}^*$):

$$\tilde{\rho}_{B\beta} = \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \tilde{g}_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{B\lambda} \rangle^{\lambda} + \xi_{\beta}^B \quad (3.107)$$

$$\tilde{\rho}_{A\beta} = \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \tilde{f}'_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{A\lambda} \rangle^{\lambda} + \xi_{\beta}^A \quad (3.108)$$

sendo que as funções $\tilde{f}_{\beta\lambda}$, $\tilde{g}'_{\beta\lambda}$, $\tilde{g}_{\beta\lambda}$ e $\tilde{f}'_{\beta\lambda}$, as variáveis do “closure”, só são definidas se existir interface $\beta - \lambda$, isto é:

$$\tilde{f}_{\beta\lambda} = 0, \tilde{g}'_{\beta\lambda} = 0, \tilde{g}_{\beta\lambda} = 0, \tilde{f}'_{\beta\lambda} = 0, \text{ se } A_{\beta\lambda} = 0 \quad (3.109)$$

É importante sublinhar que essas quatro funções dependem apenas da estrutura, ou seja, da forma como as fases são distribuídas, ou da tortuosidade do sistema, não incorporando propriedades intrínsecas das fases, como as concentrações.

Os termos ξ_{β}^A , ξ_{β}^A , ξ_{β}^B e ξ_{β}^B representam funções totalmente arbitrárias. Porém, para viabilizar uma solução simplificada do problema, ξ_{β}^A , ξ_{β}^A , ξ_{β}^B e ξ_{β}^B devem resultar negligenciáveis nas equações que compõem o “closure”. Isto está demonstrado no APÊNDICE 3.

3.5.5. RESUMO DAS EQUAÇÕES DO PROBLEMA "CLOSURE"

Com a equação (3.73), as condições de interface (3.97), (3.98), (3.101), (3.102) e (3.103), e as soluções propostas através das equações (3.105) a (3.108), ficam estabelecidos os problemas que compõem o "closure" segundo as equações que se seguem, que foram totalmente desenvolvidas no APÊNDICE 3. Considera-se A a espécie água, B a espécie sacarose, e três fases, a saber, ν (vacúolo), χ (citoplasma) e κ (parede celular-espaço livre). O problema de contorno é apresentado a seguir.

$\mathcal{D}_{AA_\beta}^* \nabla^2 \bar{f}_\beta = 0 \quad \beta = \nu, \chi, \kappa$	(3.110)
$\bar{n}_{\nu\chi} \cdot \left\{ \left(\mathcal{D}_{AA_\chi}^* \right) \left(\mathbf{I} + \bar{\nabla} \bar{f}_\chi \right) - \left(\mathcal{D}_{AA_\nu}^* \right) \left(\mathbf{I} + \bar{\nabla} \bar{f}_\nu \right) \right\} = 0 \quad \text{em } A_{\nu\chi}$	(3.111)
$k_r^A (\bar{f}_\nu - \bar{f}_\chi) + \bar{n}_{\nu\chi} \cdot \mathcal{D}_{AA_\nu}^* \left(\mathbf{I} + \bar{\nabla} \bar{f}_\nu \right) = 0 \quad \text{em } A_{\nu\chi}$	(3.112)
$\bar{n}_{\chi\kappa} \cdot \left\{ \left(\mathcal{D}_{AA_\kappa}^* \right) \left(\mathbf{I} + \bar{\nabla} \bar{f}_\kappa \right) - \left(\mathcal{D}_{AA_\chi}^* \right) \left(\mathbf{I} + \bar{\nabla} \bar{f}_\chi \right) \right\} = 0 \quad \text{em } A_{\chi\kappa}$	(3.113)
$k_\pi^A (\bar{f}_\chi - \bar{f}_\kappa) + \bar{n}_{\chi\kappa} \cdot \mathcal{D}_{AA_\chi}^* \left(\mathbf{I} + \bar{\nabla} \bar{f}_\chi \right) = 0 \quad \text{em } A_{\chi\kappa}$	(3.114)
$\bar{f}_\beta(\bar{r}) = \bar{f}_\beta(\bar{r} + \bar{l}_i) \quad i = 1, 2, 3 \quad \text{em } A_{\beta e} \quad \beta = \nu, \chi, \kappa$	(3.115)

$\mathcal{D}_{BB_\kappa}^* \nabla^2 \bar{g}_\kappa = 0$	(3.116)
$\bar{n}_{\chi\kappa} \cdot \mathcal{D}_{BB_\kappa}^* \left(\mathbf{I} + \bar{\nabla} \bar{g}_\kappa \right) = 0 \quad \text{em } A_{\chi\kappa}$	(3.117)
$\bar{g}_\kappa(\bar{r}) = \bar{g}_\kappa(\bar{r} + \bar{l}_i) \quad i = 1, 2, 3 \quad \text{em } A_{\kappa e}$	(3.118)

$$\mathcal{D}_{BA_K}^* \nabla^2 \bar{\mathbf{f}}'_K = 0 \quad (3.119)$$

$$\bar{\mathbf{n}}_{\chi K} \cdot \mathcal{D}_{BA_K}^* \left(\mathbf{I} + \bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}'_K \right) = 0 \quad \text{em } A_{\chi K} \quad (3.120)$$

$$\bar{\mathbf{f}}'_K(\bar{\mathbf{r}}) = \bar{\mathbf{f}}'_K(\bar{\mathbf{r}} + \bar{\mathbf{l}}_i) \quad i = 1, 2, 3 \quad \text{em } A_{K e} \quad (3.121)$$

$$\mathcal{D}_{AB_K}^* \nabla^2 \bar{\mathbf{g}}'_K = 0 \quad (3.122)$$

$$\bar{\mathbf{n}}_{\chi K} \cdot \mathcal{D}_{AB_K}^* \left(\mathbf{I} + \bar{\nabla} \bar{\mathbf{g}}'_K \right) = 0 \quad \text{em } A_{\chi K} \quad (3.123)$$

$$\bar{\mathbf{g}}'_K(\bar{\mathbf{r}}) = \bar{\mathbf{g}}'_K(\bar{\mathbf{r}} + \bar{\mathbf{l}}_i) \quad i = 1, 2, 3 \quad \text{em } A_{K e} \quad (3.124)$$

$\bar{\mathbf{l}}_i$ representa uma base de três vetores articulados que são requeridos para descrever espacialmente o modelo periódico de um meio poroso.

3.6. SOBRE O PROBLEMA MACROSCÓPICO

Neste subcapítulo introduzem-se as soluções para os desvios espaciais nas equações de continuidade. Faz-se uma nova decomposição, baseada na hipótese de que ocorre um equilíbrio quase instantâneo entre as fases, a nível de volume médio. Com isso, obtêm-se equações bastante simplificadas, com coeficientes de difusão efetivos que são determinados com dados experimentais macroscópicos. De posse dos coeficientes efetivos, é possível determinar cada coeficiente que aparece nas condições de contorno dos problemas que compõem o "closure", desde que se conheçam as composições típicas e as propriedades de equilíbrio de cada fase, assim como o volume ocupado por cada fase.

3.6.1. OS DESVIOS ESPACIAIS NAS EQUAÇÕES DE CONTINUIDADE

As soluções propostas neste trabalho para os desvios espaciais são introduzidas agora nas equações de continuidade. Substituem-se as equações (3.105) e (3.106) na equação (3.60), e leva-se em consideração que as médias de fases intrínsecas são constantes no volume médio. O resultado será:

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial \langle \rho_A \rangle}{\partial t} + w^* \bar{\nabla} \langle \rho_A \rangle = \\
 & -\bar{\nabla} \sum_{\beta=1}^{\beta=M} \left\{ -\mathcal{D}_{AA\beta}^* \left[\varepsilon_{\beta} \bar{\nabla} \langle \rho_{A\beta} \rangle^{\beta} + \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \bar{\nabla} \langle \rho_{A\lambda} \rangle^{\lambda} \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \beta}}^{\sigma=M} \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \bar{n}_{\beta\sigma} \bar{f}_{\beta\lambda} dA \right. \right. \\
 & \left. \left. + \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \beta}}^{\sigma=M} \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \bar{n}_{\beta\sigma} \xi_{\beta}^A dA \right] \right. \\
 & \left. -\mathcal{D}_{AB\beta}^* \left[\varepsilon_{\beta} \bar{\nabla} \langle \rho_{B\beta} \rangle^{\beta} + \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \bar{\nabla} \langle \rho_{B\lambda} \rangle^{\lambda} \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \beta}}^{\sigma=M} \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \bar{n}_{\beta\sigma} \bar{g}'_{\beta\lambda} dA \right. \right. \\
 & \left. \left. + \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \beta}}^{\sigma=M} \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \bar{n}_{\beta\sigma} \xi_{\beta}^B dA \right] \right\}
 \end{aligned} \tag{3.125}$$

Para o caso da equação (3.61), introduzem-se as equações (3.107) e (3.108) na mesma, e o resultado será:

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial \langle \rho_B \rangle}{\partial t} + w^* \bar{\nabla} \langle \rho_B \rangle = \\
 & -\bar{\nabla} \sum_{\beta=1}^{\beta=M} \left\{ -\mathcal{D}_{BB}^* \left[\varepsilon_{\beta} \bar{\nabla} \langle \rho_{B_{\beta}} \rangle^{\beta} + \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \bar{\nabla} \langle \rho_{B_{\lambda}} \rangle^{\lambda} \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \beta}}^{\sigma=M} \frac{1}{V} \int_{\Lambda_{\beta\sigma}} \bar{n}_{\beta\sigma} \bar{g}_{\beta\lambda} dA \right. \right. \\
 & \left. \left. + \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \beta}}^{\sigma=M} \frac{1}{V} \int_{\Lambda_{\beta\sigma}} \bar{n}_{\beta\sigma} \xi_{\beta}^B dA \right] \right. \\
 & \left. -\mathcal{D}_{BA}^* \left[\varepsilon_{\beta} \bar{\nabla} \langle \rho_{A_{\beta}} \rangle^{\beta} + \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \bar{\nabla} \langle \rho_{A_{\lambda}} \rangle^{\lambda} \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \beta}}^{\sigma=M} \frac{1}{V} \int_{\Lambda_{\beta\sigma}} \bar{n}_{\beta\sigma} \bar{f}_{\beta\lambda} dA \right. \right. \\
 & \left. \left. + \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \beta}}^{\sigma=M} \frac{1}{V} \int_{\Lambda_{\beta\sigma}} \bar{n}_{\beta\sigma} \xi_{\beta}^A dA \right] \right\}
 \end{aligned} \tag{3.126}$$

As equações (3.125) e (3.126) ainda apresentam uma complicação. Somam-se, para as diferentes fases, o produto do coeficiente de difusão pelo gradiente da concentração média na fase. Como não se possuem os dados de composição média em cada fase, para uma dada composição média volumétrica (dado experimental), parte-se da hipótese de um equilíbrio local, ou seja, para uma dada composição, as composições intrínsecas $\langle \rho_{k_{\beta}} \rangle^{\beta}$ em cada fase são calculadas em função dos dados de equilíbrio.

Então, no equilíbrio, a concentração $\langle \rho_{k_{\beta}} \rangle^{\beta}$ na fase β pode ser expressa relativamente às outras fases segundo:

$$\langle \rho_{k_{\beta}} \rangle^{\beta} = e_{\beta\sigma}^k \langle \rho_{k_{\sigma}} \rangle^{\sigma} \quad \text{com } \sigma=1, \dots, M, \sigma \neq \beta \tag{3.127}$$

onde $e_{\beta\sigma}^k$ é o coeficiente de partição que relaciona as composições de cada duas fases diferentes entre si e que pode ser determinado através do potencial químico de equilíbrio para cada fase. O

valor de $e_{\beta\sigma}^k$ é considerado constante para uma dada composição média volumétrica.

outra média espacial corresponderá um novo valor de $e_{\beta\sigma}^k$.

Considera-se A a espécie água, B a espécie sacarose, e três fases, a saber, ν (vacúolo), χ (citoplasma) e κ (parede celular-espaço livre). Cabe destacar que para a sacarose (B), não existem coeficientes de partição, pois essa espécie é significativa apenas no espaço intracelular (parede celular-espaço livre).

Dispondo-se de informação sobre a composição característica de cada fase, sobre as relações termodinâmicas de predição de equilíbrio do potencial químico da água para cada fase, e sobre as respectivas porosidades, obtém-se o somatório das concentrações de massa da espécie A em todas as fases, ou seja, a média volumétrica.

O método que se apresenta a seguir foi desenvolvido neste trabalho com o objetivo de apresentar o problema macroscópico numa forma final simplificada. Considerando-se as fases ν (vacúolo), χ (citoplasma) e κ (parede celular-espaço livre), a média espacial $\langle \rho_A \rangle$ será dada segundo a equação (3.4), isto é:

$$\langle \rho_A \rangle = \varepsilon_\nu \langle \rho_{A\nu} \rangle^\nu + \varepsilon_\chi \langle \rho_{A\chi} \rangle^\chi + \varepsilon_\kappa \langle \rho_{A\kappa} \rangle^\kappa \quad (3.128)$$

onde $\langle \rho_{A\nu} \rangle^\nu$, $\langle \rho_{A\chi} \rangle^\chi$ e $\langle \rho_{A\kappa} \rangle^\kappa$ representam as médias intrínsecas nas fases, e ε_ν , ε_χ , e ε_κ as respectivas porosidades.

Selecionando-se um dado de partida de equilíbrio, por exemplo $\langle \rho_{A\nu} \rangle^\nu$, a média intrínseca da concentração volumétrica na fase vacúolo, pode-se calcular as constantes $e_{\beta\sigma}^k$ através de dados de equilíbrio sorcional entre os solutos e a água, para cada fase. Logo, se as demais fases são computadas, a equação (3.127) é escrita segundo:

$$\langle \rho_{A\nu} \rangle^\nu = e_{\nu\chi}^A \langle \rho_{A\chi} \rangle^\chi = e_{\nu\kappa}^A \langle \rho_{A\kappa} \rangle^\kappa \quad (3.129)$$

Substituindo-se os resultados da equação (3.129) na equação (3.128), obtém-se:

$$\langle \rho_{A_v} \rangle^v = e_{mé\ diq_v}^A \langle \rho_A \rangle, \quad \text{onde} \quad (3.130A)$$

$$e_{mé\ diq_v}^A = \frac{e_{v\chi}^A e_{v\kappa}^A}{\varepsilon_\kappa e_{v\chi}^A + \varepsilon_\chi e_{v\kappa}^A + \varepsilon_v e_{v\chi}^A e_{v\kappa}^A}$$

Analogamente, pode-se reescrever a equação (3.129) para a fase citoplasma, e substituí-la na equação (3.128), resultando em:

$$\langle \rho_{A_\chi} \rangle^\chi = e_{mé\ diq_\chi}^A \langle \rho_A \rangle, \quad \text{onde} \quad (3.130B)$$

$$e_{mé\ diq_\chi}^A = \frac{e_{\chi v}^A e_{\chi\kappa}^A}{\varepsilon_\kappa e_{\chi v}^A + \varepsilon_v e_{\chi\kappa}^A + \varepsilon_\chi e_{\chi v}^A e_{\chi\kappa}^A}$$

Para a fase espaço livre - parede celular o procedimento se repete, obtendo-se:

$$\langle \rho_{A_\kappa} \rangle^\kappa = e_{mé\ diq_\kappa}^A \langle \rho_A \rangle, \quad \text{onde} \quad (3.130C)$$

$$e_{mé\ diq_\kappa}^A = \frac{e_{\kappa v}^A e_{\kappa\chi}^A}{\varepsilon_\chi e_{\kappa v}^A + \varepsilon_v e_{\kappa\chi}^A + \varepsilon_\kappa e_{\kappa v}^A e_{\kappa\chi}^A}$$

Reescrevendo-se o termo $\bar{V} \langle \rho_{A_\lambda} \rangle^\lambda$ como função de $\bar{V} \langle \rho_{A_\beta} \rangle^\beta$ segundo a equação (3.127), tem-se que:

$$\bar{V} \langle \rho_{A_\lambda} \rangle^\lambda = \frac{\bar{V} \langle \rho_{A_\beta} \rangle^\beta}{e_{\beta\lambda}^A} \quad (3.131)$$

Substituindo-se esse resultado na equação (3.125), obter-se-á:

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial \langle \rho_A \rangle}{\partial t} + w^* \bar{\nabla} \langle \rho_A \rangle + \\
 & \bar{\nabla} \sum_{\beta=1}^{\beta=M} -\mathcal{D}_{AA\beta}^* \left(\varepsilon_{\beta} \mathbf{I} + \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \frac{1}{e_{\beta\lambda}^A} \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \beta}}^{\sigma=M} \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \bar{n}_{\beta\sigma} \bar{f}_{\beta\lambda} dA \right) \bar{\nabla} \langle \rho_{A\beta} \rangle^{\beta} + \\
 & \bar{\nabla} \sum_{\beta=1}^{\beta=M} -\mathcal{D}_{AB\beta}^* \left(\varepsilon_{\beta} \mathbf{I} + \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \beta}}^{\sigma=M} \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \bar{n}_{\beta\sigma} \bar{g}'_{\beta\lambda} dA \right) \bar{\nabla} \langle \rho_{B\beta} \rangle^{\beta} + \\
 & \bar{\nabla} \sum_{\beta=1}^{\beta=M} -\mathcal{D}_{AA\beta}^* \left(\sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \beta}}^{\sigma=M} \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \bar{n}_{\beta\sigma} \xi_{\beta}^A dA \right) + \\
 & \bar{\nabla} \sum_{\beta=1}^{\beta=M} -\mathcal{D}_{AB\beta}^* \left(\sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \beta}}^{\sigma=M} \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \bar{n}_{\beta\sigma} \xi_{\beta}^B dA \right) = 0
 \end{aligned} \tag{3.132}$$

onde \mathbf{I} é um tensor unitário, que transforma todo vetor espacial nele mesmo (SLATTERY, 1972).

A equação (3.132) se baseia na hipótese do equilíbrio local. Segundo CRAPISTE *et al.* (1988a), alguns casos estudados por WHITAKER (1977, 1980 e 1983) obtiveram sucesso ao serem resolvidos com a desconsideração dos termos de não equilíbrio.

Substituindo-se, para a espécie A, as equações (3.130A, B e C), expressas numa forma generalizada para uma fase β , na equação (3.132), e procedendo-se à simplificação dos termos

ξ_{β}^A , ξ_{β}^A , ξ_{β}^B e ξ_{β}^B , o resultado será:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \langle \rho_A \rangle}{\partial t} + w^* \bar{\nabla} \langle \rho_A \rangle + \\ & \bar{\nabla} \sum_{\beta=1}^{\beta=M} \left[\left(-\mathcal{D}_{AA\beta}^* \right) e_{medio\beta}^A \left(\varepsilon_{\beta} \mathbf{I} + \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \frac{1}{e_{\beta\lambda}^A} \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \beta}}^{\sigma=M} \int_{A_{\beta\sigma}} \bar{n}_{\beta\sigma} \bar{f}_{\beta\lambda} dA \right) \bar{\nabla} \langle \rho_A \rangle \right] + \\ & \bar{\nabla} \left(-\mathcal{D}_{AB\kappa}^* \right) \left(\varepsilon_{\kappa} \mathbf{I} + \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \kappa}}^{\sigma=M} \int_{A_{\beta\sigma}} \bar{n}_{\beta\sigma} \bar{g}'_{\beta\lambda} dA \right) \bar{\nabla} \langle \rho_B \rangle = 0 \end{aligned} \quad (3.133)$$

Procedendo-se de forma similar quando o componente principal é o B, e a fase β corresponde unicamente ao espaço livre (κ), obtém-se:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \langle \rho_B \rangle}{\partial t} + w^* \bar{\nabla} \langle \rho_B \rangle + \\ & \bar{\nabla} \left(-\mathcal{D}_{BB\kappa}^* \right) \left(\varepsilon_{\kappa} \mathbf{I} + \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \kappa}}^{\sigma=M} \int_{A_{\kappa\sigma}} \bar{n}_{\kappa\sigma} \bar{g}_{\kappa\lambda} dA \right) \bar{\nabla} \langle \rho_B \rangle + \\ & \bar{\nabla} \left(-\mathcal{D}_{BA\kappa}^* \right) e_{medio\beta}^A \left(\varepsilon_{\kappa} \mathbf{I} + \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \frac{1}{e_{\kappa\lambda}^A} \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \kappa}}^{\sigma=M} \int_{A_{\kappa\sigma}} \bar{n}_{\kappa\sigma} \bar{f}'_{\kappa\lambda} dA \right) \bar{\nabla} \langle \rho_A \rangle = 0 \end{aligned} \quad (3.134)$$

Os terceiros e quartos termos das equações (3.133) e (3.134) mostram o resultado das formas generalizadas da equação de Fick (equação (3.36) e equação (3.37)), promediadas sobre todas as fases:

$$\begin{aligned}
 \langle \bar{j}_A^C \rangle = & \left[\sum_{\beta=1}^{\beta=M} (-\mathcal{D}_{AA\beta}^*) e_{medio\beta}^A \left(\varepsilon_\beta \mathbf{I} + \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \frac{1}{C_{\beta\lambda}^A} \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \beta}}^{\sigma=M} \int_{A_{\beta\sigma}} \bar{n}_{\beta\sigma} \bar{f}_{\beta\lambda} dA \right) \bar{v} \langle \rho_A \rangle \right] + \\
 & (-\mathcal{D}_{AB_\kappa}^*) \left(\varepsilon_\kappa \mathbf{I} + \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \kappa}}^{\sigma=M} \int_{A_{\kappa\sigma}} \bar{n}_{\kappa\sigma} \bar{g}'_{\kappa\lambda} dA \right) \bar{v} \langle \rho_B \rangle = 0
 \end{aligned} \quad (3.135)$$

$$\begin{aligned}
 \langle \bar{j}_B^C \rangle = & \left[(-\mathcal{D}_{BB_\kappa}^*) \left(\varepsilon_\kappa \mathbf{I} + \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \kappa}}^{\sigma=M} \int_{A_{\kappa\sigma}} \bar{n}_{\kappa\sigma} \bar{g}_{\kappa\lambda} dA \right) \bar{v} \langle \rho_B \rangle \right] + \\
 & (-\mathcal{D}_{BA_\kappa}^*) e_{medio\kappa}^A \left(\varepsilon_\kappa \mathbf{I} + \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \frac{1}{C_{\kappa\lambda}^A} \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \beta}}^{\sigma=M} \int_{A_{\kappa\sigma}} \bar{n}_{\kappa\sigma} \bar{f}'_{\kappa\lambda} dA \right) \bar{v} \langle \rho_A \rangle = 0
 \end{aligned} \quad (3.136)$$

Definem-se quatro tensores de difusividade mássica efetiva:

$$\underline{\mathcal{D}}_{AA}^* = \sum_{\beta=1}^{\beta=M} \mathcal{D}_{AA\beta}^* \left[e_{me\ di\sigma\beta}^A \left(\varepsilon_\beta \mathbf{I} + \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \beta}}^{\sigma=M} \left(\frac{1}{C_{\beta\sigma}^A} \right) \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \bar{n}_{\beta\sigma} \bar{f}_\beta dA \right) \right] \quad (3.137)$$

$$\underline{\mathcal{D}}_{AB}^* = \mathcal{D}_{AB_\kappa}^* \left[\left(\varepsilon_\kappa \mathbf{I} + \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \kappa}}^{\sigma=M} \frac{1}{V} \int_{A_{\kappa\sigma}} \bar{n}_{\kappa\sigma} \bar{g}'_{\kappa\lambda} dA \right) \right] \quad (3.138)$$

$$\underline{\mathcal{D}}_{BB}^* = \mathcal{D}_{BB_\kappa}^* \left[\left(\varepsilon_\kappa \mathbf{I} + \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \kappa}}^{\sigma=M} \frac{1}{V} \int_{A_{\kappa\sigma}} \bar{n}_{\kappa\sigma} \bar{g}_\kappa dA \right) \right] \quad (3.139)$$

$$\underline{\mathcal{D}}_{BA}^* = \underline{\mathcal{D}}_{BA\kappa}^* \left[e_{mé}^A \text{di}_{q_\kappa} \left(\varepsilon_\kappa \underline{\mathbf{1}} + \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \kappa}}^{\sigma=M} \frac{1}{e_{\kappa\sigma}^A} \frac{1}{V} \int_{A_{\kappa\sigma}} \bar{\mathbf{n}}_{\kappa\sigma} \bar{\mathbf{f}}'_\kappa \, dA \right) \right] \quad (3.140)$$

onde

$$\sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \frac{\bar{\mathbf{f}}_{\beta\lambda}}{e_{\beta\lambda}^A} \cong \frac{\bar{\mathbf{f}}_\beta}{e_{\beta\sigma}^A} \quad (3.141)$$

$$\sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \bar{\mathbf{g}}'_{\kappa\lambda} = \bar{\mathbf{g}}'_\kappa \quad (3.142)$$

$$\sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \bar{\mathbf{g}}_{\kappa\lambda} = \bar{\mathbf{g}}_\kappa \quad (3.143)$$

$$\sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \frac{\bar{\mathbf{f}}'_{\kappa\lambda}}{e_{\kappa\lambda}^A} \cong \frac{\bar{\mathbf{f}}'_\kappa}{e_{\kappa\sigma}^A} \quad (3.144)$$

Os termos das integrais nas equações (3.135) e (3.136) serão representados por:

$$\underline{\Phi}_\beta = \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \beta}}^{\sigma=M} \underline{\Phi}_{\beta\sigma} = \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \beta}}^{\sigma=M} \left(\frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \bar{\mathbf{n}}_{\beta\sigma} \bar{\mathbf{f}}_\beta \, dA \right) \quad (3.145)$$

$$\underline{\Gamma}'_\kappa = \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \kappa}}^{\sigma=M} \underline{\Gamma}'_{\kappa\sigma} = \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \kappa}}^{\sigma=M} \left(\frac{1}{V} \int_{A_{\kappa\sigma}} \bar{\mathbf{n}}_{\kappa\sigma} \bar{\mathbf{g}}'_\kappa \, dA \right) \quad (3.146)$$

$$\underline{\Gamma}_\kappa = \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \kappa}}^{\sigma=M} \underline{\Gamma}_{\kappa\sigma} = \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \kappa}}^{\sigma=M} \left(\frac{1}{V} \int_{A_{\kappa\sigma}} \bar{\mathbf{n}}_{\kappa\sigma} \bar{\mathbf{g}}_\kappa \, dA \right) \quad (3.147)$$

$$\Phi'_{\kappa} = \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \kappa}}^{\sigma=M} \Phi'_{\kappa} = \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \kappa}}^{\sigma=M} \left(\frac{1}{V} \int_{A_{\kappa\sigma}} \bar{n}_{\kappa\sigma} \bar{f}'_{\kappa} dA \right) \quad (3.148)$$

onde Φ_{β} , Γ'_{κ} , Γ_{κ} e Φ'_{κ} são parâmetros que medem o grau de dificuldade do transporte das espécies através das fases, em função da configuração das interfaces e da influência das propriedades físicas do meio sobre o transporte nas interfaces, e $\Phi_{\beta\sigma}$, $\Gamma'_{\kappa\sigma}$, $\Gamma_{\kappa\sigma}$ e $\Phi'_{\kappa\sigma}$ são parâmetros que medem tal dificuldade com relação a um lado específico da interface, isto é, numa face que contacta a fase β (por exemplo, o vacúolo) com uma membrana que faz interface entre as fases β - σ (por exemplo, o tonoplasto, entre o vacúolo e o citoplasma).

Por fim, substituindo-se as equações (3.137) a (3.140) nas equações (3.133) e (3.134), o resultado para a espécie A será:

$$\frac{\partial \langle \rho_A \rangle}{\partial t} + w^* \bar{V} \langle \rho_A \rangle + \bar{V} \left(-\mathcal{D}_{AA}^* \bar{V} \langle \rho_A \rangle - \mathcal{D}_{AB}^* \bar{V} \langle \rho_B \rangle \right) = 0 \quad (3.149)$$

enquanto que para a espécie B será:

$$\frac{\partial \langle \rho_B \rangle}{\partial t} + w^* \bar{V} \langle \rho_B \rangle + \bar{V} \left(-\mathcal{D}_{BB}^* \bar{V} \langle \rho_B \rangle - \mathcal{D}_{BA}^* \bar{V} \langle \rho_A \rangle \right) = 0 \quad (3.150)$$

Pode-se observar que as equações (3.149) e (3.150) adotaram a forma das equações de continuidade para as espécies A e B, agora para todo o meio poroso. As difusividades são efetivas, dependentes das difusividades nas fases, da porosidade das mesmas, dos parâmetros que expressam o fator forma (Φ_{β} , Γ'_{κ} , Γ_{κ} e Φ'_{κ}), e dos coeficientes de partição entre as fases. Os coeficientes de partição resultam da consideração das relações de equilíbrio sorcional entre as fases a nível celular, com base na hipótese do equilíbrio local.

Portanto, as equações se reduziram a uma forma simples que possibilita a determinação dos coeficientes efetivos através de dados experimentais tomados macroscopicamente. O que diferencia tal modelo dos comumente utilizados em desidratação osmótica é a possibilidade de avaliar o impacto dos diferentes parâmetros que compõem cada coeficiente efetivo. Essa avaliação

se dá através da resolução de "closure", o que caracteriza a separação entre este problema e o problema macroscópico.

CONCLUSÕES

Desenvolveu-se um modelo matemático, utilizando-se o método das médias volumétricas, para a transferência de massa em sistemas multifásicos e multicomponentes. As equações de transporte em cada fase foram promediadas e então somadas, resultando num modelo representado por equações que seguem uma cinética do tipo difusiva e que considera a interferência entre os fluxos das espécies. Com dados experimentais de concentração é possível prever os coeficientes efetivos de tais equações, que agrupam diversos parâmetros, a saber: porosidade das fases e distribuição física das mesmas, coeficientes de difusão efetivos nas fases, permeabilidade das membranas, fator forma e coeficientes de partição entre as fases. Portanto, o modelo apresenta um problema macroscópico desacoplado do problema a nível de célula.

O "closure" foi detalhadamente estabelecido, representado por quatro diferentes problemas, cuja solução depende da configuração das interfaces e das condições de fluxo sobre as mesmas. Os coeficientes de difusão das fases, assim como a permeabilidade das membranas, são parâmetros das equações desses problemas de contorno, que por sua vez se agrupam nos coeficientes de difusão efetivos que constituem o problema macroscópico.

Capítulo IV

APLICAÇÃO DO MODELO PARA DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE DIFUSÃO EFETIVOS GLOBAIS

INTRODUÇÃO

Para a validação do modelo, realizaram-se ensaios de desidratação por impregnação em batatas, variedade, Bintje imersas em solução aquosa de sacarose a 50%, na temperatura de 27°C. Determinaram-se os perfis de concentração de água e sacarose que se desenvolveram ao longo do tempo.

Em geral, os dados de desidratação osmótica reportados na literatura são de concentração média de água e agente impregnante em corpos sólidos de geometrias variadas, o que não oferece nenhuma possibilidade de avaliação exata de modelos. Por outro lado, a determinação experimental de perfis de concentração se aproxima muito mais da realidade que ocorre a nível celular (ou microscópico). O modelo matemático apresentado no CAPÍTULO 3 resolve o sistema para perfis macroscópicos, sobre um comprimento L característico para o processo. Neste problema são computados tanto a interferência do fluxo de uma espécie sobre outra, quanto o encolhimento macroscópico do material.

As condições interfaciais do meio poroso, a nível microscópico, serão consideradas posteriormente no problema "closure" (CAPÍTULO 5).

O presente capítulo é iniciado com a descrição da metodologia para a determinação experimental dos perfis de concentração, conduzindo-se os ensaios de modo que a transferência seja unidimensional (item 4.1).

A seguir, aborda-se a questão do encolhimento do material, cujo tratamento é também unidimensional (item 4.2).

No item 4.3, as equações de transporte para a água e a sacarose (equações 3.149 e 3.150) são estabelecidas para a geometria de uma placa plana, sujeitas ao encolhimento unidimensional.

No item 4.4, os coeficientes de difusão efetivos globais principais e cruzados são determinados com os dados experimentais, e resultam funções da concentração.

4.1. MATERIAIS E MÉTODOS - DETERMINAÇÃO DE PERFIS DE UMIDADE E DE SACAROSE

Ensaio de desidratação por impregnação, em solução aquosa com 50% de sacarose a 27°C, foram realizados com batatas, assegurando-se uma geometria plana. Determinaram-se perfis de umidade e concentração de sacarose para três tempos diferentes de tratamentos (3, 6 e 12 hs).

Batatas variedade Bintje foram recobertas com cola de silicone sobre a casca, com 24 horas de antecedência ao ensaio para que ocorresse o seu endurecimento. A cola teve como objetivo impedir a transferência de matéria através da respectiva superfície. A seguir as batatas foram cortadas pela metade na direção transversal ao seu eixo maior, expondo, portanto, uma superfície plana. Três metades foram fixadas num vaso termostaticado contendo aproximadamente 10 kg de solução aquosa de sacarose a 50%, 27°C. A fixação foi realizada através de fios revestidos com material plástico. Utilizou-se também vigorosa agitação mecânica para eliminar o controle externo à transferência de massa. O esquema da montagem está demonstrado na **FIGURA 4.1**. As outras três metades das batatas foram utilizadas para a determinação da umidade inicial e do teor de açúcares iniciais presentes no tubérculo

correspondente (essas análises são referidas a seguir). A difusão ocorreu na direção axial devido ao isolamento das laterais da batata com a cola de silicone.

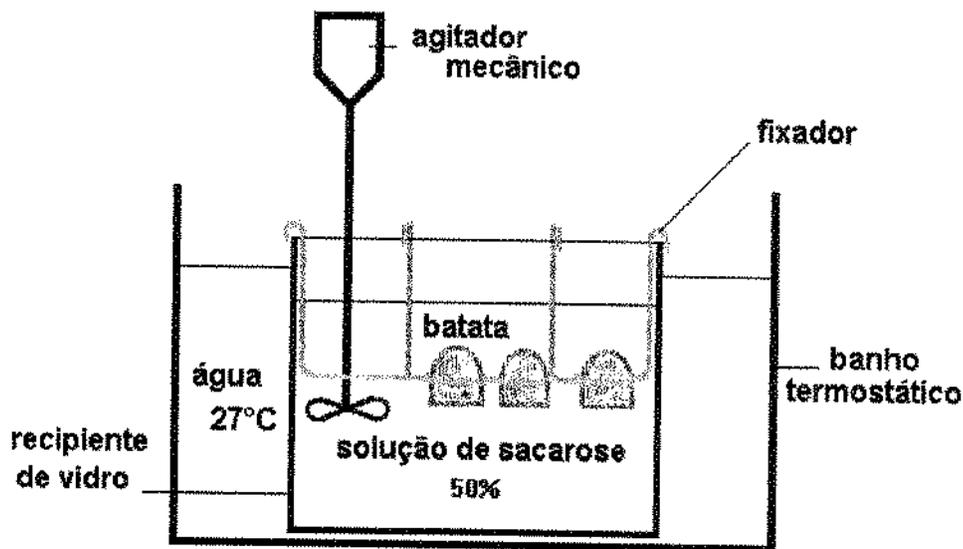


FIGURA 4.1: *Equipamento utilizado para realizar os ensaios de determinação de perfis de concentração em batata imersa em solução de sacarose a 50%, 27°C.*

O perfil de umidade na direção axial foi determinado ao término de 3, 6 e 12 horas de processo em pelo menos duas amostras (os dados experimentais encontram-se tabelados no APÊNDICE 7). Após o tempo determinado, uma metade era retirada do recipiente, limpava-se a superfície exposta com material absorvente umedecido, para eliminar a solução em excesso, e retirava-se a cobertura de silicone da região a ser fatiada. Cortavam-se as fatias com lâminas de aço, num aparelho construído em alumínio para fixar as batatas e movimentá-las ao longo de um trilho em direção à lâmina (FIGURA 2.1, CAPÍTULO 2). As fatias eram imediatamente protegidas com um filme plástico. Cada fatia era vazada por um tubo cilíndrico cortante de 41,0 mm de diâmetro e a rodela obtida era rapidamente acondicionada e fechada em pesa-filtro previamente pesado. A batata após o processo não apresentava tanta firmeza quanto a batata

fresca. Portanto, para garantir mais exatidão na estimativa da espessura das fatias, determinou-se a densidade de cada uma delas por picnometria, tomando-se suas próprias rebarbas. O fluido utilizado foi solução de sacarose em concentrações próximas às esperadas na fatia, o que foi possível em função de diversos ensaios prévios. Após a determinação da densidade, os pesa-filtros que continham a fatia de diâmetro conhecido eram pesados. A densidade permitia calcular a espessura mais exata da fatia, já que seu diâmetro era conhecido. Após a pesagem adicionava-se etanol quente, 95%, P.A., sobre as amostras, secavam-se as mesmas em estufa de recirculação a 50°C, e então elas eram levadas à estufa a vácuo, 60°C, até peso constante. O papel do etanol é garantir que não aconteça nenhuma hidrólise enzimática durante a secagem a temperaturas moderadas, e também facilitar a posterior extração de açúcar. Após a determinação de umidade, a amostra seca era levada à extração dos açúcares em água, sob vigorosa agitação. A solução era então clarificada e os açúcares redutores analisados pelo método colorimétrico de Somogy-Nelson (SOMOGY, 1945, e NELSON, 1944). Os açúcares totais eram determinados após a inversão da sacarose com ácido clorídrico a 68-70° C pelo mesmo método. A diferença, multiplicada por 0,95, resulta na porcentagem de sacarose. Com os teores de sólidos totais e de sacarose, dados em peso/peso, e as densidades das fatias (peso/volume), foi possível calcular a concentração volumétrica dos sólidos e da sacarose nas amostras.

A **FIGURA 4.2** mostra um esquema do processo juntamente com as análises realizadas na determinação dos perfis de concentração de água e sacarose.

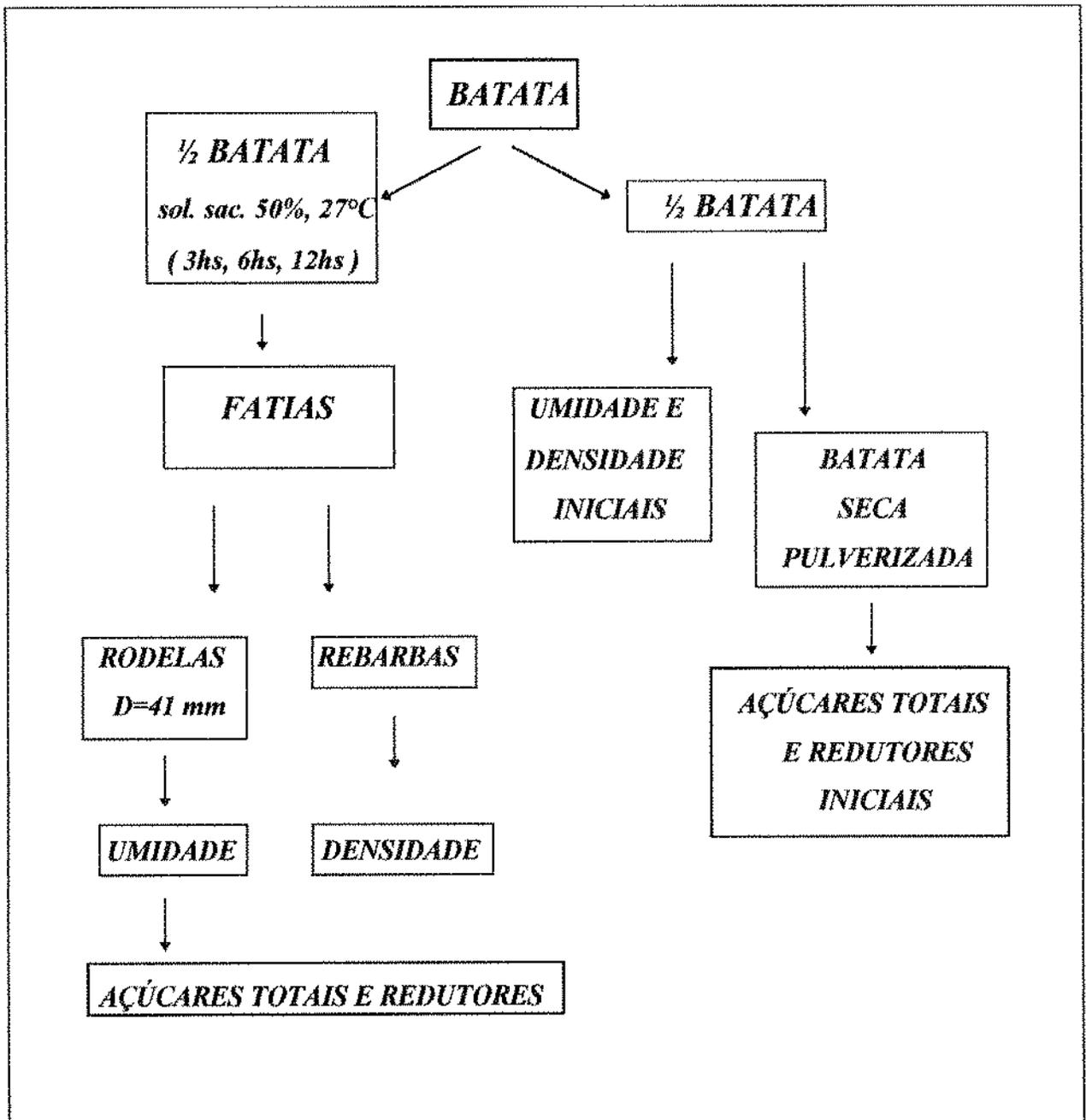


FIGURA 4.2: *Esquematização do processo e análises correspondentes para a determinação de perfis de concentração volumétrica de água e sacarose desenvolvidos em batata variedade Bintje imersa em solução aquosa de sacarose (50%, 27°C).*

4.2. SOBRE O ENCOLHIMENTO

As equações diferenciais (3.149) e (3.150) apresentam um termo de transporte convectivo de encolhimento. Teoricamente as leis da mecânica poderiam ser usadas para analisar o encolhimento do sistema e avaliar a velocidade de encolhimento \bar{w}^* , o que seria um problema extremamente complexo em termos de resolução. No entanto, há a possibilidade de se considerar uma informação experimental sobre encolhimento, associando-a à composição do material.

Além da obtenção de uma equação constitutiva para o encolhimento, uma outra simplificação é buscar um sistema de coordenadas mais adequado.

Quando a deformação implica somente na variação das dimensões do corpo, uma solução é a utilização das coordenadas lagrangianas. Neste caso, cada ponto nodal está posicionado num referencial independente do tempo, que é a matriz do polímero puro. Esse sistema de coordenadas é também chamado de coordenadas sólidas ou materiais, e tem sido extensivamente aplicado (DO AMARAL SOBRAL & ROQUES, 1992). Neste caso, as tensões internas geradas pela deformação, que afetam o potencial químico, estarão sendo negligenciadas.

Parte-se da hipótese inicial de que a massa total de sólidos c (m_C) no sistema macroscópico permanece constante:

$$m_C = \langle \rho_C^0 \rangle V^0 \quad (4.1)$$

onde $\langle \rho_C^0 \rangle$ é a concentração média espacial inicial dos sólidos c , e V^0 é o volume da amostra tomada no sistema macroscópico.

Em cada fase tem-se $\langle \rho_{C\beta} \rangle$, o termo promediado (como definido pela equação 3.2) que representa a concentração volumétrica média dos sólidos que permanecem sempre numa mesma fase, não podendo difundir entre as mesmas. O termo $\langle \rho_C \rangle$ representa a soma da propriedade em todas as fases, segundo a equação (3.51). Considerando-se uma amostra volumétrica $V(t)$ medida num instante t , e integrando-se a concentração média nesse volume, obtém-se a massa total de sólidos, isto é:

$$m_C = \int_{V(t)} \langle \rho_C \rangle dV \quad (4.2)$$

onde $\langle \rho_C \rangle$ dificilmente será independente da posição.

As equações acima resultam em:

$$V^0 = \frac{m_C}{\langle \rho_C^0 \rangle} = \frac{\int_{V(t)} \langle \rho_C \rangle dV}{\langle \rho_C^0 \rangle} \quad (4.3)$$

O coeficiente de encolhimento "global" (s_b), que relaciona o volume da amostra num instante t , $[V(t)]$, com o volume inicial (V^0), é dado por:

$$s_b = \frac{V(t)}{V^0} = \frac{V(t) \langle \rho_C^0 \rangle}{\int_{V(t)} \langle \rho_C \rangle dV} = \frac{\langle \rho_C^0 \rangle}{\frac{1}{V(t)} \int_{V(t)} \langle \rho_C \rangle dV} \quad (4.4)$$

Essa é a relação entre os volumes nos quais encontra-se uma dada quantidade de material fixo, que não difunde (m_C), em dois instantes diferentes, t_0 e t .

Considerando-se que os sólidos permanentes C contidos no volume médio num instante inicial ($\langle \rho_C^0 \rangle$) são independentes da posição macroscópica, tem-se um coeficiente de encolhimento local:

$$s^* = \frac{\langle \rho_C^0 \rangle}{\langle \rho_C \rangle} \quad (4.5)$$

com $\langle \rho_C \rangle$ constante no volume médio, e portanto, s^* constante no mesmo volume (a nível celular ou microscópico), porém, variando com o tempo e a posição macroscópica.

Evidentemente, como s^* representa um coeficiente de encolhimento local, é possível tomar dados experimentalmente através de medidas sobre o material nas condições iniciais e nas condições de equilíbrio com a solução osmótica, o que garante que $\langle \rho_C \rangle$ esteja uniforme ao longo de toda a amostra. Como a massa (m_C) não deixa o material, medidas da variação do volume são suficientes para determinar s^* . Portanto, o coeficiente de encolhimento expresso

segundo a equação (4.5) coincide com o encolhimento calculado no CAPÍTULO 2, onde obteve-se uma equação constitutiva para o mesmo, determinada através de medidas no equilíbrio (equação 2.8).

Abordar-se-á agora a questão sobre o sistema de coordenadas, onde a análise será reduzida aos casos de encolhimento unidimensionais (placa, cilindro e esfera), em que há apenas um componente de \bar{w}^* , dado por:

$$\bar{w}^* = w^* \cdot \bar{e}_z \quad (4.6)$$

onde \bar{e}_z representa o vetor unitário na direção de uma coordenada espacial z , euleriana.

Considerar-se-á o caso em que a transferência de massa e o deslocamento da matriz sólida seguem a direção de uma mesma coordenada, e o termo de fluxo de massa (difusivo), assim como as condições de contorno para a equação da continuidade, podem ser especificados apenas em termos de distribuição de concentração. Neste caso as equações de movimento não são necessárias para resolver o problema de difusão (BILLOVITS & DURNING, 1989).

A coordenada material (z) é definida como uma coordenada reduzida "adimensional" acompanhando o movimento do material insolúvel, o que faz com que a velocidade de encolhimento seja nula, isto é, $\bar{w}^* = 0$. Assim, a coordenada acompanha sempre os deslocamentos do material não aquoso durante o encolhimento. Uma variação incremental na massa (m_C) do material pode ser expressa como:

$$dz = \frac{dm_C}{m_C} = \frac{\langle \rho_C \rangle d(\boldsymbol{z}) \cdot l_1 \cdot l_2}{\langle \rho_C^0 \rangle L_0 \cdot l_1 \cdot l_2} \quad (4.7)$$

onde \boldsymbol{z} representa a coordenada espacial do sistema original, e (l_1) e (l_2) são comprimentos genéricos nas outras coordenadas.

Das equações (4.5) e (4.7), obtém-se a forma diferencial generalizada para a mudança de uma coordenada inicial \boldsymbol{z} para uma nova coordenada z que acompanha o encolhimento:

$$dz = \frac{d(\boldsymbol{z})}{s^* L^0} \quad (4.8)$$

Portanto, a equação (4.8) possibilita transformar uma equação escrita nas coordenadas eulerianas para as coordenadas lagrangianas.

4.3. A EQUAÇÃO DE TRANSPORTE UNIDIMENSIONAL EM COORDENADAS MATERIAIS

Como o problema em questão é de difusão na direção z , as equações de difusão para as espécies A e B podem ser simplificadas. A equação (3.149) para a espécie A, escrita para placas planas (unidimensional) na coordenada espacial z (euleriana), resultará em:

$$\frac{\partial \langle \rho_A \rangle}{\partial t} + w^* \frac{\partial \langle \rho_A \rangle}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left(-D_{AA}^* \frac{\partial \langle \rho_A \rangle}{\partial z} - D_{AB}^* \frac{\partial \langle \rho_B \rangle}{\partial z} \right) = 0 \quad (4.9)$$

enquanto que para a espécie B, a equação (3.150) será:

$$\frac{\partial \langle \rho_B \rangle}{\partial t} + w^* \frac{\partial \langle \rho_B \rangle}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left(-D_{BB}^* \frac{\partial \langle \rho_B \rangle}{\partial z} - D_{BA}^* \frac{\partial \langle \rho_A \rangle}{\partial z} \right) = 0 \quad (4.10)$$

D_{AA} , D_{AB} , D_{BB} e D_{BA} representam as componentes principais na direção z dos tensores de difusão efetiva definidos nas equações (3.149) e (3.150).

Para modificar-se a coordenada, substitui-se a equação (4.8) na equação (4.9), o que resulta em:

$$\frac{\partial \langle \rho_A \rangle}{\partial t} + \frac{1}{L_0 s^*} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{-D_{AA}^*}{L_0 s^*} \frac{\partial \langle \rho_A \rangle}{\partial z} + \frac{-D_{AB}^*}{L_0 s^*} \frac{\partial \langle \rho_B \rangle}{\partial z} \right) = 0 \quad (4.11)$$

Da mesma forma, substituindo-se a equação (4.8) na equação (4.10), fica-se com:

$$\frac{\partial \langle \rho_B \rangle}{\partial t} + \frac{1}{L_0 s^*} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{-D_{BB}^*}{L_0 s^*} \frac{\partial}{\partial z} \langle \rho_B \rangle + \frac{-D_{BA}^*}{L_0 s^*} \frac{\partial}{\partial z} \langle \rho_A \rangle \right) = 0 \quad (4.12)$$

As condições iniciais e de contorno para as equações (4.11) e (4.12) são dadas a seguir.

Condição inicial:

- concentração média inicial da espécie k , ($\langle \rho_k^0 \rangle$), independente da posição:

$$\langle \rho_k \rangle = \langle \rho_k^0 \rangle, \quad t = 0 \quad (4.13)$$

Condições de contorno na superfície:

- concentração média de equilíbrio da espécie k ($\langle \rho_k^{eq} \rangle$) com a solução externa constante, caso a solução seja infinita, e não haja resistência externa.

$$\langle \rho_k \rangle = \langle \rho_k^{eq} \rangle, \quad z = L \quad (4.14)$$

Havendo resistência externa, deve-se utilizar a condição de contorno (CUSSLER, 1984):

$$-D^* \frac{\partial \rho_k}{\partial z} \Big|_{z=L} = L_0 s^* k_m^k (\langle \rho_k^{eq} \rangle - \langle \rho_k \rangle) \quad (4.15)$$

onde D^* representa genericamente os coeficientes de difusão globais e k_m^k representa o coeficiente de transferência de massa. Porém, se a agitação for vigorosa, pode-se considerar a resistência externa desprezível. Portanto, utilizar-se-á a condição de contorno (4.14).

4.4. COEFICIENTES DE TRANSPORTE

Para a estimativa dos coeficientes de difusão efetivos no problema macroscópico, utilizou-se o método implícito de diferenças finitas de Crank-Nicolson, apropriado para equações diferenciais parabólicas (AMES, 1977), aplicado às equações (4.11) e (4.12). O método apresenta estabilidade incondicional, além de boa precisão, e o sistema algébrico gerado pode ser facilmente resolvido para problemas unidimensionais.

Em função da geometria do sistema, que condicionou o fenômeno ao transporte unidimensional, considerou-se a direção axial da batata, ao longo de 7 mm, comprimento inicial suficiente para incluir as modificações nas concentrações medidas experimentalmente. A avaliação no tempo correspondeu a 12 horas. A malha foi dividida em 35 partes no espaço, e em 1000 intervalos de tempo. A relação $D^* \Delta t / \left[(L_0 s^*)^2 \Delta z^2 \right]$ ficou em torno de 0,2, inferior a 0,5, que é condição básica para a estabilidade do esquema (AMES, 1977).

Definiram-se as variáveis adimensionais para água (C_i^n) e sacarose (G_i^n)

$$C_i^n = \frac{\rho_A - \rho_A^{eq}}{\rho_A^0 - \rho_A^{eq}} \quad (4.16)$$

$$G_i^n = \frac{\rho_B - \rho_B^{eq}}{\rho_B^0 - \rho_B^{eq}} \quad (4.17)$$

com o índice i representando a direção z , e o índice n representando o passo no tempo t , onde ρ_A^{eq} e ρ_B^{eq} são as concentrações volumétricas de equilíbrio dos respectivos componentes na superfície do sólido, ρ_A^0 e ρ_B^0 são as concentrações volumétricas iniciais e ρ_A e ρ_B representam as concentrações ao longo do sólido, em função do tempo. As equações (4.16) e (4.17), quando substituídas nas equações (4.11) e (4.12), resultaram em:

$$\frac{\partial C_1^n}{\partial t} + \frac{1}{L_0 s^*} \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{-D_{AA}^*}{L_0 s^*} \frac{\partial C_1^n}{\partial z} + \frac{-D_{AB}^*}{L_0 s^*} \left(\frac{\rho_B^0 - \rho_B^{eq}}{\rho_A^0 - \rho_A^{eq}} \right) \frac{\partial G_1^n}{\partial z} \right] = 0 \quad (4.18)$$

$$\frac{\partial G_1^n}{\partial t} + \frac{1}{L_0 s^*} \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{-D_{BB}^*}{L_0 s^*} \frac{\partial G_1^n}{\partial z} + \frac{-D_{BA}^*}{L_0 s^*} \left(\frac{\rho_A^0 - \rho_A^{eq}}{\rho_B^0 - \rho_B^{eq}} \right) \frac{\partial C_1^n}{\partial z} \right] = 0 \quad (4.19)$$

As equações (4.18) e (4.19) foram discretizadas, podendo ser encontradas no APÊNDICE 4 - PARTE 1.

Quanto ao coeficiente de encolhimento (s^*), no CAPÍTULO 2 apresentou-se uma relação constitutiva para o mesmo, através da equação (2.8). No entanto, esta equação é função da umidade da batata, dada em % (p/p). Uma expressão equivalente, porém correlacionada aos adimensionais de concentração de água, é dada a seguir:

$$s^*(C_1^n) = 6,2975 \cdot 10^{-1} \cdot (C_1^n)^3 - 6,7791 \cdot 10^{-1} \cdot (C_1^n)^2 + 2,9383 \cdot 10^{-1} \cdot (C_1^n) + 7,5622 \cdot 10^{-1} \quad (4.20)$$

Na integração das equações (4.18) e (4.19), supôs-se que os coeficientes de difusão são função da concentração. Após diversas tentativas prévias baseadas em CRANK (1975), considerou-se apropriado para representar os coeficientes difusionais (D_{AA}^* e D_{BA}^*) a seguinte expressão:

$$D^*(C_1^n) = D_0 [1 + (1 - \exp(a C_1^n))] \quad (4.21)$$

Para representar os coeficientes difusionais dependentes da concentração de sacarose (D_{BB}^* e D_{AB}^*), considerou-se adequada a equação linear:

$$D^*(G_1^n) = D_0 (1 + a G_1^n) \quad (4.22)$$

D_0 e a são constantes, D^* representa D_{AA}^* ou D_{BA}^* na equação (4.21), e D_{BB}^* ou D_{AB}^* na equação (4.22). As constantes D_0 e a , de cada coeficiente de difusão, são os parâmetros de ajuste entre os perfis de concentração de água e de sacarose experimentais e os dados simulados.

O programa é iniciado com estimativas aproximadas de valores para as duas constantes de cada um dos quatro coeficientes que aparecem nas equações (4.18) e (4.19). O esquema de resolução é alternado. A partir das concentrações iniciais de água e sacarose, calcula-se, para o primeiro passo no tempo, o perfil de sacarose (eq. 4.19). Esse perfil é inserido na equação que estima o perfil definitivo de água (eq. 4.18), ainda para o primeiro passo. Agora o perfil de água resultante alimentará a equação (4.19) para o segundo passo no tempo. Assim, já no segundo instante tem-se um perfil de água para a equação de sacarose. Evidentemente a solução é aproximada, pois sempre existirá uma defasagem de um passo no tempo, entre as duas equações, e também com os coeficientes de difusão e as expressões de encolhimento, que são dependentes das concentrações, isto é, a concentração é calculada para um próximo passo no tempo com a difusividade e o encolhimento calculados com a concentração anterior.

Ao cabo de todas as iterações no tempo, compararam-se as concentrações estimadas com aquelas determinadas experimentalmente, e calcularam-se a soma dos quadrados das diferenças. O total de parâmetros que deviam ser ajustados eram oito. Buscou-se a otimização de cada um dos parâmetros, fazendo-se os demais constantes. Para tanto, procedeu-se a uma modificação em um dos termos dos coeficientes, e em função da diferença resultante, computada como a soma dos quadrados das diferenças, o próximo incremento no coeficiente foi positivo ou negativo. A busca se deu através de incrementos constantes em módulo. Repetiu-se até que nenhuma modificação fosse capaz de melhorar o resultado. Os incrementos foram então reduzidos, e o processo reiniciado com as novas estimativas para os termos dos coeficientes. Os incrementos nunca ultrapassaram 1,7 % do valor do menor parâmetro.

As constantes resultantes para cada coeficiente de difusão efetivo ajustado em função dos dados experimentais se encontram na **TABELA 4.1**. Os resultados experimentais estão tabelados no **APÊNDICE 7**, sendo que os valores de entrada utilizados no esquema de resolução encontram-se na **TABELA AP7.10**.

TABELA 4.1: Constantes ajustadas para os coeficientes de difusão efetivos, em função da concentração adimensionalizada de água ou sacarose, segundo as equações (4.21) e (4.22)

CONSTANTES:	D_{AA}^*	D_{BA}^*	D_{BB}^*	D_{AB}^*
$D_0 \times 10^{10}$ (m ² /s)	1,825	$-9,72 \cdot 10^{-2}$	$4,25 \cdot 10^{-1}$	$2,78 \cdot 10^{-2}$
a	-0,59	-0,102	-0,59	23,24

Observa-se na TABELA 4.1 que o coeficiente D_{BA}^* resultou negativo. Essa ocorrência já foi observada com coeficientes cruzados, como pode-se constatar em WEIR & DOLE (1958) e FUJITA & GOSTING (1956).

A FIGURA 4.3 compara os perfis estimados teoricamente para a água com os resultados determinados experimentalmente. A FIGURA 4.4 faz a mesma comparação para a sacarose.

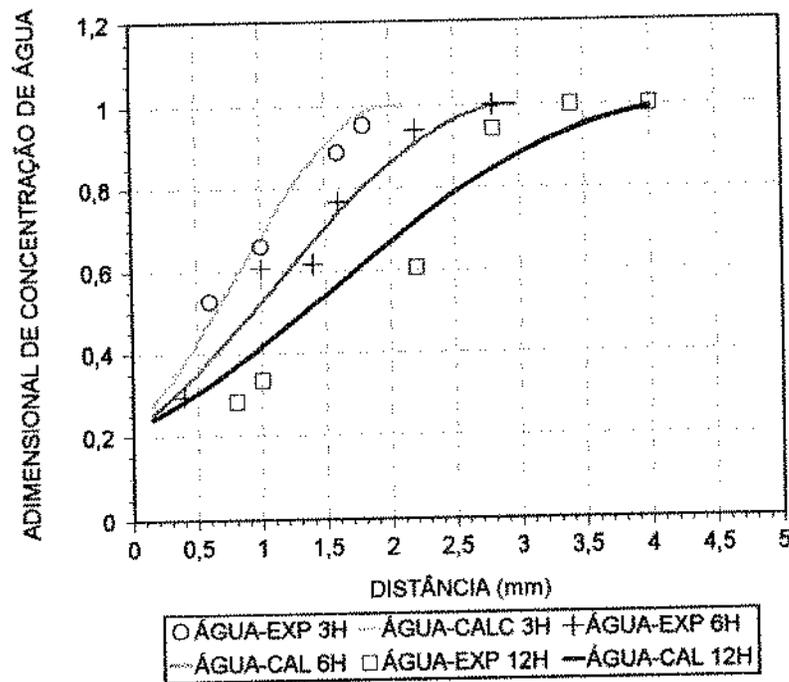


FIGURA 4.3: Comparação entre dados de concentração de água experimentais e calculados segundo as equações (4.18) e (4.19), em função do comprimento axial da batata, imersa em solução aquosa de sacarose (50%, p/p), a 27°C. Tempos de processo: 3, 6 e 12 horas.

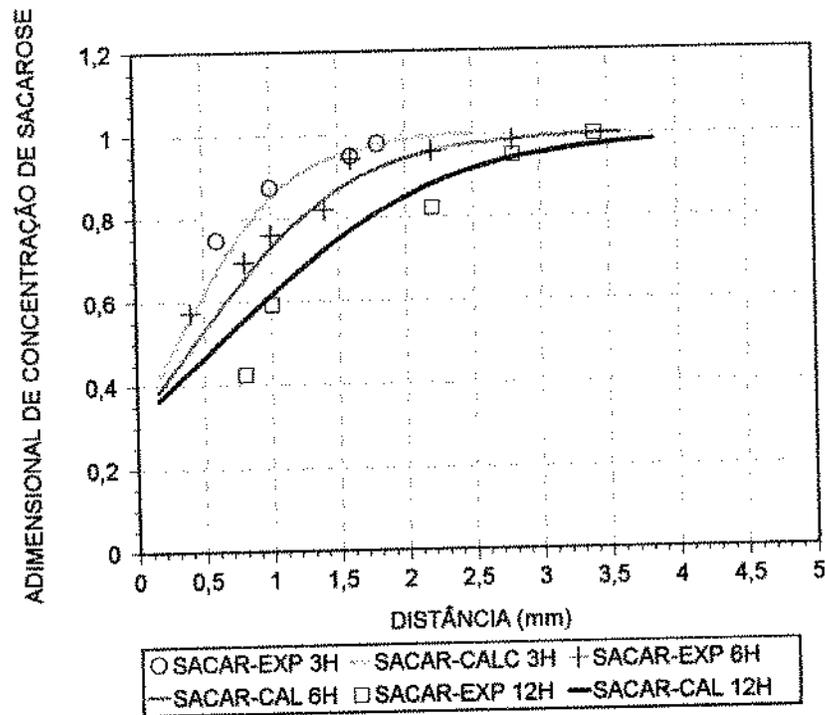


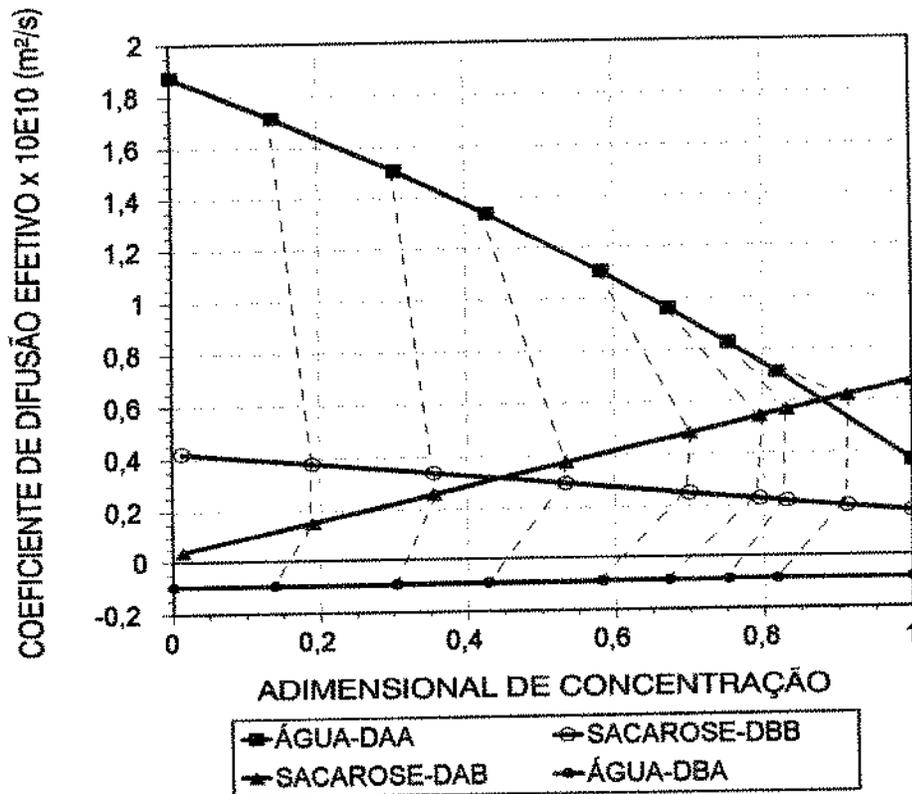
FIGURA 4.4: Comparação entre dados de concentração de sacarose experimentais e calculados segundo as equações (4.18) e (4.19), em função do comprimento axial da batata, imersa em solução aquosa de sacarose (50%, p/p), a 27°C. Tempos de processo: 3, 6 e 12 horas.

As FIGURAS 4.3 e 4.4 mostram que as equações ajustaram-se bem aos dados levantados experimentalmente após 3 e 6 horas de processo, o que não ocorreu com 12 horas de processo. Não se descarta a hipótese de que, após 12 horas, o tecido tenha apresentado alterações estruturais, comportando-se de forma diversa da esperada.

Comparando-se a FIGURA 4.3 com a FIGURA 4.4, observa-se que a forma das curvas que ajustam os perfis experimentais é diversa entre água e sacarose. Isso deve ser resultado tanto da combinação de dois termos difusivos numa mesma equação quanto do tipo de expressão para os coeficientes de difusão que são função da concentração de água (exponencial) e para os coeficientes que são função da concentração de sacarose (linear). Sob o ponto de vista físico acredita-se que a interferência entre os fluxos dos dois componentes, assim como o encolhimento do material, causaria o desenvolvimento de perfis não usuais, como os observados na FIGURA

4.3, para a água. Cabe ressaltar que as figuras representam o material com o encolhimento, isto é, nas condições em que foram levantados os dados experimentais.

A FIGURA 4.5 apresenta os coeficientes de difusão globais, principais e secundários, estimados para água e sacarose. Eles estão apresentados em função dos adimensionais de concentração destes dois compostos. Conforme a concentração de água aumenta, o adimensional de água cresce. Conforme a concentração de sacarose diminui, o adimensional de sacarose



sacarose

FIGURA 4.5: Coeficientes de difusão efetivos principais e secundários para água e sacarose, em função do adimensional da concentração de água ou sacarose, segundo as equações (4.18) e (4.19). As linhas pontilhadas unem os valores que apareceriam numa mesma posição no tubérculo.

também cresce. Pode-se pensar que no interior do tubérculo, a uma distância grande o suficiente da superfície os dois adimensionais são iguais a um, enquanto que na superfície do mesmo, em contacto com a solução osmótica, os adimensionais são nulos. Isso não quer dizer que numa posição qualquer do tubérculo, entre esses dois extremos, os adimensionais sejam os mesmos para água e sacarose. As linhas pontilhadas que unem os pontos na figura significam que esses valores encontram-se numa mesma posição. Para facilitar a visualização, representam-se os mesmos coeficientes na **FIGURA 4.6** e **FIGURA 4.7**, agora em função das concentrações das duas espécies. Na **FIGURA 4.6** tem-se o coeficiente principal de água (D_{AA}^*), da equação (4.18), juntamente com o secundário correspondente à interferência no fluxo de sacarose (D_{BA}^*), da equação (4.19). Observa-se que conforme a concentração de água cresce, o coeficiente (D_{AA}^*) cai, chegando a menos de um quarto do maior coeficiente. Já o coeficiente (D_{BA}^*) apresenta-se aproximadamente constante, porém, deve-se atentar para o fato de que ele é um coeficiente cruzado negativo. A **FIGURA 4.7** apresenta o coeficiente (D_{BB}^*), da equação (4.19), juntamente com o coeficiente secundário correspondente à interferência no fluxo de água (D_{AB}^*), da equação (4.18). Observa-se que, à medida que a concentração de sacarose cresce, o coeficiente (D_{BB}^*) cresce, chegando a aproximadamente o dobro do menor valor. Por outro lado, o coeficiente cruzado (D_{AB}^*) decresce significativamente com a concentração de sacarose, chegando a menos de um vigésimo do maior coeficiente.

Para desidratação osmótica, não existem dados de coeficientes de difusão em função da concentração reportados na literatura. Nos trabalhos de MARCOTTE & Le MAGUER (1992), assim como de YAO & Le MAGUER (1997a), os autores desenvolvem modelos que consideram os coeficientes de difusão binários de água-sacarose em função da concentração.

Os coeficientes binários para soluções de açúcares seguem um comportamento típico de crescimento conforme a concentração de água aumenta. O comportamento observado nos coeficientes principais efetivos não acompanha um comportamento típico de soluções binárias, pois constata-se que o coeficiente de difusividade da água cai à medida que a concentração de água aumenta, o que ocorre conforme penetra-se no sólido.

Retornando-se à FIGURA 4.5, para posições próximas à superfície do tubérculo, observa-se que a magnitude do coeficiente principal de água é bem superior àquela do coeficiente principal de sacarose. Porém, a diferença vai caindo conforme a concentração de água cresce. Isso demonstra que a água, apesar de difundir com mais facilidade que a sacarose, vai encontrando dificuldade cada vez maior para posições mais internas do tubérculo. Os coeficientes de difusão de água e sacarose chegam a valores próximos entre si, sendo que o de sacarose varia muito menos que o de água.

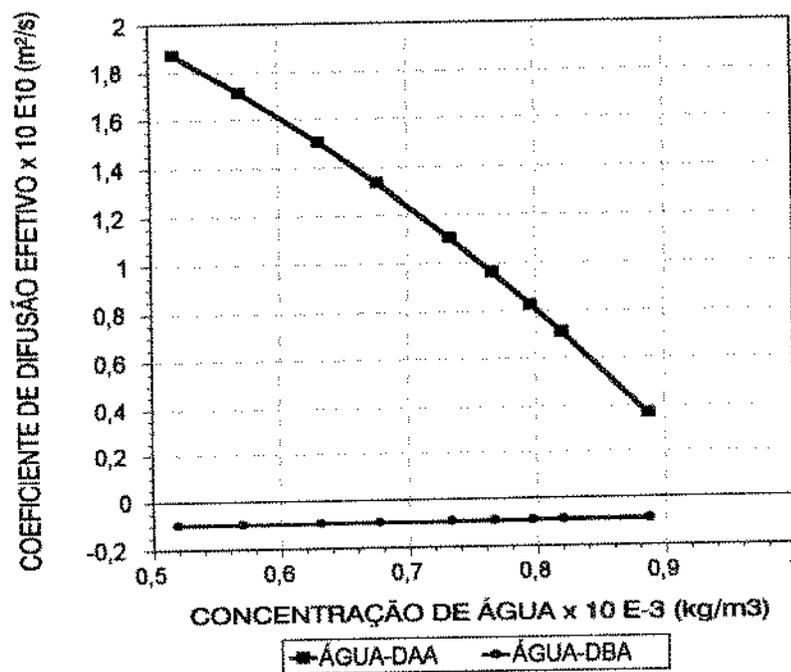


FIGURA 4.6: *Coeficiente de difusão efetivo principal de água (D_{AA}^*), e coeficiente de difusão efetivo secundário de água, correspondente à interferência no fluxo de sacarose (D_{BA}^*), em função da concentração de água.*

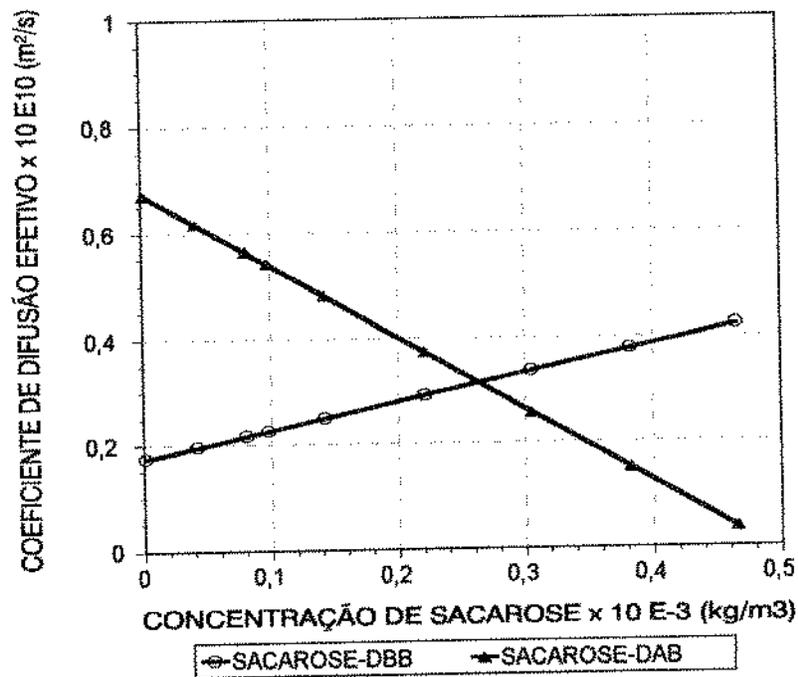


FIGURA 4.7: Coeficiente de difusão efetivo principal de sacarose (D_{BB}^*), e coeficiente de difusão efetivo secundário de sacarose (D_{AB}^*), correspondente à interferência no fluxo de água, em função da concentração de sacarose.

Uma outra observação que merece destaque na FIGURA 4.5, é o comportamento dos coeficientes da equação de difusão (4.18). Na posição superficial, (D_{AA}^*) e (D_{AB}^*) diferem significativamente entre si, sendo o primeiro sessenta e cinco vezes maior que o segundo. Porém, os coeficientes vão se aproximando um do outro, até que, para concentrações correspondentes à condição inicial da batata (ou bem no interior do tubérculo), (D_{AB}^*) passa a ser maior. Na correspondente equação de difusão (4.18), se os gradientes de água e sacarose fossem semelhantes, o coeficiente (D_{AB}^*) maior que (D_{AA}^*) significaria que o termo secundário do fluxo difusivo devido à sacarose estaria suplantando o termo principal do fluxo difusivo devido à água.

Porém, como os gradientes de umidade, na realidade, são mais acentuados (comparar FIGURA 4.3 e FIGURA 4.4), o mais provável é que o fluxo de água prevaleça, ainda que sofra enorme interferência da sacarose.

MRANI (1997), estudando o comportamento termo-higro-mecânico de produtos fortemente deformáveis em determinada faixa de teor de água, com ágar-gel, a 30°C, encontrou um coeficiente de difusão aparente (ρD , dado em kg/m.s), que apresentava um valor mínimo para um certo teor de água, para posteriormente crescer à medida que a umidade aumentava. Fica evidente que, conforme a densidade cresce com a redução da umidade, o coeficiente também cresce. Por outro lado, ainda que o autor não tenha reportado o coeficiente aparente na unidade de m²/s, pôde-se observar que para uma variação de 1,5 a 6 no teor de água (massa de água sobre massa seca), esse coeficiente caía pela metade. Portanto, a densidade jamais seria responsável por tal queda. O comportamento do coeficiente aparente é atribuído à contração da fase sólida ao fim da secagem.

Considerando-se os materiais constituintes da célula de batata, ainda que esta apresente apenas uma fina parede celulósica envolvendo-a, e um compartimento interno aprisionando material coloidal (citoplasma), é plausível que a nível macroscópico, o comportamento de todo o tecido tenha alguma semelhança com o comportamento de materiais altamente deformáveis.

Portanto, pode-se tentar explicar, através do comportamento viscoelástico da parede celular e do citoplasma, o porquê da entrada de sacarose não corresponder à saída de água, sendo muito menor que esta, e também o fato do coeficiente (D_{AB}^*) ser superior (D_{AA}^*) para altas concentrações de água, o que seria interpretado como uma interferência crescente da sacarose sobre o transporte da água nas regiões mais profundas do sólido. A contração do material poderia influenciar no transporte de espécies de maneira diversa àquela esperada caso a deformação só implicasse na variação das dimensões do sólido. Supõe-se que o encolhimento elástico da estrutura facilitaria a saída de água nas camadas superficiais do tubérculo, enquanto que no interior do tecido, sem o encolhimento, esse efeito não se produziria. Indo mais além, talvez o encolhimento exercesse no interior do tubérculo um efeito contrário, chegando a forçar um fluxo global invertido, com deslocamento de água e sacarose no sentido do exterior para o interior. Na ausência de termos adicionais que representassem a influência das propriedades viscoelásticas os coeficientes absorveriam tais efeitos e, portanto, teriam um comportamento atípico.

Capítulo V

APLICAÇÃO DO PROBLEMA “CLOSURE”

INTRODUÇÃO

Neste capítulo demonstra-se a aplicação do problema “closure” sobre um volume médio representativo do tecido de batata desidratada por impregnação. Tem-se como objetivo a avaliação dos coeficientes de difusão em cada fase do volume médio.

As equações do “closure” (3.110-3.124) compõem um problema de contorno sobre as interfaces da célula, e portanto, o mesmo será resolvido supondo-se algum tipo de representação espacial do meio celular.

Solucionando-se as equações (3.110-3.124), obtem-se os campos vectoriais \vec{f}_β , \vec{f}'_β , \vec{g}_β e \vec{g}'_β , onde β representa a fase em questão. Para tanto, faz-se necessário estimar os parâmetros $\mathcal{D}_{AA_\beta}^*$, $\mathcal{D}_{BB_\beta}^*$, $\mathcal{D}_{BA_\beta}^*$ e $\mathcal{D}_{AB_\beta}^*$, que são difusividades características da fase β , e mais os parâmetros k_π^A e k_τ^A , que são as permeabilidades à água características das membranas.

Os parâmetros de difusividade em cada fase são ajustados aos tensores de difusividade mássica das equações de continuidade (3.149 e 3.150). Estes últimos foram determinados com dados experimentais de perfis de concentração (CAPÍTULO 4).

Para proceder-se ao ajuste, é necessário conhecer os coeficientes de partição da água entre as diferentes fases, $e_{\beta\sigma}^A$ (equação 3.129), e os coeficientes de partição médios ($e_{\text{medio}_\beta}^A$), que são calculados através das equações (3.130 A, B e C).

Procede-se ao ajuste dos coeficientes de difusão nas fases através das equações (3.137-3.140). Cada estimativa dos coeficientes gera campos vetoriais que, integrados sobre as interfaces, são substituídos nestas equações.

Para tanto, no item 5.1 realiza-se a estimativa dos coeficientes de partição com base em relações termodinâmicas e na caracterização da batata utilizada.

A seguir (item 5.2), apresentam-se com algum detalhamento as equações utilizadas na resolução do "closure".

No subcapítulo 5.3, estimam-se os coeficientes de difusão nas fases específicas, e discutem-se os resultados.

5.1. ESTIMATIVA DOS COEFICIENTES DE PARTIÇÃO

As equações (3.137) e (3.140) apresentam as constantes $e_{\beta\sigma}^A$ e $e_{medio\beta}^A$, que representam respectivamente os coeficientes de partição relacionando as concentrações médias volumétricas intrínsecas de água entre duas fases β e σ , e os coeficientes de partição médios que relacionam as concentrações médias intrínsecas de água de todas as fases com aquela da fase β .

Para a determinação de cada coeficiente de partição (equação 3.129), é necessário calcular o conteúdo de equilíbrio de cada fase segundo o potencial químico de equilíbrio das fases.

Considera-se A a espécie água, B a espécie sacarose, e três fases: ν (vacúolo), χ (citoplasma) e κ (parede celular-espaço livre). Coeficientes de partição para sacarose não existem, em função da consideração de que essa espécie é significativa apenas no espaço intracelular (parede celular-espaço livre). Se houvesse presença de sacarose nas demais fases, seriam utilizadas as relações de interdependência entre os potenciais químicos dos diferentes compostos numa solução (LEWIS & RANDALL, 1961).

Descrevem-se a seguir os passos para a determinação dos coeficientes médios da água,

$$e_{medio\beta}^A$$

O conteúdo médio de água de equilíbrio é calculado segundo a equação (3.128), isto é:

$$\langle \rho_A \rangle = \varepsilon_V \langle \rho_{AV} \rangle^V + \varepsilon_X \langle \rho_{AX} \rangle^X + \varepsilon_K \langle \rho_{AK} \rangle^K \quad (5.1)$$

sendo que os diversos conteúdos de umidade são calculados através dos potenciais químicos de equilíbrio de cada fase, e as porosidades são determinadas experimentalmente como funções do conteúdo de umidade.

As relações encontradas para as porosidades do vacúolo e do espaço livre, com base nos resultados obtidos pelas imagens microscópicas (CAPÍTULO 2, TABELA 2.8), foram ajustadas a funções da fração de massa de água, segundo as equações (2.43) e (2.44), ou seja:

$$\varepsilon_V = [12,992 \cdot 10^{-2} \cdot \exp(7,403 \cdot UM) + 2,025] / 100 \quad (5.2)$$

$$\varepsilon_K = \left\{ \left[60,222 \cdot (100 - 13,948 \cdot 10^{-3} \cdot UM^2) \right]^{1/2} \right\} / 100 \quad (5.3)$$

onde UM é a massa de água sobre a massa total, dada em porcentagem.

A porosidade do citoplasma foi calculada segundo:

$$\varepsilon_X = 1 - \varepsilon_V - \varepsilon_K \quad (5.4)$$

A relação entre os conteúdos de umidade das diferentes fases é dada pela equação (3.130), que, reescrita para as fases vacúolo, citoplasma e espaço livre, será:

$$\langle \rho_{AV} \rangle^V = \langle \rho_{AX} \rangle^X C_{VX}^A = \langle \rho_{AK} \rangle^K C_{VK}^A \quad (5.5)$$

O conteúdo do vacúolo é constituído principalmente de sais, açúcares e ácidos orgânicos. Portanto, quando a equação (2.1) é aplicada, o potencial osmótico é predominante. Para a fase vacuolar, a atividade de água pode ser descrita segundo o modelo de ROSS (1975), que estabelece a a_w de um sistema como o produto dos valores de a_w para soluções simples de cada soluto na mesma concentração da solução multicomponente, isto é :

$$(a_w)_V = \prod_j (a_w)^j \quad (5.6)$$

onde cada $(a_w)^j$ representa a atividade de água de uma solução constituída apenas pelo soluto j e pela água presentes na solução multicomponente.

Os dados de composição de cinzas de batata, apresentados por TALBURD & SMITH (1967), mostram que 77% das mesmas corresponderiam, na forma de óxidos, aos compostos K_2O , P_2O_5 e SO_3 . Isso equivale a 2,18 % de cinzas na massa seca total, das batatas caracterizadas em nossos ensaios (2,83% total - TABELA 2.4. do CAPÍTULO 2). Quando os elementos desses óxidos são apresentados na forma de K_3PO_4 e K_2SO_4 , o primeiro corresponderia a 58% desses óxidos e o segundo a 42%.

CRAPISTE & ROTSTEIN (1982) correlacionaram dados de equilíbrio sorcional entre esses sais e ar úmido utilizando equações do tipo:

$$(a_w)^j = \left[10^{-A^j(1-x_A^j)} \right] x_A^j \quad (5.7)$$

onde A^j para K_3PO_4 e K_2SO_4 foi 0,716 e 0,467, respectivamente. A variável x_A^j é a fração molar de água na solução binária em questão.

Para a sacarose e a glucose, determinadas em batata fresca, e que supostamente encontram-se no vacúolo, calcularam-se as atividades $(a_w)^j$ segundo a equação (2.22). As constantes foram 6,47 e 2,25, respectivamente, as quais foram determinadas por CHIRIFE *et al.* (1980), com dados coletados por TENG & LENZI (1974).

Devem-se considerar ainda os ácidos orgânicos, que compreendem 0,4-1,0% da batata fresca, sendo que a média é estimada em 0,6% (LISINSKA & LESZCZYNSKI, 1989). A predominância do ácido cítrico é grande (0,270-0,608% da batata fresca), o que corresponde a mais de 60% dos ácidos orgânicos totais. Considerou-se então uma expressão para a atividade de água de uma solução de ácido cítrico, aproximando-a a uma solução aquosa de comportamento ideal (regime diluído):

$$(a_w)^j = (x_A)^j \quad (5.8)$$

onde x_A^j é a fração molar de água na solução binária de água-ácido cítrico.

As frações molares da água numa solução binária com a espécie j , $(x_A)^j$, podem ser calculadas segundo

$$(x_A)^j = \frac{(\omega_A)/M_A}{(\omega_A)/M_A + (\omega_j)/M_j} \quad (5.9)$$

onde (ω_A) é a fração mássica da água na solução vacuolar, (ω_j) é a fração mássica da espécie j na mesma solução, e M_A e M_j são os pesos moleculares da água e da espécie j , respectivamente.

Para expressar as concentrações das espécies no vacúolo, em forma volumétrica, necessita-se da densidade dessa solução. CRAPISTE (1985), estimando a densidade da solução vacuolar de batata, aproximou esta a uma solução de glucose, considerando que a mesma representa satisfatoriamente os demais componentes. Para tanto, esse autor ajustou resultados apresentados por TAYLOR & ROWLINSON (1955), segundo a expressão :

$$\rho_v = 987,1 \left[1 + 0,531 (1 - \omega_{A_v}) e^{(-0,3325 \omega_{A_v})} \right] \quad (5.10)$$

25°C, em kg / m^3 .

A concentração volumétrica da espécie A no vacúolo (ρ_{A_v}), portanto, será:

$$\rho_{A_v} = (\omega_{A_v}) \rho_v \quad (5.11)$$

ressaltando-se que ρ_{A_v} corresponde à concentração média intrínseca da fase, $\langle \rho_{A_v} \rangle^v$, na equação (5.1).

Discutiu-se no CAPÍTULO 2, que no citoplasma, a concentração de sólidos solúveis é muito baixa, enquanto que o amido e a proteína são consideráveis (vide TABELA 2.4). No entanto, esses compostos apresentam numerosas interfaces e natureza coloidal. Por essa razão, utilizou-se uma curva de sorção para amido (equação 2.17), e outra para proteína (equação 2.18). Os potenciais dos mesmos podem ser igualados, resultando em:

$$\left\{1 - e^{[-53,4759(X_{am})^{2,3015}]}\right\} = \left\{e^{[-6,5932 \cdot 10^{-3} \cdot (X_{prot})^{-2,10189}]}\right\} \quad (5.12)$$

sendo que X_{am} é a razão entre a massa de água retida pelo amido e a massa seca de amido, e X_{prot} é a razão entre a massa de água retida pela proteína e a massa seca de proteína. Se esses valores médios são conhecidos, pode-se expressar a fração de água retida pelo citoplasma como:

$$(\omega_{A_\chi}) = \frac{X_{am}w_{am}^0 + X_{prot}w_{prot}^0}{X_{am}w_{am}^0 + X_{prot}w_{prot}^0 + w_{am}^0 + w_{prot}^0} \quad (5.13)$$

onde w_{am}^0 é a fração de amido sobre a massa seca inicial de batata, e w_{prot}^0 a fração de proteína sobre a massa seca inicial de batata. Além disso, a concentração volumétrica da água no citoplasma (ρ_{A_χ}) será:

$$\rho_{A_\chi} = (\omega_{A_\chi})\rho_\chi \quad (5.14)$$

sendo que ρ_{A_χ} corresponde à concentração média intrínseca da fase, $\langle \rho_{A_\chi} \rangle^\chi$, na equação (5.1), e ρ_χ é a densidade do citoplasma.

A densidade da fase citoplasma foi calculada considerando-se a aditividade dos volumes de amido, proteína e água.

$$\rho_\chi = \frac{1}{\frac{\omega_{am_\chi}}{\rho_{am}} + \frac{\omega_{pr_\chi}}{\rho_{prot}} + \frac{\omega_{A_\chi}}{\rho_w}} \quad (5.15)$$

onde ρ_{am} , ρ_{prot} e ρ_w são as densidades das substâncias puras, amido, proteína e água respectivamente.

No espaço intracelular, o qual chamaremos de espaço livre, o potencial químico da água (equação 2.1) será expresso pelo termo de potencial osmótico de uma solução aquosa de sacarose, cuja atividade de água é dada pela equação (2.24), com a constante igual a 6,47. A parede celular será negligenciada nestes cálculos, devido à sua reduzida significância. A

densidade desta fase será a densidade de uma solução aquosa de sacarose a 27°C. Para tanto tomaram-se dados de densidade de soluções aquosas de sacarose em função da temperatura (A.O.A.C., 1984, 52.008 e 52.020), e ajustaram-se os mesmos a uma função da composição da solução, a 27°C:

$$\rho_K = 1549,0201 - 552,3905(\omega_{A_K}) \cdot e^{(3,1063 \cdot 10^{-1}(1-\omega_{A_K}))}$$

$$RMQR = 0,01\%$$
(5.16)

onde ρ_K é a densidade no espaço livre, dada em kg/m^3 .

A concentração volumétrica da água no espaço livre (ρ_{A_K}) será:

$$\rho_{A_K} = (\omega_{A_K})\rho_K$$
(5.17)

sendo que ρ_{A_K} corresponde à concentração média intrínseca da fase, $\langle \rho_{A_K} \rangle^K$, na equação (5.1).

A atividade de água nas diferentes fases é a mesma no equilíbrio. Isso nos leva utilizar a equação (5.12), que iguala a atividade de água no amido e na proteína, juntamente com a equação (2.24), que representa a atividade de água no espaço livre, e também com a equação (5.6), que representa a atividade de água no vacúolo. Nesta última, são substituídas as equações (2.24) para sacarose e glucose e as equações (5.7) para os sais K_3PO_4 e K_2SO_4 , o que resulta em:

$$\left\{ 1 - e^{[-53,4759(X_{am})^{2,3015}]} \right\} = \left\{ e^{[-6,5932 \cdot 10^{-3} \cdot (X_{prot})^{-2,10189}]} \right\} =$$

$$\left\{ \left[1 - [(x_A)^{sac}]_K \right] e^{[-6,47[(x_A)^{sac}]_K^2]} \right\} =$$

$$\left\{ \left[1 - [(x_A)^{sac}]_V \right] e^{[-6,47[(x_A)^{sac}]_V^2]} \right\} \cdot \left\{ \left[1 - [(x_A)^{gluc}]_V \right] e^{[-2,25[(x_A)^{gluc}]_V^2]} \right\}$$

$$\cdot \left\{ [(x_A)^{\text{K}_3\text{PO}_4}]_V \cdot 10^{-0,716(1-[(x_A)^{\text{K}_3\text{PO}_4}]_V)} \right\} \cdot \left\{ [(x_A)^{\text{K}_2\text{SO}_4}]_V \cdot 10^{-0,467(1-[(x_A)^{\text{K}_2\text{SO}_4}]_V)} \right\}$$
(5.18)

onde $[(x_A)^{sac}]_K$ representa a fração molar da água numa solução binária de água e sacarose, na fase espaço livre - parede celular, $[(x_A)^{sac}]_V$, $[(x_A)^{gluc}]_V$, $[(x_A)^{\text{K}_3\text{PO}_4}]_V$ e $[(x_A)^{\text{K}_2\text{SO}_4}]_V$

representam a fração molar da água em soluções binárias de sacarose, glucose, K_3PO_4 e K_2SO_4 , respectivamente, na fase vacúolo.

Através da equação (5.18) podem-se determinar as concentrações médias intrínsecas de equilíbrio nas equações (5.11), (5.14) e (5.17), evidentemente procedendo-se às devidas conversões de unidades. Portanto, através da equação (3.129) determinam-se os coeficientes de partição entre as fases, isto é:

$$\langle \rho_{A_v} \rangle^v = e_{v\chi}^A \langle \rho_{A_\chi} \rangle^\chi = e_{vK}^A \langle \rho_{A_K} \rangle^K \quad (3.129)$$

Com estes, calculam-se os coeficientes médios de partição da água referentes a cada fase (equações 3.130 A, B e C).

$$\langle \rho_{A_v} \rangle^v = e_{mé\ diq_v}^A \langle \rho_A \rangle, \quad \text{onde} \quad (3.130A)$$

$$e_{mé\ diq_v}^A = \frac{e_{v\chi}^A e_{vK}^A}{\varepsilon_K e_{v\chi}^A + \varepsilon_\chi e_{vK}^A + \varepsilon_v e_{v\chi}^A e_{vK}^A}$$

$$\langle \rho_{A_\chi} \rangle^\chi = e_{mé\ diq_\chi}^A \langle \rho_A \rangle, \quad \text{onde} \quad (3.130B)$$

$$e_{mé\ diq_\chi}^A = \frac{e_{\chi v}^A e_{\chi K}^A}{\varepsilon_K e_{\chi v}^A + \varepsilon_v e_{\chi K}^A + \varepsilon_\chi e_{\chi v}^A e_{\chi K}^A}$$

$$\langle \rho_{A_K} \rangle^K = e_{mé\ diq_K}^A \langle \rho_A \rangle, \quad \text{onde} \quad (3.130C)$$

$$e_{mé\ diq_K}^A = \frac{e_{Kv}^A e_{K\chi}^A}{\varepsilon_\chi e_{Kv}^A + \varepsilon_v e_{K\chi}^A + \varepsilon_K e_{Kv}^A e_{K\chi}^A}$$

Diante da complexidade das equações, para determinar os coeficientes de partição da água utilizou-se um cálculo iterativo. A partir de uma estimativa inicial para o teor de água total, ajustaram-se os teores de água para cada fase, até que a diferença entre o total inicial e o total calculado não excedesse um erro pré estabelecido. Utilizou-se o padrão de erros de $5 \cdot 10^{-6}$ entre o valor teórico e o calculado. Procedeu-se da seguinte maneira: foi dado um valor inicial para o teor total de água (o máximo esperado para a batata), e um valor inicial para o teor de água no

vacúolo. Com o teor de água no vacúolo, calculou-se a α_w da fase. A partir deste valor de α_w , calculou-se o teor de água no espaço livre, a água retida pelo amido e a água retida pela proteína. Todos os conteúdos de água foram somados, e o resultado comparado ao teor de água total estimado inicialmente. Se a diferença excedesse $5 \cdot 10^{-6}$, e o teor estimado fosse maior que o calculado, aplicava-se um incremento negativo sobre o teor inicial de água no vacúolo. Caso contrário, aplicava-se um incremento negativo sobre o teor total de água. Quando a diferença foi inferior ao erro pré-estabelecido, os valores dos coeficientes de partição foram calculados e armazenados.

Para acelerar os cálculos dos coeficientes efetivos de transporte, na resolução do problema macroscópico, optou-se por escrever os coeficientes de partição em função da concentração média de água, após calcularem-se os valores para toda a faixa obtida experimentalmente nos ensaios de equilíbrio em soluções osmóticas de sacarose entre 0 e 50%, p/p. A concentração média da água correspondente na batata foi de 869,1 a 518,2 kg/m³, sendo este último, o valor de equilíbrio com a solução osmótica a 50%, e 27°C.

Os coeficientes de partição, assim como os coeficientes médios de partição para cada fase, são expressos em função do adimensional da concentração de água (C):

$$C = \frac{\rho_A - \rho_A^{eq}}{\rho_A^0 - \rho_A^{eq}} \quad (5.19)$$

onde ρ_A^0 representa a concentração inicial de água, e ρ_A^{eq} representa a concentração de equilíbrio de água na superfície do sólido.

Os coeficientes de partição obtidos foram correlacionados em função da concentração média volumétrica adimensional (C), segundo as expressões:

$$e_{UX}^A = -11,82 C^5 + 29,08 C^4 - 25,49 C^3 + 8,06 C^2 - 5,39 \cdot 10^{-1} C + 2,67 \quad (5.20A)$$

$RMQR = 0,60\%$

$$e_{XK}^A = 1,88 C^5 - 4,50 C^4 + 3,98 C^3 - 1,29 C^2 - 2,93 \cdot 10^{-2} C + 4,65 \cdot 10^{-1} \quad (5.20B)$$

$RMQR = 0,60\%$

Na **FIGURA 5.1** apresentam-se os coeficientes de partição para a água, entre as fases vacúolo-citoplasma, e as fases citoplasma-espaço livre, calculados pelo método iterativo. Pode-se observar que os polinômios (equação 5.20A e 5.20B) representam satisfatoriamente os pontos calculados.

Os coeficientes médios de partição também foram ajustados a polinômios do mesmo grau:

$$e_{\text{medio}_v}^A = 7,32 \cdot 10^{-1} C^5 - 1,59 C^4 + 1,25 C^3 - 6,65 \cdot 10^{-1} C^2 - 4,63 \cdot 10^{-2} C + 1,43 \quad (5.21A)$$

$$RMQR = 0,02\%$$

$$e_{\text{medio}_\chi}^A = 3,10 C^5 - 7,37 C^4 + 6,27 C^3 - 2,09 C^2 + 1,26 \cdot 10^{-1} C - 5,33 \cdot 10^{-1} \quad (5.21B)$$

$$RMQR = 0,07\%$$

$$e_{\text{medio}_\kappa}^A = 2,09 C^5 - 4,66 C^4 + 3,31 C^3 - 1,07 C^2 + 3,09 \cdot 10^{-1} C + 1,15 \quad (5.21C)$$

$$RMQR = 0,07\%$$

Na **FIGURA 5.2**, observam-se os coeficientes médios de partição calculados e os ajustes segundo as equações propostas (5.21A, 5.21B e 5.21C), em função da concentração de água.

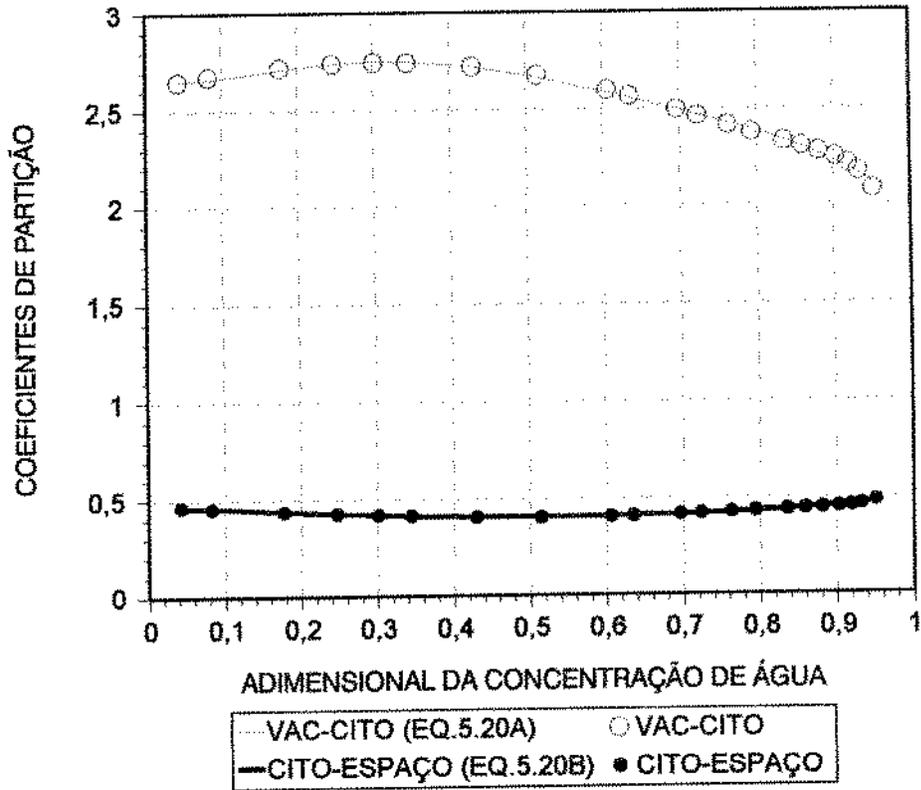


FIGURA 5.1: Coeficientes de partição de água calculados para vacúolo-citoplasma (e_{VX}^A), e para citoplasma e espaço livre (e_{XK}^A), e ajuste segundo as equações propostas (5.20A, 5.20B)

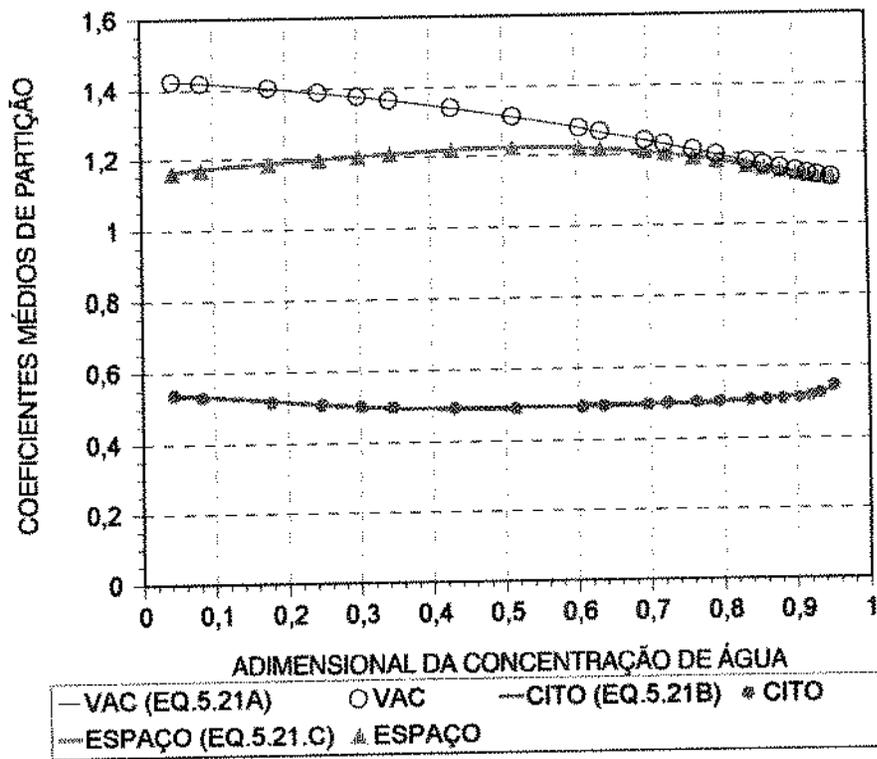


FIGURA 5.2: Coeficientes médios de partição de água, calculados para as fases vacúolo ($e_{medio_v}^A$), citoplasma ($e_{medio_c}^A$) e espaço livre ($e_{medio_e}^A$), e ajustes segundo as equações (5.21A, 5.21B e 5.21C)

5.2. EQUAÇÕES DO “CLOSURE”

O problema foi estabelecido na forma vetorial, como pôde-se verificar no CAPÍTULO 3, item 3.5.5.

Propõe-se a representação das células com duas dimensões, no formato de um quadrado (FIGURA 5.3), o que facilita o estabelecimento dos contactos entre as mesmas (uma célula redonda, por exemplo, dificultaria o empacotamento, representando mal o tecido de batata que contém reduzidíssimos espaços intercelulares).

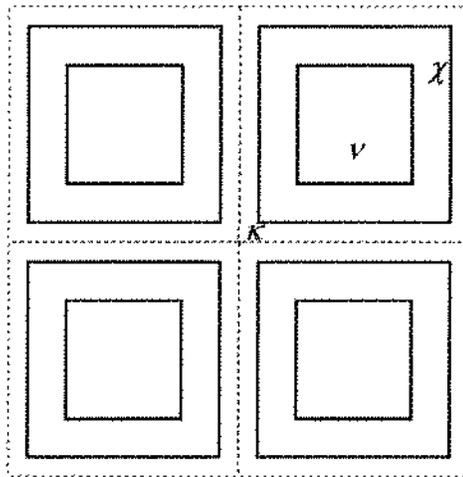


FIGURA 5.3: Representação esquemática do tecido celular, com a fase vacúolo (v), citoplasma (χ) e espaço livre-parede celular (κ). As linhas cheias representam as membranas celulares, e as linhas pontilhadas, a parede celular.

Propõe-se também que o volume médio representativo seja dado através de uma célula. Devido à simetria, pode-se estabelecer o problema para $\frac{1}{4}$ da célula sobre eixos ortogonais, como mostra a FIGURA 5.4.

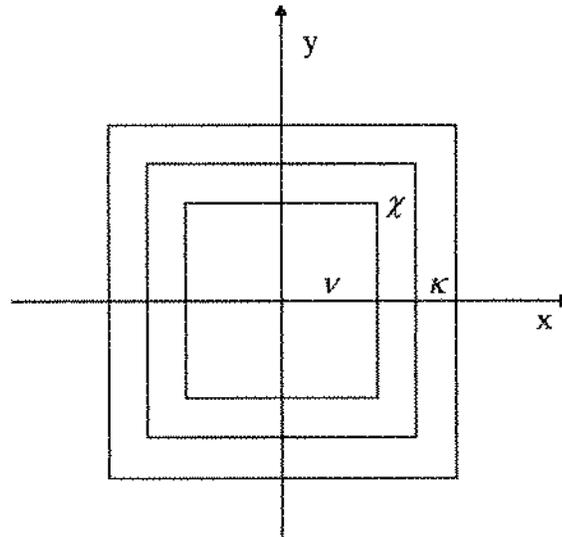


FIGURA 5.4: Representação da célula sobre os eixos ortogonais, com a fase vacúolo (v), citoplasma (χ) e espaço livre-parede celular (κ).

Com os coeficientes efetivos, as equações (3.137)-(3.140) podem ser resolvidas ajustando-as aos \mathcal{D}_{kk}^* , que são os coeficientes utilizados nas condições de contorno do problema “closure”. Os termos que traduzem a tortuosidade também dependem desses coeficientes, e são encontrados através da solução dos problemas que compõem o “closure”. Portanto, cada problema irá sendo solucionado até que os coeficientes correspondentes satisfaçam as equações (3.137)-(3.140). Obviamente, para cada concentração média do problema macroscópico, deve-se solucionar os quatro problemas do “closure” para determinar os coeficientes em cada fase.

Deve-se identificar os coeficientes efetivos de transporte existentes neste problema específico, já que nem todas as espécies se transferem e estão presentes em todas as fases. Começando do vacúolo, fase definida como v , considera-se apenas difusão de água, o que equivale a dizer que existe $\mathcal{D}_{AA_v}^*$. Existe um mínimo de sacarose oriunda do vacúolo, que não é capaz de deixar o mesmo, e que está considerada como sólido permanente (c). Entre vacúolo e citoplasma, este último definido como χ , tem-se o tonoplasto, referido como τ . Existe transporte de água entre essas duas fases, e a membrana oferece resistência à passagem da mesma. Além

disso, a água difunde através do citoplasma. Portanto, são definidas uma permeabilidade à água do tonoplasto, k_r^A , e uma difusividade da água no citoplasma, $\mathcal{D}_{AA_\kappa}^*$. Entre o citoplasma e a parede celular, conforme ocorre plasmólise, forma-se um espaço, o qual, juntamente com a parede celular serão considerados como uma única fase κ , que será denominada de espaço livre-parede celular. Esta fase é separada do citoplasma através do plasmalema (π), que permite a passagem da água segundo um coeficiente de permeabilidade k_π^A . Além disso, tanto água como sacarose difundem na fase espaço livre-parede celular. Portanto, ter-se-ão as difusividades de ambas as espécies neste espaço, $\mathcal{D}_{AA_\kappa}^*$, $\mathcal{D}_{BB_\kappa}^*$, $\mathcal{D}_{BA_\kappa}^*$ e $\mathcal{D}_{AB_\kappa}^*$.

Observa-se que a sacarose é capaz de difundir significativamente numa única fase, que na verdade engloba a parede celular. Esta não oferece resistência maior que as membranas celulares, tanto para a sacarose quanto para a água, por apresentar dutos espaçosos, e porque a celulose, componente predominante na parede celular, adsorve relativamente pouca água (vide CAPÍTULO 2, TABELA 2.6).

Para a célula da FIGURA 5.4, podem-se escrever as equações do "closure" para a componente vetorial x e para a componente vetorial y . Como o meio é isotrópico, as componentes dos tensores de difusividade mássica efetiva dadas pelas equações (3.137-3.140) são iguais (SLATTERY, 1972, RYAN *et al.*, 1980), isto é:

$$\mathcal{D}_{ki_{xx}}^* = \mathcal{D}_{ki_{yy}}^* = \mathcal{D}_{ki}^* \quad k, i = A, B \quad (5.22)$$

o que já foi considerado nas equações (4.11) e (4.12).

Dessa forma, basta solucionar apenas os problemas $f_{\beta x}$, $g'_{\beta x}$, $g_{\beta x}$ e $f'_{\beta x}$, e com \mathcal{D}_{ki}^* , calcular os coeficientes nas fases.

O problema de enclausuramento pode ser resolvido para $f_{\beta x}$, $g'_{\beta x}$, $g_{\beta x}$ e $f'_{\beta x}$ separadamente. O problema em f é dado pela seguinte equação diferencial, escrita para a componente vetorial x :

$$\mathcal{D}_{AA\beta}^* \left(\frac{\partial^2 f_{\beta x}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f_{\beta x}}{\partial y^2} \right) = 0 \quad (5.23)$$

com $\beta = \nu$ (vacúolo), τ (tonoplasto), χ (citoplasma), π (plasmalema) e κ (espaço intracelular-parede celular), sendo que as condições de contorno (condições de interface) são:

$$\mathcal{D}_{AA\chi}^* \left(n_x \frac{\partial f_{\chi x}}{\partial x} + n_y \frac{\partial f_{\chi x}}{\partial y} + n_x \right) - \mathcal{D}_{AA\nu}^* \left(n_x \frac{\partial f_{\nu x}}{\partial x} + n_y \frac{\partial f_{\nu x}}{\partial y} + n_x \right) = 0 \quad (5.24)$$

em $A_{\nu\chi}$

$$\mathcal{D}_{AA\nu}^* \left(n_x \frac{\partial f_{\nu x}}{\partial x} + n_y \frac{\partial f_{\nu x}}{\partial y} + n_x \right) = k_{\tau}^A (f_{\chi x} - f_{\nu x}) \quad \text{em } A_{\nu\chi} \quad (5.25)$$

$$\mathcal{D}_{AA\kappa}^* \left(n_x \frac{\partial f_{\kappa x}}{\partial x} + n_y \frac{\partial f_{\kappa x}}{\partial y} + n_x \right) - \mathcal{D}_{AA\chi}^* \left(n_x \frac{\partial f_{\chi x}}{\partial x} + n_y \frac{\partial f_{\chi x}}{\partial y} + n_x \right) = 0 \quad (5.26)$$

em $A_{\chi\kappa}$

$$\mathcal{D}_{AA\chi}^* \left(n_x \frac{\partial f_{\chi x}}{\partial x} + n_y \frac{\partial f_{\chi x}}{\partial y} + n_x \right) = k_{\pi}^A (f_{\kappa x} - f_{\chi x}) \quad \text{em } A_{\chi\kappa} \quad (5.27)$$

O problema g' é dado pela equação diferencial escrita para a componente vetorial x :

$$\mathcal{D}_{AB\beta}^* \left(\frac{\partial^2 g'_{\beta x}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 g'_{\beta x}}{\partial y^2} \right) = 0 \quad (5.28)$$

com a condição de contorno:

$$\mathcal{D}_{AB\kappa}^* \left(n_x \frac{\partial g'_{\kappa x}}{\partial x} + n_y \frac{\partial g'_{\kappa x}}{\partial y} + n_x \right) = 0 \quad \text{em } A_{\chi\kappa} \quad (5.29)$$

O problema g é dado segundo

$$\mathcal{D}_{BB\beta}^* \left(\frac{\partial^2 g_{\beta x}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 g_{\beta x}}{\partial y^2} \right) = 0 \quad (5.30)$$

e a condição de interface é:

$$\mathcal{D}_{\text{BB}\kappa}^* \left(n_x \frac{\partial g_{\kappa x}}{\partial x} + n_y \frac{\partial g_{\kappa x}}{\partial y} + n_x \right) = 0 \quad \text{em } A_{\chi\kappa} \quad (5.31)$$

Por fim, tem-se o problema em f' :

$$\mathcal{D}_{\text{BA}\beta}^* \left(\frac{\partial^2 f'_{\beta x}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f'_{\beta x}}{\partial y^2} \right) = 0 \quad (5.32)$$

com a condição de interface:

$$\mathcal{D}_{\text{BA}\kappa}^* \left(n_x \frac{\partial f'_{\kappa x}}{\partial x} + n_y \frac{\partial f'_{\kappa x}}{\partial y} + n_x \right) = 0 \quad \text{em } A_{\chi\kappa} \quad (5.33)$$

O problema estabelecido para a componente vetorial y é similar.

Além das condições de interface, são adicionadas condições de simetria associadas a um modelo espacialmente periódico. A consideração de periodicidade significa que as condições se repetem em cada célula (ou volume médio). Portanto, quando se soluciona um problema "closure, supõe-se que toda a região apresenta as mesmas condições que o volume médio. Por essa razão, a condição de periodicidade também implica em que as condições de contorno nas entradas e saídas do sistema macroscópico tenham pouca influência sobre os campos \vec{f} , \vec{g}' , \vec{g} ou \vec{f}' . Logo, o campo de soluções para os desvios não deverá ser governado pela condição de borda sobre A_β e (onde o sólido poroso faz interface com o meio externo), exceto numa região muito próxima à superfície (CRAPISTE *et al.*, 1988a). Para isso, $\vec{f}(\vec{r})$, $\vec{g}'(\vec{r})$, $\vec{g}(\vec{r})$ e $\vec{f}'(\vec{r})$ não podem sofrer variações abruptas sobre a superfície macroscópica (\vec{r} é um vetor posição).

Com isso, o problema "closure" não necessita ser resolvido sobre o sistema total, podendo se limitar a uma região representativa (considerando-se a magnitude de $\vec{f}(\vec{r})$, $\vec{f}'(\vec{r})$, $\vec{g}(\vec{r})$ e $\vec{g}'(\vec{r})$ sobre $A_{\beta e}(t)$ comparável àquela no interior do sistema). Assim,

$$\vec{f}(\vec{r} + \vec{l}_i) = \vec{f}(\vec{r}) \quad i = 1,2 \quad (5.34)$$

$$\vec{g}'(\vec{r} + \vec{l}_i) = \vec{g}'(\vec{r}) \quad i = 1,2 \quad (5.35)$$

$$\bar{\mathbf{g}}(\bar{\mathbf{r}} + \bar{\mathbf{l}}_i) = \bar{\mathbf{g}}(\bar{\mathbf{r}}) \quad i = 1,2 \quad (5.36)$$

$$\bar{\mathbf{f}}'(\bar{\mathbf{r}} + \bar{\mathbf{l}}_i) = \bar{\mathbf{f}}'(\bar{\mathbf{r}}) \quad i = 1,2 \quad (5.37)$$

onde $\bar{\mathbf{l}}_i$ representa uma base constituída por dois vetores articulados que são requeridos para descrever espacialmente o modelo periódico de um meio poroso no plano.

Além disso, existe a condição de $\bar{\mathbf{f}}$, $\bar{\mathbf{g}}'$, $\bar{\mathbf{g}}$ e $\bar{\mathbf{f}}'$ promediados, que, desde que se cumpra a restrição sobre o comprimento de escalas (equação 3.5), serão nulos (OCHOA-TAPIA *et al.*, 1991):

$$\langle \bar{\mathbf{f}}_\beta \rangle^\beta = 0 \quad (5.38)$$

$$\langle \bar{\mathbf{g}}'_\beta \rangle^\beta = 0 \quad (5.39)$$

$$\langle \bar{\mathbf{g}}_\beta \rangle^\beta = 0 \quad (5.40)$$

$$\langle \bar{\mathbf{f}}'_\beta \rangle^\beta = 0 \quad (5.41)$$

Essa restrição não é importante, desde que qualquer constante associada com o campo $\bar{\mathbf{f}}$, $\bar{\mathbf{g}}'$, $\bar{\mathbf{g}}$ ou $\bar{\mathbf{f}}'$ não passa através do filtro representado pelas integrais embutidas nas expressões dos tensores $\underline{\mathcal{D}}^*$ (OCHOA-TAPIA *et al.*, 1994), que estão estabelecidas pelas equações (3.137) a (3.140).

As condições de contorno de fluxo exercem influência muito maior sobre as soluções para os campos $\bar{\mathbf{f}}$, $\bar{\mathbf{g}}'$, $\bar{\mathbf{g}}$ ou $\bar{\mathbf{f}}'$, do que a condição de periodicidade. No entanto, a condição de periodicidade pode ser útil na conformação do problema. Segundo OCHOA-TAPIA *et al.* (1994), se $\langle \bar{\mathbf{f}}_\beta \rangle^\beta = 0$, $\langle \bar{\mathbf{g}}'_\beta \rangle^\beta = 0$, $\langle \bar{\mathbf{g}}_\beta \rangle^\beta = 0$ ou $\langle \bar{\mathbf{f}}'_\beta \rangle^\beta = 0$ não forem considerados, sendo substituídos pela especificação de $\bar{\mathbf{f}}_\beta = 0$, $\bar{\mathbf{g}}'_\beta = 0$, $\bar{\mathbf{g}}_\beta = 0$, ou $\bar{\mathbf{f}}'_\beta = 0$ num dos cantos da célula, devido às condições de periodicidade, todos os cantos terão $\bar{\mathbf{f}}_\beta = 0$, $\bar{\mathbf{g}}'_\beta = 0$, $\bar{\mathbf{g}}_\beta = 0$, ou $\bar{\mathbf{f}}'_\beta = 0$, ou seja:

$$f_{\beta x} = g'_{\beta x} = g_{\beta x} = f'_{\beta x} = 0, \text{ em } (x,y), \text{ onde } x = \pm \frac{l_c}{2}, \quad y = \pm \frac{l_c}{2} \quad (5.42)$$

onde l_c representa o comprimento característico de uma unidade celular.

Desde que os campos \bar{f}_β , \bar{g}'_β , \bar{g}_β ou \bar{f}'_β são gerados na interface $\beta-\sigma$ pelas condições de contorno de fluxo dadas pelas equações (3.111)-(3.114), (3.117), (3.120) e (3.123), é plausível que existam regiões nos cantos da célula unitária onde o campo \bar{f} , \bar{g}' , \bar{g} ou \bar{f}' seja essencialmente zero (OCHOA-TAPIA *et al.* (1994)), já que não existem interfaces. O mesmo raciocínio pode ser estendido para toda a linha de $\beta=\sigma$, duas fases idênticas em contacto que não formam interface, onde o campo também será nulo (nos contactos entre paredes celulares). O centro da célula unitária, que delimita a origem de $\frac{1}{4}$ da célula também não apresenta interface. Seguindo-se a linha $x=0$, as fases sempre estarão simétricas (o mesmo vale para $y=0$). Portanto, pode-se adicionar ao problema mais uma condição:

$$f_{\beta x} = g'_{\beta x} = g_{\beta x} = f'_{\beta x} = 0, \text{ em } x = 0, \text{ e em } x = \pm \frac{l_c}{2} \quad (5.43)$$

$$f_{\beta x} = g'_{\beta x} = g_{\beta x} = f'_{\beta x} = 0, \text{ em } y = 0, \text{ e em } y = \pm \frac{l_c}{2} \quad (5.44)$$

Devido às condições de simetria, os gradientes no centro da célula e nas paredes são nulos:

$$\frac{\partial f_{\beta x}}{\partial x} = \frac{\partial g'_{\beta x}}{\partial x} = \frac{\partial g_{\beta x}}{\partial x} = \frac{\partial f'_{\beta x}}{\partial x} = 0, \text{ em } x = 0, \text{ e em } x = \pm \frac{l_c}{2} \quad (5.45)$$

$$\frac{\partial f_{\beta x}}{\partial y} = \frac{\partial g'_{\beta x}}{\partial y} = \frac{\partial g_{\beta x}}{\partial y} = \frac{\partial f'_{\beta x}}{\partial y} = 0, \text{ em } y = 0, \text{ e em } y = \pm \frac{l_c}{2} \quad (5.46)$$

Portanto, as equações necessárias para solucionar os problemas "closure" foram completamente estabelecidas para uma célula representada em duas dimensões.

5.3. ESTIMATIVA DOS COEFICIENTES DE DIFUSÃO NAS FASES E COMPARAÇÃO COM COEFICIENTES REPORTADOS NA LITERATURA

Para a estimativa dos coeficientes de difusão nas fases e das permeabilidades, através da solução das equações diferenciais elípticas estabelecidas no problema "closure", em duas dimensões, utilizou-se o MÉTODO IMPLÍCITO DE DIREÇÃO ALTERNADA DE PEACEMAN RACHFORD, isto é, o P.R.A.D.I. (Peaceman Rachford Alternating Direction Implicit Method) (PEACEMAN & RACHFORD, 1955). Nesse método avalia-se a derivativa na direção x, obtendo-se valores intermediários como primeira aproximação. A seguir, move-se na direção y, e avalia-se a derivativa nessa direção, determinando-se os valores definitivos.

O método de direção alternada, que na realidade é bastante apropriado para equações diferenciais parabólicas, pode também ser usado para a solução da equação de Laplace. Neste caso, cada iteração pode ser olhada com um passo no tempo, para um problema transiente, segundo a equação:

$$\frac{\partial U_x}{\partial t} = -D^* \left(\frac{\partial^2 U_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U_x}{\partial y^2} \right) \quad (5.47)$$

onde U_x representa f_x , g'_x , g_x ou f'_x , e D^* o coeficiente de difusão na respectiva fase.

Os valores de partida para a primeira iteração correspondem à condição inicial. Utilizou-se, na célula, uma distribuição homogênea das funções f_x , g'_x , g_x e f'_x igual a zero.

O diâmetro médio de uma célula foi tomado como 180 μm , que, como citado por TOUPIN & Le MAGUER (1989), foi determinado por CHUNG (1979). Esse valor foi confirmado neste trabalho para a batata variedade Bintje, através de observações microscópicas, onde se obteve em média 5 a 6 células por milímetro.

A discretização de todo o problema encontra-se no APÊNDICE 4, PARTE 2.

Um quarto da célula foi utilizado no problema, constituindo uma rede de 100 x 100 pontos nodais. O encolhimento foi computado através das equações (4.18) ou (4.19) para cada problema

"closure". Para distribuir os pontos nodais em função das fases, utilizaram-se as equações (2.43) e (2.44). Modificações no tamanho da rede (80 x 80) não demonstraram alterações substanciais nos coeficientes calculados.

O procedimento começa com estimativas iniciais para os coeficientes de difusão em cada fase. Em função do número de graus de liberdade, foram adotados valores fixos para as permeabilidades, em todos os problemas closure. O valor utilizado para as permeabilidades das membranas celulares, igual a $1,44 \cdot 10^{-5}$ m/s, foi reportado por ROTSTEIN & CORNISH (1978), para *Solanum tuberosum*.

Após sucessivas iterações, o termo transiente se reduz e a distribuição da função de forma praticamente não muda mais. O comportamento passa a um estado estacionário, ainda que a solução seja influenciada pelos coeficientes difusivos. As condições nas interfaces modificam a distribuição da função de forma nesses locais. Além disso, deve-se notar que a resolução do sistema na direção x é diferente daquela na direção y, pois as condições nas interfaces não são simétricas.

As membranas situam-se entre duas séries de pontos nodais com espaçamentos iguais a Δx e Δy . As modificações dadas pelas condições de contorno são impostas entre esses dois nós.

Estimada a distribuição das funções f_x , g'_x , g_x e f'_x , integram-se as mesmas sobre cada lado das membranas tonoplasto e plasmalema, segundo as equações (3.145)-(3.148). Deve-se observar que os resultados das integrais não são divididos pelo volume V , mas sim pela área total (1/4 da célula, com o cômputo do encolhimento), pois a célula foi estabelecida em duas dimensões. O resultado destas equações são então aplicados às equações (3.137)-(3.140), juntamente com os coeficientes de partição e as porosidades de cada fase, para calcularem-se os coeficientes efetivos globais:

$$\mathcal{D}_{AA}^* = \mathcal{D}_{AAU}^* e_{me}^A \int_{diq} \left(\varepsilon_U^S + \frac{\Phi_{U\chi}}{e_{U\chi}^A} \right) + \mathcal{D}_{AA\chi}^* e_{me}^A \int_{di\chi} \left(\varepsilon_\chi^S + \frac{\Phi_{\chi V}}{e_{\chi V}^A} + \frac{\Phi_{\chi\kappa}}{e_{\chi\kappa}^A} \right) + \mathcal{D}_{AA\kappa}^* e_{me}^A \int_{di\kappa} \left(\varepsilon_\kappa^S + \frac{\Phi_{\kappa\chi}}{e_{\kappa\chi}^A} \right) \quad (5.48)$$

$$\mathcal{D}_{AB}^* = \mathcal{D}_{AB\kappa}^* \left[\left(\varepsilon_\kappa^S + \Gamma'_\kappa \right) \right] \quad (5.49)$$

$$\mathcal{D}_{BB}^* = \mathcal{D}_{BB\kappa}^* \left[\left(\varepsilon_{\kappa}^S + \Gamma_{\kappa} \right) \right] \quad (5.50)$$

$$\mathcal{D}_{BA}^* = \mathcal{D}_{BA\kappa}^* C_{mé}^A \operatorname{diag} \left(\varepsilon_{\kappa}^S + \frac{\Phi'_{\kappa\chi}}{C_{\kappa\chi}^A} \right) \quad (5.51)$$

onde $\Phi'_{\beta\sigma}$, $\Gamma'_{\kappa\sigma}$, $\Gamma_{\kappa\sigma}$ e $\Phi'_{\kappa\sigma}$ são parâmetros que medem o grau de dificuldade do transporte das espécies em cada lado das interfaces. Esses parâmetros representam as integrais da função forma sobre as interfaces, que, por sua vez, são influenciadas pela configuração das interfaces celulares e pelas propriedades físicas das soluções e das membranas que compõem a célula. As porosidades ε_V^S (vacúolo), ε_{χ}^S (citoplasma) e ε_{κ}^S (espaço-parede) referem-se à representação da célula em duas dimensões (FIGURAS 5.3 e 5.4). As expressões ajustadas aos dados coletados experimentalmente (TABELA 2.8) são dadas a seguir:

$$\begin{aligned} \varepsilon_V^S &= 6,656 \cdot 10^{-1} C^2 - 4,188 \cdot 10^{-2} C + 1,407 \cdot 10^{-1} \\ RMQR &= 2,06\% \end{aligned} \quad (5.52)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\kappa}^S &= -2,256 \cdot 10^{-1} C^{9,1} - 2,981 \cdot 10^{-1} C + 5,244 \cdot 10^{-1} \\ RMQR &= 3,06\% \end{aligned} \quad (5.53)$$

onde ε_V^S representa a razão entre a área ocupada pelo vacúolo (A_V) e a área total da célula (A), ε_{κ}^S representa a razão entre a área ocupada pelo espaço livre mais a parede celular (A_{κ}) e a área total (A), e C é a concentração de água na forma adimensional.

Portanto, a porosidade do citoplasma ε_{χ}^S será dada por:

$$\varepsilon_{\chi}^S = 1 - \varepsilon_V^S - \varepsilon_{\kappa}^S \quad (5.54)$$

Os coeficientes resultantes das equações (5.48)-(5.51) correspondem àqueles determinados no problema macroscópico (TABELA 4.1 do CAPÍTULO 4). Comparam-se então esses coeficientes de difusão globais determinados experimentalmente, com os coeficientes de difusão globais calculados pelas equações (5.48-5.51), que por sua vez dependem das estimativas dos coeficientes nas fases e das permeabilidades das membranas, no problema "closure". Se os

coeficientes globais determinados experimentalmente e estimados teoricamente resultam diferentes entre si, variam-se os coeficientes nas fases, até que os mesmos sejam suficientemente semelhantes, apresentando erros relativos inferiores a 0,5%.

Os coeficientes de difusividade efetiva de água obtidos para as fases vacúolo ($\mathcal{D}_{AA_v}^*$), citoplasma ($\mathcal{D}_{AA_\chi}^*$) e espaço livre-parede celular ($\mathcal{D}_{AA_\kappa}^*$) são reportados a seguir, na **TABELA 5.1**, em função de diferentes concentrações de solução osmótica, que proporcionam variados níveis de atividade de água. Também apresentam-se os valores dos parâmetros (Φ_β) (equação 3.145) que medem o grau em que o transporte se vê dificultado, nas fases vacúolo (Φ_v), citoplasma (Φ_χ) e espaço livre-parede celular (Φ_κ).

TABELA 5.1: Coeficientes de difusão de água na fases vacúolo ($\mathcal{D}_{AA_v}^*$), citoplasma ($\mathcal{D}_{AA_\chi}^*$) e espaço livre-parede celular ($\mathcal{D}_{AA_\kappa}^*$), e parâmetros nas fases vacúolo (Φ_v), citoplasma (Φ_χ) e espaço livre-parede celular (Φ_κ).

S.O. %, p/p	$\mathcal{D}_{AA_v}^*$ $\times 10^{10}(\text{m}^2/\text{s})$	$\mathcal{D}_{AA_\chi}^*$ $\times 10^{10}(\text{m}^2/\text{s})$	$\mathcal{D}_{AA_\kappa}^*$ $\times 10^{10}(\text{m}^2/\text{s})$	Φ_v	Φ_χ	Φ_κ
0	1,22	1,69	-	-0,2894	-0,3710	-0,0926
5,2	1,43	1,14	1,60	-0,1153	-0,3799	-0,2577
10,2	1,54	1,19	1,65	-0,0894	-0,3488	-0,2536
15,0	1,69	1,30	1,77	-0,0569	-0,3121	-0,2540
20,1	1,89	1,55	2,04	-0,0246	-0,2892	-0,2631
26,9	2,34	1,63	2,15	0,0262	-0,2487	-0,2791
34,8	2,67	1,82	2,37	0,0522	-0,2312	-0,2899
42,7	2,98	2,00	2,57	0,0661	-0,2159	-0,2904
49,7	3,07	2,06	2,66	0,0696	-0,2032	-0,2765

O coeficiente de difusividade efetiva de sacarose obtido na fase espaço livre-parede celular ($\mathcal{D}_{BB_\kappa}^*$), assim como os coeficientes ($\mathcal{D}_{BA_\kappa}^*$) e ($\mathcal{D}_{AB_\kappa}^*$), também na fase espaço livre-parede celular, são reportados a seguir, na TABELA 5.2, juntamente com os valores dos respectivos parâmetros ($\Gamma_{\kappa\chi}$, $\Phi'_{\kappa\chi}$, $\Gamma'_{\kappa\chi}$), que sempre são os mesmos para uma mesma concentração osmótica, tendo em vista que os problemas f'_x , g_x e g'_x dependem apenas da forma como está distribuída a fase espaço livre-parede celular, ou seja, não há influência de coeficientes de transferência sobre a interface plasmalema, já que ela é impermeável à sacarose.

TABELA 5.2: Coeficiente de difusão principal de sacarose ($\mathcal{D}_{BB_\kappa}^*$) na fase espaço livre-parede celular, coeficiente de difusão secundário de sacarose ($\mathcal{D}_{BA_\kappa}^*$) e coeficiente de difusão secundário de água ($\mathcal{D}_{AB_\kappa}^*$) na mesma fase; parâmetros (Γ_{κ} , Φ'_{κ} , Γ'_{κ}).

S.O. %, p/p	$\mathcal{D}_{BB_\kappa}^*$ $\times 10^{11}(\text{m}^2/\text{s})$	$\mathcal{D}_{BA_\kappa}^*$ $\times 10^{11}(\text{m}^2/\text{s})$	$\mathcal{D}_{AB_\kappa}^*$ $\times 10^{10}(\text{m}^2/\text{s})$	Γ'_{κ} , Γ_{κ} e Φ'_{κ} $\times 10^3$
0	-	-	-	-
5,2	8,19	-3,13	2,58	-4,77
10,2	7,78	-2,68	2,03	-4,64
15,0	7,21	-2,36	1,73	-4,44
20,1	7,23	-2,15	1,39	-4,40
26,9	7,42	-1,93	0,95	-4,22
34,8	7,82	-1,81	0,6	-4,11
42,7	7,87	-1,69	0,32	-3,88
49,7	8,10	-1,62	0,07	-3,74

Observando-se a TABELA 5.1, vê-se que o comportamento do coeficiente de difusão efetivo de água na fase vacúolo, assim como na fase espaço livre, apresenta tendência crescente com a concentração de sacarose na solução osmótica, atipicidade já detectada nos coeficientes efetivos globais de água e sacarose. Uma exceção foi a variação do coeficiente de difusão efetivo de água no citoplasma, entre a condição inicial e aquela cuja concentração osmótica corresponde a 5,2% de sacarose. Nas demais concentrações, o mesmo comportamento é observado.

Na TABELA 5.2 já não se observa tal comportamento. O coeficiente principal de sacarose na fase espaço-parede varia pouco com a concentração, apresentando um mínimo quando a mesma corresponde a 15-20% de sacarose. Talvez isso indique alguma influência adicional devido à plasmólise, que já ocorre em concentrações correspondentes a soluções osmóticas com 10% de sacarose. Por exemplo, é possível que nesta faixa de atividade de água a forma como o plasmalema se distribui na célula ofereça resistência maior por apresentar muitos pontos de contacto com a parede celular, promovendo uma arquitetura complexa. Se isso é verdade, inserindo-se esse fator na solução do problema, obter-se-iam coeficientes de sacarose na fase espaço-parede superiores aos originalmente calculados, e isso ocorreria nas referidas concentrações de solução osmótica. Prosseguindo na TABELA 5.2, observa-se que os coeficientes secundários, na fase espaço-parede, seguem a tendência dos respectivos coeficientes globais. O secundário de água, que interfere no fluxo de sacarose, é negativo e decresce, em valor absoluto, com a concentração de sacarose. O secundário de sacarose, que interfere no fluxo de água, decresce acentuadamente com a concentração de sacarose.

Conforme a concentração de água diminui, a ocorrência de aumento de permeabilidade da membrana com relação à água poderia favorecer a difusão da mesma. Como já citado no CAPÍTULO 1, ITEM 1.2, a estrutura básica de uma biomembrana natural é uma camada bimolecular de lipídios contendo proteína. Segundo CHAPMAN (1994), à medida em que a água é removida do sistema, há separação da fase lipídica e das proteínas, o que introduz defeitos no sistema, levando à perda da integridade estrutural da membrana. Isso poderia explicar o fato de observarem-se os maiores coeficientes de difusão de água correspondendo às menores concentrações da mesma. Considerando-se que a perda da permeabilidade resultaria em maior resistência nas fases, obter-se-iam coeficientes de difusão menores que os originalmente calculados.

Os parâmetros Φ_{ν} , Φ_{χ} e Φ_{κ} representam a dificuldade adicional na difusão das espécies devido às interfaces nas respectivas fases, o que é representado pelo sinal negativo quando os mesmos são substituídos nas equações (5.48)-(5.51). Observa-se na TABELA 5.1, para a difusão da água nas fases, que, de uma maneira geral, os parâmetros correspondentes à fase vacúolo (Φ_{ν}) são muito mais baixos que os correspondentes ao citoplasma (Φ_{χ}) e ao espaço livre-parede celular (Φ_{κ}), chegando a apresentar valores positivos quando as células estão expostas a concentrações mais altas de solução osmótica. Valores positivos indicariam que o transporte estaria sendo facilitado, o que se justificaria mais como um resultado conjunto com os demais parâmetros, do que como um resultado isolado. O que não resta dúvida é que a resistência adicional desta fase tem pequena influência sobre o transporte global, provavelmente porque o vacúolo sofre significativa redução da área de interface com o citoplasma. Já na fase espaço livre os parâmetros se mantêm aproximadamente constantes. Se, por um lado, a área da interface diminui com maiores concentrações, por outro, a diferença dos coeficientes de difusão entre as fases aumenta. Como os parâmetros representam não só o efeito da configuração das interfaces, mas também a influência da relação entre os coeficientes de transporte, os dois efeitos contrários poderiam estar se compensando. A fase que oferece maior resistência adicional nas concentrações mais baixas é o citoplasma, e à medida em que se tomam concentrações maiores, essa resistência diminui, sendo superada pela fase espaço livre.

Quando se estimam os coeficientes primários de sacarose ($\mathcal{D}_{BB_{\kappa}}^*$), e os demais secundários, na fase espaço livre, ($\mathcal{D}_{AB_{\kappa}}^*$ e $\mathcal{D}_{BA_{\kappa}}^*$), observam-se que os valores dos parâmetros (Γ'_{κ} , Γ_{κ} e Φ'_{κ}) são muito pequenos (TABELA 5.2). Ou seja, a interface apenas limita a área passível de transporte, mas na atual configuração, não chega a restringir significativamente a difusão na fase.

5.3.1. SOBRE A GEOMETRIA

Foram realizadas simulações para detectarem-se influências da configuração do plasmalema, membrana que envolve o citoplasma. Ao considerar-se a geometria da FIGURA

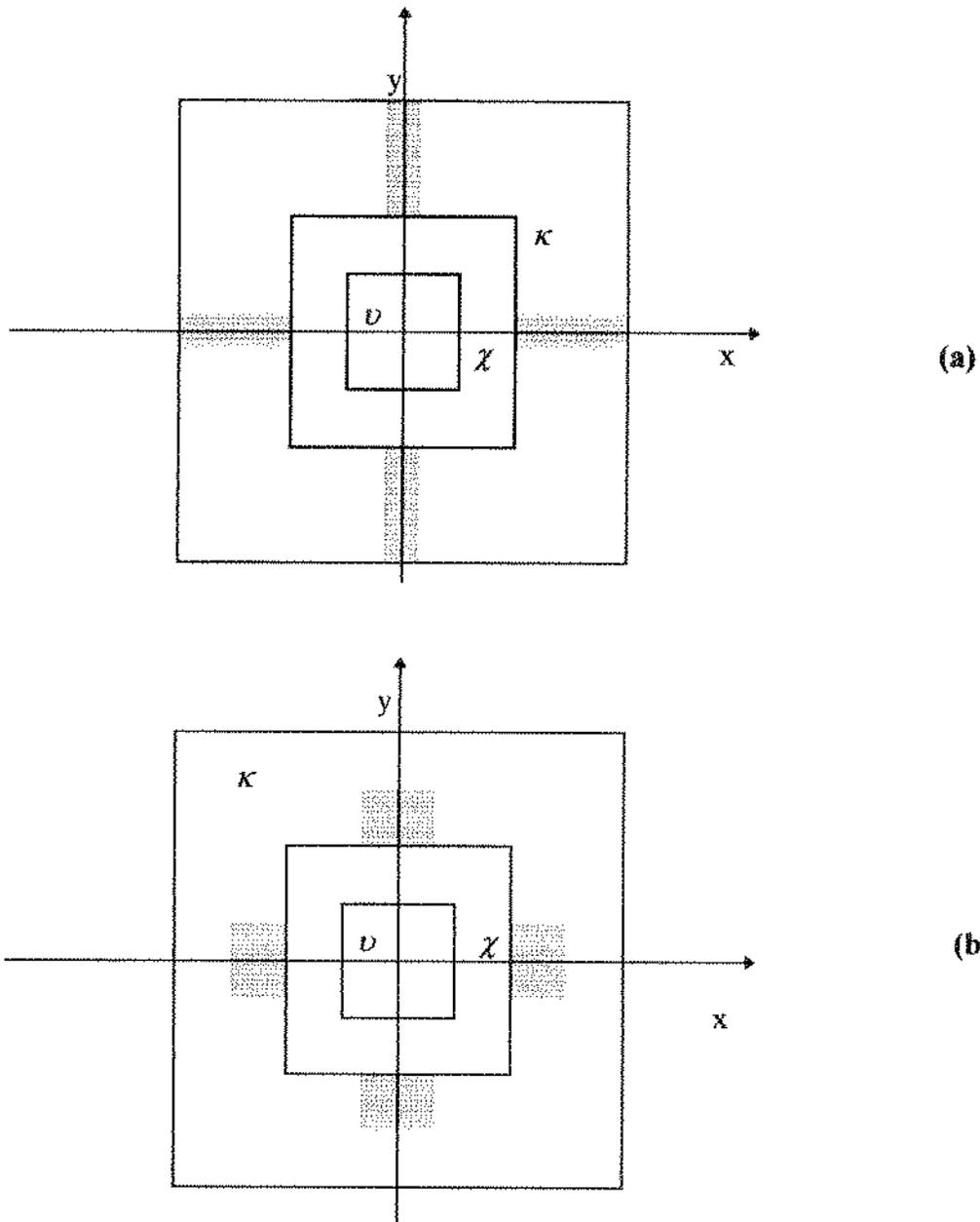


FIGURA 5.3: Representação de uma célula com a distribuição das fases vacúolo, citoplasma e espaço livre. (a) 25% da área que representa o citoplasma é distribuída na área sombreada que vai até a parede celular. (b) 25% da área que representa o citoplasma está na área sombreada que vai até a metade da distância entre a parede celular e o citoplasma não distribuído.

5.3.(a), com 25% de citoplasma na área sombreada, observaram-se que os valores dos coeficientes de difusão de água determinados nas fases resultaram muito semelhantes àqueles calculados para a geometria proposta inicialmente (FIGURA 5.2). A modificação apresentada pelos novos coeficientes não ultrapassou 3% dos valores originais. No entanto, houve uma tendência quase geral com relação ao sentido (positivo ou negativo) dessas diferenças. Os coeficientes das fases vacúolo e espaço livre resultaram maiores, enquanto que os coeficientes na fase citoplasma resultaram iguais ou ligeiramente inferiores, quando comparados àqueles calculados com base na FIGURA 5.2.

Para a geometria da FIGURA 5.3.(b), com 25% de citoplasma na área sombreada, ainda considerando os coeficientes de difusão de água, as diferenças foram maiores, chegando ao caso extremo de 20%, observado na fase vacúolo. Porém, a tendência permaneceu a mesma, de aumento nos coeficientes da fase vacúolo e espaço livre, e pequena redução naqueles correspondentes à fase citoplasma.

A simulação realizada sobre os problemas f'_x , g_x , e g'_x , que estimam os coeficientes de sacarose ($\mathcal{D}_{BB_\kappa}^*$) e os coeficientes cruzados ($\mathcal{D}_{AB_\kappa}^*$ e $\mathcal{D}_{BA_\kappa}^*$) na fase espaço livre, praticamente não foram afetados, apresentando diferenças muito pequenas (da ordem de 1 a 2%) em relação aos valores originalmente calculados.

Os parâmetros Φ_β , Γ'_κ , Γ_κ e Φ'_κ apresentaram, em alguns casos, diferenças relativas altas, quando calculadas sobre os menores valores absolutos. Porém, a grande maioria da diferenças ficou entre 20 e 40%, não propiciando, portanto, grandes modificações nos coeficientes.

Concluindo, como era de se esperar, quanto mais complexa a forma da membrana celular, maior resistência ela oferece à transferência. Sendo assim, os coeficientes de difusão, quando recalculados para a nova disposição, resultam, em média, maiores que aqueles calculados para a disposição originalmente proposta.

5.3.2. SOBRE A PERMEABILIDADE

Um aumento da permeabilidade correspondente a quatro vezes a permeabilidade utilizada inicialmente, que era $1,44 \cdot 10^{-5}$ m/s, acarretou em coeficientes de difusão efetivos de água na fase vacúolo inferiores em 7 a 43% aos calculados com a permeabilidade original. As maiores diferenças corresponderam às maiores concentrações de água.

No caso da fase citoplasma, os coeficientes também resultaram inferiores, numa faixa de 12 a 30%. Novamente as maiores diferenças corresponderam às maiores concentrações de água.

Por fim, na fase espaço livre, os coeficientes apresentaram-se superiores àqueles calculados com a permeabilidade original, na faixa de 10 a 32%. Neste caso, as maiores diferenças associaram-se aos menores teores de umidade.

Portanto, para as três fases, observa-se que a permeabilidade maior acentua a redução dos coeficientes à medida que a concentração de água aumenta. Isso quer dizer que os coeficientes ainda apresentariam um comportamento atípico no sentido de diminuírem com a concentração de água. Porém, é importante ressaltar que o valor da permeabilidade foi o mesmo para todas as condições. Caso a permeabilidade se altere com a concentração, certamente aumentado com a redução do teor de água, essas diferenças ocorrerão apenas com os menores teores de água. Outra observação é que a diferença entre o coeficiente no espaço livre e os coeficientes das outras duas fases fica maior, sendo que o primeiro aumenta e os outros dois diminuem. Isso quer dizer que para uma menor resistência das membranas celulares, as fases citoplasma e vacúolo apresentam resistência superior àquela calculada no problema original, enquanto que o espaço livre apresenta resistência inferior.

5.3.3. COMPARAÇÃO ENTRE OS COEFICIENTES ESTIMADOS E OS COEFICIENTES REPORTADOS NA LITERATURA

A finalidade deste tópico é comparar os coeficientes de difusão obtidos com coeficientes de difusão reportados na literatura.

Os coeficientes calculados têm como referência a velocidade dos sólidos C . Para compará-los com coeficientes reportados na literatura, devem-se calculá-los com base na velocidade média global, ou seja, segundo a equação de Fick (3.27). Para tanto, aplicam-se as equações (3.38)-(3.42). Porém, reescrever-se-ão essas equações com nova simbologia, desde que os coeficientes não são verdadeiramente binários.

Os coeficientes de difusão efetivos na fase β são dados segundo:

$$\mathcal{D}_{AA\beta}^* = \mathbf{D}_{AA\beta} \left[\left(\rho_{\beta} + \frac{\rho_{A\beta}}{\omega_{C\beta}} \right) \left(\frac{\partial \rho_{A\beta}}{\partial \omega_{A\beta}} \right)^{-1} \right] \quad (5.55)$$

$$\mathcal{D}_{AB\beta}^* = \mathbf{D}_{AB\beta} \left[\frac{\rho_{A\beta}}{\omega_{C\beta}} \left(\frac{\partial \rho_{B\beta}}{\partial \omega_{B\beta}} \right)^{-1} \right] \quad (5.56)$$

$$\mathcal{D}_{BB\beta}^* = \mathbf{D}_{BB\beta} \left[\left(\rho_{\beta} + \frac{\rho_{B\beta}}{\omega_{C\beta}} \right) \left(\frac{\partial \rho_{B\beta}}{\partial \omega_{B\beta}} \right)^{-1} \right] \quad (5.57)$$

$$\mathcal{D}_{BA\beta}^* = \mathbf{D}_{BA\beta} \left[\frac{\rho_{B\beta}}{\omega_{C\beta}} \left(\frac{\partial \rho_{A\beta}}{\partial \omega_{A\beta}} \right)^{-1} \right] \quad (5.58)$$

onde $(\mathbf{D}_{AA\beta})$ é o coeficiente principal de água na fase, $(\mathbf{D}_{BB\beta})$ é o coeficiente de sacarose, $(\mathbf{D}_{AB\beta})$ é o coeficiente que representa a interferência do fluxo de sacarose sobre o de água, e $(\mathbf{D}_{BA\beta})$, o de água sobre a sacarose, todos tendo como referência a velocidade média global.

Nas fases em que há ausência de B, a equação (5.55) é substituída por:

$$\mathcal{D}_{AA\beta}^* = \mathbf{D}_{AA\beta} \left[\left(\frac{\rho_{\beta}}{\omega_{C\beta}} \right) \left(\frac{\partial \rho_{A\beta}}{\partial \omega_{A\beta}} \right)^{-1} \right] \quad (5.59)$$

Pode-se observar nas equações as derivadas da concentração volumétrica de água e de sacarose com respeito à fração mássica das mesmas espécies. As expressões das concentrações volumétricas dessas espécies, em cada fase, em função das respectivas frações mássicas, encontram-se em detalhes no APÊNDICE 5.

Aplicando-se a equação (5.55) para a fase espaço livre-parede celular, e a equação (5.59) para a fase vacúolo e a fase citoplasma, obtêm-se os coeficientes de difusão para a água (principais), nas respectivas fases, a saber, (D_{AA_v}), (D_{AA_z}), e (D_{AA_k}). Estes encontram-se na

TABELA 5.3.

TABELA 5.3: Coeficientes de difusão para água na fase vacúolo, (D_{AA_v}), na fase citoplasma, (D_{AA_z}), e na fase espaço livre-parede celular, (D_{AA_k}), tendo como referência a velocidade global, tabelados em função da concentração da solução osmótica.

S.O. %, p/p	D_{AA_v} $\times 10^{11}(\text{m}^2/\text{s})$	D_{AA_z} $\times 10^{10}(\text{m}^2/\text{s})$	D_{AA_k} $\times 10^{12}(\text{m}^2/\text{s})$
0	0,10	0,90	-
5,2	0,26	0,65	3,42
10,2	0,56	0,71	3,33
15,0	0,96	0,80	3,42
20,1	1,51	0,97	3,87
26,9	2,70	1,05	3,97
34,8	4,36	1,20	4,57
42,7	6,59	1,34	5,55
49,7	8,60	1,41	6,96

V-Aplicação do Problema "Closure"

Já na TABELA 5.4, são apresentados os coeficientes para sacarose no espaço livre (D_{BB_k}), e os secundários (D_{AB_k}) e (D_{BA_k}). Para efeito de comparação, tabela-se novamente o coeficiente principal de água na fase espaço livre, isto é, (D_{AA_k}).

Na TABELA 5.3 observa-se que os coeficientes principais de água crescem com a concentração da solução osmótica. Observa-se também que os coeficientes na fase espaço livre são da ordem de 10^{-12} , enquanto que na fase vacúolo e na fase citoplasma, variam entre duas ordens de grandeza. Se forem comparados aos coeficientes calculados tendo como referência a velocidade dos sólidos c (TABELA 5.1), observar-se-á que os coeficientes da fase vacúolo e da fase espaço livre mostram-se bem inferiores, enquanto que os da fase citoplasma não sofrem significativa redução. Isso já era esperado, tendo em vista que grande parte dos sólidos que não difundem de uma fase a outra se encontram no citoplasma.

Na TABELA 5.4 observa-se que o coeficiente de sacarose cai acentuadamente com a concentração da solução osmótica, seguindo o comportamento típico dos coeficientes binários. Os coeficientes cruzados, em módulo, também caem. A ordem dos coeficientes de sacarose está em 10^{-12} a 10^{-11} , enquanto que dos cruzados está em 10^{-13} a 10^{-12} . Nesta mesma tabela é possível constatar que os coeficientes comportam-se realmente como efetivos, já que a suposição original requereria (D_{AA_k}) igual a (D_{BA_k}), e (D_{BB_k}) igual a (D_{AB_k}) (comparar equações (3.39)-(3.41) com (5.55)-(5.59)).

Comparando-se a TABELA 5.4 com a TABELA 5.2, constata-se que a mudança da velocidade de referência, dos sólidos c para o fluxo global, provoca significativa redução nos coeficientes secundários D_{AB_k} e D_{BA_k} . Por outro lado os coeficientes de sacarose correspondentes às menores concentrações osmóticas não se apresentam muito inferiores àqueles calculados anteriormente, o que não acontece para as maiores concentrações.

TABELA 5.4: Comparação entre o coeficiente de difusão de água (D_{AA_x}), de sacarose (D_{BB_x}), e os cruzados (D_{BA_x}) e (D_{AB_x}), na fase espaço livre-parede celular, tendo como referência a velocidade global, tabelados em função da concentração da solução osmótica.

S.O. %, p/p	D_{AA_x} $\times 10^{12}(\text{m}^2/\text{s})$	D_{BA_x} $\times 10^{12}(\text{m}^2/\text{s})$	D_{BB_x} $\times 10^{11}(\text{m}^2/\text{s})$	D_{AB_x} $\times 10^{12}(\text{m}^2/\text{s})$
0	-	-	-	-
5,2	3,42	-12,65	3,08	8,38
10,2	3,33	-4,96	1,70	6,32
15,0	3,42	-2,68	1,06	5,20
20,1	3,87	-1,68	0,78	4,15
26,9	3,97	-1,00	0,55	2,78
34,8	4,57	-0,68	0,43	1,85
42,7	5,55	-0,50	0,35	1,09
49,7	6,96	-0,45	0,34	0,30

No caso do vacúolo, os coeficientes nas fases resultaram em valores inferiores a coeficientes de difusão binários de água-glucose reportados na literatura, que estão na ordem de $10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$ (GLADDEN & DOLE, 1953). Deve-se lembrar que os coeficientes nas fases não são binários, pois as soluções não são puras. A presença de alguma proteína em solução, por exemplo, já seria suficiente para reduzir significativamente a difusão no vacúolo.

Para comparar os coeficientes estimados através dos dados experimentais com aqueles reportados por GLADDEN & DOLE (1953), ajustaram-se estes últimos segundo uma função da fração mássica de glucose na respectiva solução.

$$D_{A-gluc} = \left\{ 6,75 e^{[-1,106(\omega_{gluc})]} - 3,283(\omega_{gluc}) \right\} 10^{-10} \quad (5.60)$$

$RMQR = 9,6\%$

onde (\mathcal{D}_{A-gluc}) é o coeficiente de difusão binário numa solução aquosa de glucose, dado em m^2/s , e (ω_{gluc}) é a fração mássica de glucose na solução.

Situação semelhante ocorre com o espaço livre, que inclui a parede celular. O coeficiente de difusão binário resulta da ordem de 10^{-12} a $10^{-11}m^2/s$, muito inferior àquele esperado para uma solução de água-sacarose, cuja ordem é de $10^{-10}m^2/s$ (HENRION, 1964).

Podem-se calcular os coeficientes binários de soluções de água-sacarose a partir de dados reportados por HENRION (1964), e ajustarem-se os mesmos em função da fração mássica de sacarose na solução segundo a equação:

$$\mathcal{D}_{A-sac} = \left\{ 5,307 e^{I-0,883(\omega_{sac})} - 3,272(\omega_{sac}) \right\} 10^{-10} \quad (5.61)$$

$$RMQS = 2,9\%$$

onde (\mathcal{D}_{A-sac}) representa o coeficiente de difusão binário numa solução aquosa de sacarose, dado em m^2/s , e (ω_{sac}) a fração mássica de sacarose na respectiva solução.

O coeficiente de difusividade da água no citoplasma, para batata ao natural, foi tomado de BRUIN & LUYBEN (1980) como referência para a padronização da resolução numérica. Os autores compilaram dados de difusividade de água em fluidos alimentícios e géis, sendo que alguns componentes representam razoavelmente bem o citoplasma de batata, como amido e gelatina (proteína). Curiosamente o comportamento dos coeficientes de difusão das diversas soluções se assemelham.

Ao ajustarem-se os dados segundo expressão proposta por CRAPISTE (1985), obteve-se:

$$\mathcal{D}_{A-col} = 5,9573285 \cdot 10^{-9} [(\omega_A)]^{4,2848} \quad (5.62)$$

$$RMQR = 67,4\%$$

onde (\mathcal{D}_{A-col}) é o coeficiente de difusão da água numa solução aquosa coloidal (amido e proteína), dado em m^2/s , e (ω_A) é a fração mássica de água na mesma solução.

Com as equações (5.60), (5.61) e (5.62) podem-se calcular os coeficientes de difusão binários teóricos e então compará-los aos coeficientes estimados nas fases com dados

experimentais. Para compará-los, determinou-se a razão entre os coeficientes (D_{AA_v}), (D_{AA_x}), (D_{AA_k}) e (D_{BB_k}), e seus respectivos coeficientes teóricos, calculados na mesma composição da fase. Os resultados encontram-se na **TABELA 5.5**.

TABELA 5.5: Razão entre coeficientes de difusão experimentais e teóricos para água no vacúolo, no espaço livre e no citoplasma, dadas em função da concentração da solução osmótica.

S.O. %, p/p	D_{AA_v}/D_{A-gluc}	D_{AA_x}/D_{A-col}	D_{AA_k}/D_{A-sac}	D_{BB_k}/D_{A-sac}
0	0,002	1	-	-
5,2	0,004	1,12	0,007	0,063
10,2	0,009	1,91	0,007	0,037
15,0	0,017	2,80	0,008	0,025
20,1	0,028	4,23	0,010	0,020
26,9	0,054	5,78	0,012	0,017
34,8	0,099	8,43	0,016	0,015
42,7	0,174	11,99	0,024	0,015
49,7	0,269	15,53	0,037	0,018

Constata-se na **TABELA 5.5** que os coeficientes determinados nas fases vacúolo e espaço livre-parede celular são muito menores que seus correspondentes binários teóricos. De certa forma, este fato pode indicar que as soluções no vacúolo e no espaço livre-parede oferecem resistência maior à difusão que soluções puras, e que a resistência se concentra nestas duas fases. Por outro lado, os coeficientes de difusão de água no citoplasma apresentam comportamento diverso dos demais, chegando a superar aqueles reportados na literatura, o que está associado ao fato de eles não sofrerem significativa redução com a mudança de referência, de velocidade de

sólidos C para velocidade de fluxo global. Na referida tabela observa-se também que as razões entre os coeficientes de sacarose ($D_{BB_x} / \mathcal{D}_{A-sac}$) variam menos que as demais.

YAO & Le MAGUER (1997b), ao realizarem um estudo paramétrico a partir de dados de fatias de batata imersas em manitol, concluíram que a membrana plasmática é a principal barreira à transferência de massa na desidratação osmótica apenas para células isoladas ou fatias de tecido com poucas camadas de células e que, à medida que a espessura do tecido aumenta, o transporte no espaço extracelular (que inclui paredes celulares e espaços livres) passa a ser um fator limitante.

Se fosse adicionada uma resistência a mais para a parede celular, os coeficientes na fase espaço livre seriam bem superiores, provavelmente semelhantes àqueles reportados na literatura para água-sacarose (observe-se que os coeficientes calculados para a fase, $\mathcal{D}_{AA_x}^*$, TABELA 5.1, são da ordem dos teóricos, isto é, 10^{-10} m²/s). Porém, neste caso, estar-se-ia fazendo uma aproximação a mais, pois a referência na fase espaço livre nunca poderia ser mudada para a referência sobre os sólidos C , já que os mesmos deixariam de existir nesta fase.

MAURO & MENEGALLI (1995) determinaram coeficientes de difusão efetivos de água e sacarose em banana pré-inativada termicamente e imersa em solução aquosa de sacarose. Estes coeficientes resultaram ligeiramente superiores a coeficientes binários para sistemas de água-sacarose reportados na literatura. Concluiu-se que a inativação térmica destrói a estrutura celular, facilitando a difusão das espécies. Além disso, a difusão foi estudada considerando-se apenas a fase líquida que embebia a fruta, e o encolhimento não foi computado. Sem tais considerações os coeficientes resultariam um pouco menores. Analogamente, os coeficientes efetivos principais determinados neste trabalho, ($\mathcal{D}_{AA_v}^*$), ($\mathcal{D}_{AA_x}^*$), ($\mathcal{D}_{AA_x}^*$), e ($\mathcal{D}_{BB_x}^*$) também são semelhantes aos reportados na literatura. As grandes diferenças aparecem nos coeficientes determinados nas fases vacúolo e espaço-parede, quando a referência é o fluxo global.

É sabido que a mudança de referência causa grandes modificações nos fluxos, quando se trata de desidratação osmótica. Isso foi comprovado por YAO & Le MAGUER (1996a), ao realizarem uma análise de fluxos e encolhimento para uma estrutura celular (batata) imersa em uma solução osmótica (solução aquosa de manitol). Os autores simularam os diferentes fluxos que ocorrem durante a desidratação osmótica sobre a interface que separa um volume intracelular de

V-Aplicação do Problema "Closure"

um volume extracelular (membrana plasmática). Para realizarem as simulações, as equações dos fluxos foram incorporadas ao modelo numérico desenvolvido por YAO & Le MAGUER (1996b e 1997a) para desidratação osmótica. Ao avaliarem o fluxo difusivo (referente à coordenada da velocidade média volumétrica, ou velocidade do fluxo global) e o fluxo líquido (referente à uma coordenada fixa), constataram que a velocidade relativamente grande do fluxo global causa fluxos líquidos tanto da água quanto do manitol nas interfaces completamente diferentes dos correspondentes fluxos difusivos.

Não se deve deixar de levar em conta que o modelo proposto pode não estar representando explicitamente todos os termos que seriam necessários para explicar o fenômeno. Na ausência de termos adicionais, os coeficientes absorveriam o efeito que, por exemplo, a pressão de turgor exerceria sobre o transporte, ou a influência das propriedades viscoelásticas, ou mesmo, como já citados, os efeitos da degradação das membranas celulares nas camadas mais superficiais do tubérculo, ou mesmo da forma das mesmas, que na realidade é bem mais complexa que a estrutura proposta. A influência da pressão de turgor ou das propriedades viscoelásticas seriam representadas através de termos adicionais na equação de transporte. Já variações na permeabilidade ou modificações na estrutura celular seriam aplicadas apenas sobre o problema "closure", sem haver necessidade de se promover modificações no problema macroscópico.

CONCLUSÕES GERAIS

Foi desenvolvido um modelo matemático que descreve o fenômeno de desidratação osmótica através de um problema macroscópico desacoplado do problema a nível celular.

As equações do problema de transporte macroscópico ajustaram-se bem aos dados levantados experimentalmente, através dos coeficientes de difusão efetivos principais e secundários, obtidos como função da concentração. Estes coeficientes agrupam os parâmetros porosidade, coeficientes de difusão nas fases, permeabilidade das membranas e configuração das mesmas.

Através do problema "closure" estimaram-se os coeficientes nas fases. No caso da água, estes ofereceram maior resistência à difusão quanto mais espesso era o tecido, nas camadas em que o mesmo preservava mais a integridade de sua estrutura celular.

A nível microscópico, utilizou-se a hipótese de equilíbrio local dentro do volume médio. A relação entre as concentrações das fases, no equilíbrio, foi dada através de coeficientes de partição. A estimativa dos coeficientes de difusão nas fases foi facilitada ao descrever-se previamente os coeficientes de partição em função da concentração.

Para a fase vacúolo e a fase espaço livre-parede celular, os coeficientes de difusão de água nas fases calculados tendo como referência a velocidade dos sólidos que não difundem entre as mesmas, se assemelham, em ordem de magnitude, a coeficientes de difusão reportados na literatura. Porém, quando a referência é o fluxo global, os coeficientes na fase vacúolo caem um pouco, e na fase espaço-parede, são significativamente menores. No caso da desidratação osmótica a mudança do sistema de referência pode ocasionar grandes diferenças entre os coeficientes estimados nos diferentes sistemas. Além disso, quando a referência é a velocidade global, a fase espaço-parede apresenta a maior resistência entre as fases. Porém, através de simulações, observou-se que se a membrana for mais permeável, a resistência decrescerá nesta fase, aumentando nas demais.

Os coeficientes de difusão de água nas fases refletiram uma certa atipicidade, pois decresceram conforme a concentração de água aumentou. Esse comportamento pode estar associado a diferentes causas como propriedades viscoelásticas do material, degradação estrutural do tecido exposto a altas concentrações de sacarose, e maior tortuosidade na configuração celular do que aquela considerada. A influência das propriedades viscoelásticas se faria sentir na estimativa dos coeficientes efetivos globais, isto é, determinados a partir do problema macroscópico. O mesmo comportamento atípico já foi detectado nestes coeficientes globais. Portanto, termos adicionais nas equações de continuidade não contemplariam a resistência devido à estrutura, e sim, outros fatores que também influenciariam o transporte das espécies. Um fator que poderia causar alguma influência seria a perda de pressão de turgor até a célula atingir a plasmólise incipiente, o que não deixa de estar relacionado à elasticidade da parede celular. Também acredita-se que seu efeito se faça sentir apenas em tempos curtos de processo. Portanto, o mais provável é que se a influência não for estrutural, então a alta deformabilidade do tecido será a responsável pela atipicidade dos coeficientes.

A grande vantagem do modelo proposto está na facilidade de se simular alterações na estrutura da célula, variar a permeabilidade das membranas, e até mesmo introduzir novas resistências ao modelo. Isso tudo é realizado no problema "closure", sem necessidade de um novo ajuste das equações de transporte do problema unidimensional aos dados experimentais.

Como continuidade deste trabalho, sugerem-se variações estruturais no modelo da unidade celular. A estrutura celular é bastante complexa, e a inclusão de formas bem mais tortuosas para o plasmalema reduzirá a resistência atualmente absorvida pelos coeficientes de difusão.

Sugere-se também um estudo paramétrico sobre as permeabilidades das membranas, observando-se como os coeficientes efetivos globais respondem a tais variações.

Outra sugestão, neste caso mais complexa, seria a adição de um novo termo nas equações de continuidade do problema unidimensional, que representasse a influência das propriedades viscoelásticas do material sobre o transporte, em função da concentração. Com isso é possível que os coeficientes deixem de se mostrar atípicos.

Conclusões Gerais

Para concluir, cabe ressaltar que este trabalho é bastante fundamental, e apenas dá os primeiros passos numa linha de modelagem aparentemente adequada à complexidade de problemas de desidratação por imersão de tecidos vegetais.

APÊNDICE I

Parte 1

Média volumétrica sobre as equações de continuidade

Realizando-se a média volumétrica sobre as equações de continuidade (3.21) e (3.22), obtém-se

$$\left\langle \frac{\partial \rho_{A\beta}}{\partial t} \right\rangle + \left\langle \bar{\nabla} \cdot (\rho_{A\beta} \bar{v}_{C\beta}) \right\rangle = - \left\langle \bar{\nabla} \cdot \bar{j}_{A\beta}^C \right\rangle \quad (\text{AP1.1})$$

$$\left\langle \frac{\partial \rho_{B\beta}}{\partial t} \right\rangle + \left\langle \bar{\nabla} \cdot (\rho_{B\beta} \bar{v}_{C\beta}) \right\rangle = - \left\langle \bar{\nabla} \cdot \bar{j}_{B\beta}^C \right\rangle \quad (\text{AP1.2})$$

Representar-se-ão as espécies A e B segundo uma espécie genérica k .

Aplica-se sobre o termo $\left(\frac{\partial \langle \rho_{k\beta} \rangle}{\partial t} \right)$ o teorema geral de transporte (SLATTERY,

1972), seguido do teorema da divergência de Gauss-Ostrogradskii (ver ANEXO3), isto é:

$$\frac{\partial \langle \rho_{k\beta} \rangle}{\partial t} = \left\langle \frac{\partial \rho_{k\beta}}{\partial t} \right\rangle + \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \beta}}^{\sigma=M} \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \rho_{k\beta} \bar{w}_{\beta\sigma} \cdot \bar{n}_{\beta\sigma} dA \quad (\text{AP1.3})$$

onde $\bar{w}_{\beta\sigma}$ representa a velocidade da interface $\beta - \sigma$, $A_{\beta\sigma}$ a área interfacial, e $\bar{n}_{\beta\sigma}$ é o vetor unitário normal apontando da fase β para a fase σ .

O teorema da média espacial mostra que

$$\langle \bar{\nabla} \cdot (\rho_{k\beta} \bar{v}_{C\beta}) \rangle = \bar{\nabla} \cdot \langle \rho_{k\beta} \bar{v}_{C\beta} \rangle + \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \beta}}^{\sigma=M} \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \rho_{k\beta} \bar{v}_{C\beta} \cdot \bar{n}_{\beta\sigma} dA \quad (\text{AP1.4})$$

Substituindo-se as equações (AP1.3) e (AP1.4) nas equações (AP1.1) e (AP1.2), e escrevendo as equações resultantes para uma espécie genérica k , tem-se:

$$\frac{\partial \langle \rho_{k\beta} \rangle}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot \langle \rho_{k\beta} \bar{\mathbf{v}}_{C\beta} \rangle + \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \beta}}^{\sigma=M} \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \rho_{k\beta} (\bar{\mathbf{v}}_{C\beta} - \bar{\mathbf{w}}_{\beta\sigma}) \cdot \bar{\mathbf{n}}_{\beta\sigma} dA$$

$$= - \left\langle \bar{\nabla} \cdot \bar{\mathbf{j}}_{k\beta}^C \right\rangle \quad (\text{AP1.5})$$

Agora procede-se à soma dos termos sobre todas as fases β . Como a velocidade dos sólidos c na interface é a própria velocidade $\bar{\mathbf{w}}_{\beta\sigma}$, cada integral da equação (AP1.5) será anulada. Também pode-se pensar no somatório sobre todas as fases β , onde cada integral na equação (AP1.5) irá se cancelar com outra equivalente (o número de combinações é sempre par). Portanto, a equação (AP1.5) se tornará:

$$\frac{\partial \langle \rho_k \rangle}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot \left(\sum_{\beta=1}^{\beta=M} \langle \rho_{k\beta} \bar{\mathbf{v}}_{C\beta} \rangle \right) = - \sum_{\beta=1}^{\beta=M} \left\langle \bar{\nabla} \cdot \bar{\mathbf{j}}_{k\beta}^C \right\rangle \quad (\text{AP1.6})$$

onde $\langle \rho_k \rangle$ representa a densidade média espacial do componente k , isto é:

$$\langle \rho_k \rangle = \sum_{\beta=1}^{\beta=M} \langle \rho_{k\beta} \rangle \quad (\text{AP1.7})$$

O segundo termo da equação de continuidade (AP1.6), $\left(\langle \rho_{k\beta} \bar{\mathbf{v}}_{C\beta} \rangle \right)$, pode ser decomposto em termos da concentração e da velocidade média e respectivos desvios (GRAY, 1975), ou seja:

$$\langle \rho_{k\beta} \bar{\mathbf{v}}_{C\beta} \rangle = \langle \rho_{k\beta} \rangle \langle \bar{\mathbf{v}}_{C\beta} \rangle^\beta + \langle \tilde{\rho}_{k\beta} \tilde{\bar{\mathbf{v}}}_{C\beta} \rangle \quad (\text{AP1.8})$$

onde $\tilde{\rho}_{k\beta}$ representa o desvio da concentração volumétrica do componente k com respeito à sua média intrínseca, na fase β , como definido pela equação (3.6); $\tilde{\bar{\mathbf{v}}}_{C\beta}$ representa o desvio da

velocidade da espécie C em relação à sua média intrínseca na mesma fase. As considerações utilizadas na decomposição encontram-se no ANEXO 4.

Introduzindo-se a equação (AP1.8) na equação (AP1.6):

$$\frac{\partial \langle \rho_k \rangle}{\partial t} + \bar{\nabla} \left(\sum_{\beta=1}^{\beta=M} \langle \rho_{k\beta} \rangle \langle \bar{v}_{C\beta} \rangle^\beta + \langle \tilde{\rho}_{k\beta} \tilde{v}_{C\beta} \rangle \right) = - \sum_{\beta=1}^{\beta=M} \left\langle \bar{\nabla} \bar{j}_{k\beta}^C \right\rangle \quad (\text{AP1.9})$$

que é a equação de continuidade para as espécies A e B, dada em função das médias intrínsecas de cada fase e do desvio espacial local.

Parte 2

Média volumétrica sobre a equação de fluxo difusivo

Considerando o fluxo difusivo para a espécie A (equação 3.37), realiza-se a média volumétrica sobre a mesma:

$$\langle \bar{j}_{A\beta}^C \rangle = - \langle \mathcal{D}_{AA\beta}^* \bar{\nabla} \rho_{A\beta} \rangle - \langle \mathcal{D}_{AB\beta}^* \bar{\nabla} \rho_{B\beta} \rangle \quad (\text{AP1.10})$$

Considerando $\mathcal{D}_{AA\beta}^*$ e $\mathcal{D}_{AB\beta}^*$ aproximadamente constantes dentro do volume médio:

$$\langle \bar{j}_{A\beta}^C \rangle = - \mathcal{D}_{AA\beta}^* \langle \bar{\nabla} \rho_{A\beta} \rangle - \mathcal{D}_{AB\beta}^* \langle \bar{\nabla} \rho_{B\beta} \rangle \quad (\text{AP1.11})$$

Aplicando-se o teorema do volume médio de um gradiente (ANEXO 3) sobre as médias dos gradientes de concentração volumétrica, o resultado será:

$$\begin{aligned}
 \langle \bar{j}_{A\beta}^C \rangle = & \\
 -\mathcal{D}_{AA\beta}^* \left(\bar{\nabla} \langle \rho_{A\beta} \rangle + \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \beta}}^{\sigma=M} \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \rho_{A\beta} \bar{n}_{\beta\sigma} dA \right) & \\
 -\mathcal{D}_{AB\beta}^* \left(\bar{\nabla} \langle \rho_{B\beta} \rangle + \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \beta}}^{\sigma=M} \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \rho_{B\beta} \bar{n}_{\beta\sigma} dA \right) &
 \end{aligned} \tag{AP1.12}$$

Decompondo-se os termos dentro das integrais, obtem-se:

$$\begin{aligned}
 \langle \bar{j}_{A\beta}^C \rangle = & \\
 -\mathcal{D}_{AA\beta}^* \left(\bar{\nabla} \langle \rho_{A\beta} \rangle + \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \beta}}^{\sigma=M} \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \langle \rho_{A\beta} \rangle^\beta \bar{n}_{\beta\sigma} dA + \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \beta}}^{\sigma=M} \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \tilde{\rho}_{A\beta} \bar{n}_{\beta\sigma} dA \right) & \\
 -\mathcal{D}_{AB\beta}^* \left(\bar{\nabla} \langle \rho_{B\beta} \rangle + \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \beta}}^{\sigma=M} \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \langle \rho_{B\beta} \rangle^\beta \bar{n}_{\beta\sigma} dA + \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \beta}}^{\sigma=M} \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \tilde{\rho}_{B\beta} \bar{n}_{\beta\sigma} dA \right) &
 \end{aligned} \tag{AP1.13}$$

A equação (AP1.13) apresenta termos com médias intrínsecas dentro das integrais. Se a restrição para comprimento de escala é satisfeita (equação 3.5), a média intrínseca é tratada como um valor constante no volume médio, e então pode sair das integrais. Além disso está demonstrado no ANEXO 5 que

$$\sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \beta}}^{\sigma=M} \left(\frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \bar{n}_{\beta\sigma} dA \right) = -\bar{\nabla} \varepsilon_\beta \tag{AP1.14}$$

Portanto, utilizando-se a equação (AP1.14), a primeira integral do lado direito da equação (AP1.13) resultará em

$$\sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \beta}}^{\sigma=M} \left(\frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \langle \rho_{A_\beta} \rangle^\beta \bar{n}_{\beta\sigma} dA \right) = \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \beta}}^{\sigma=M} \langle \rho_{A_\beta} \rangle^\beta \left(\frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \bar{n}_{\beta\sigma} dA \right) =$$

$$- \langle \rho_{A_\beta} \rangle^\beta \bar{\nabla} \varepsilon_\beta$$
(AP1.15)

e a segunda, em

$$\sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \beta}}^{\sigma=M} \left(\frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \langle \rho_{B_\beta} \rangle^\beta \bar{n}_{\beta\sigma} dA \right) = \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \beta}}^{\sigma=M} \langle \rho_{B_\beta} \rangle^\beta \left(\frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \bar{n}_{\beta\sigma} dA \right) =$$

$$- \langle \rho_{B_\beta} \rangle^\beta \bar{\nabla} \varepsilon_\beta$$
(AP1.16)

Utilizando-se a definição dada pela equação (3.3), tem-se que

$$\bar{\nabla} \langle \rho_{A_\beta} \rangle = \bar{\nabla} (\varepsilon_\beta \langle \rho_{A_\beta} \rangle^\beta) = \varepsilon_\beta \bar{\nabla} \langle \rho_{A_\beta} \rangle^\beta + \langle \rho_{A_\beta} \rangle^\beta \bar{\nabla} \varepsilon_\beta$$
(AP1.17)

$$\bar{\nabla} \langle \rho_{B_\beta} \rangle = \bar{\nabla} (\varepsilon_\beta \langle \rho_{B_\beta} \rangle^\beta) = \varepsilon_\beta \bar{\nabla} \langle \rho_{B_\beta} \rangle^\beta + \langle \rho_{B_\beta} \rangle^\beta \bar{\nabla} \varepsilon_\beta$$
(AP1.18)

Portanto, substituindo-se as equações (AP1.15)-(AP1.18) na equação (AP1.13), os termos do tipo $\langle \rho_{k_\beta} \rangle^\beta \bar{\nabla} \varepsilon_\beta$ serão cancelados, e o resultado será:

$$\langle \bar{j}_{A_\beta}^C \rangle =$$

$$- \mathcal{D}_{AA_\beta}^* \left(\varepsilon_\beta \bar{\nabla} \langle \rho_{A_\beta} \rangle^\beta + \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \beta}}^{\sigma=M} \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \tilde{\rho}_{A_\beta} \bar{n}_{\beta\sigma} dA \right) +$$

$$- \mathcal{D}_{AB_\beta}^* \left(\varepsilon_\beta \bar{\nabla} \langle \rho_{B_\beta} \rangle^\beta + \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \beta}}^{\sigma=M} \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \tilde{\rho}_{B_\beta} \bar{n}_{\beta\sigma} dA \right)$$
(AP1.19)

Portanto, a média do fluxo difusivo é representada pelo gradiente da concentração média e mais um desvio na interface.

APÊNDICE 2

Equação diferencial para os desvios espaciais

Este apêndice tem como objetivo estabelecer uma equação diferencial para o problema de contorno dos desvios espaciais $\tilde{\rho}_{A\beta}$ e $\tilde{\rho}_{B\beta}$.

Toma-se como ponto de partida a equação de continuidade com o referencial de velocidade sobre os sólidos C , equações (3.21) e (3.22), aqui generalizada para uma espécie k ,

$$\frac{\partial \rho_{k\beta}}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot (\rho_{k\beta} \bar{\mathbf{v}}_{C\beta}) = -\bar{\nabla}_j^C j_{k\beta}^C, \quad k = A, B, C \quad (\text{AP2.1})$$

juntamente com as formas generalizadas da equação de Fick (equação 3.36 e 3.37),

$$\bar{j}_{A\beta}^C = -\mathcal{D}_{AA\beta}^* \bar{\nabla} \rho_{A\beta} - \mathcal{D}_{AB\beta}^* \bar{\nabla} \rho_{B\beta} \quad (\text{AP2.2})$$

$$\bar{j}_{B\beta}^C = -\mathcal{D}_{BB\beta}^* \bar{\nabla} \rho_{B\beta} - \mathcal{D}_{BA\beta}^* \bar{\nabla} \rho_{A\beta} \quad (\text{AP2.3})$$

que equivalem a:

$$\bar{j}_{k\beta}^C = -\mathcal{D}_{kk\beta}^* \bar{\nabla} \rho_{k\beta} - \mathcal{D}_{ki\beta}^* \bar{\nabla} \rho_{i\beta} \quad k=A, B \text{ e } i=A, B, i \neq k \quad (\text{AP2.4})$$

Seguindo o método de CRAPISTE *et al.* (1986), define-se uma função

$$F(\Psi_\beta) = \frac{\partial \rho_{k\beta}}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot (\rho_{k\beta} \bar{\mathbf{v}}_{C\beta}) + \bar{\nabla} \cdot (-\mathcal{D}_{kk\beta}^* \bar{\nabla} \rho_{k\beta} - \mathcal{D}_{ki\beta}^* \bar{\nabla} \rho_{i\beta}) = 0 \quad (\text{AP2.5})$$

onde Ψ_β representa ρ ou $\bar{\mathbf{v}}$, variáveis independentes numa fase β . Fazendo-se as decomposições para essas quantidades, isto é, $\rho_{k\beta} = \langle \rho_{k\beta} \rangle^\beta + \tilde{\rho}_{k\beta}$ e $\bar{\mathbf{v}}_{C\beta} = \langle \bar{\mathbf{v}}_{C\beta} \rangle^\beta + \tilde{\bar{\mathbf{v}}}_{C\beta}$, a função $F(\Psi_\beta)$ pode desdobrar-se em duas, uma dependendo unicamente dos valores médios $F(\langle \Psi_\beta \rangle^\beta)$ associados ao comprimento de escala macroscópico (L), e outra dependendo dos valores médios e desvios $F(\tilde{\Psi}_\beta, \langle \Psi_\beta \rangle^\beta)$:

$$\begin{aligned}
 F(\langle \Psi_\beta \rangle^\beta) = & \\
 \frac{\partial \langle \rho_{k\beta} \rangle^\beta}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot (\langle \rho_{k\beta} \rangle^\beta \langle \bar{v}_{C\beta} \rangle^\beta) & \\
 - \bar{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{kk\beta}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{k\beta} \rangle^\beta) - \bar{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{ki\beta}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{i\beta} \rangle^\beta) = & \\
 \frac{\partial \tilde{\rho}_{k\beta}}{\partial t} - \bar{\nabla} \cdot (\langle \rho_{k\beta} \rangle^\beta \tilde{v}_{C\beta}) - \bar{\nabla} \cdot (\tilde{\rho}_{k\beta} \langle \bar{v}_{C\beta} \rangle^\beta) - \bar{\nabla} \cdot (\tilde{\rho}_{k\beta} \tilde{v}_{C\beta}) & \\
 + \bar{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{kk\beta}^* \tilde{\rho}_{k\beta}) + \bar{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{ki\beta}^* \tilde{\rho}_{i\beta}) = & \\
 -F(\tilde{\Psi}_\beta, \langle \Psi_\beta \rangle^\beta) &
 \end{aligned}
 \tag{AP2.6}$$

O lado esquerdo da equação (AP2.6) é função das médias intrínsecas, e o lado direito, das médias intrínsecas e dos desvios, ou seja:

$$F(\langle \Psi_\beta \rangle^\beta) = -F(\tilde{\Psi}_\beta, \langle \Psi_\beta \rangle^\beta)
 \tag{AP2.7}$$

Demonstrar-se-á que

$$F(\tilde{\Psi}_\beta, \langle \Psi_\beta \rangle^\beta) = \langle F(\tilde{\Psi}_\beta, \langle \Psi_\beta \rangle^\beta) \rangle^\beta
 \tag{AP2.8}$$

Para tanto, é necessário reconhecer que o lado esquerdo da equação (AP2.7) pode ser tratado como uma constante com respeito à integração sobre o volume médio (OCHOA-TAPIA *et al.*, 1991). Se a constante for igual a zero, o esquema “closure” é reduzido a um problema computacional bem simples (CRAPISTE *et al.*, 1986).

Promediando-se o lado esquerdo da equação (AP2.6), obtém-se a equação (AP2.9):

$$\begin{aligned}
 \langle F(\langle \Psi_\beta \rangle^\beta) \rangle^\beta = & \\
 \left\langle \frac{\partial \langle \rho_{k\beta} \rangle^\beta}{\partial t} \right\rangle^\beta + \langle \bar{\nabla} \cdot (\langle \rho_{k\beta} \rangle^\beta \langle \bar{v}_{C\beta} \rangle^\beta) \rangle^\beta & \\
 - \langle \bar{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{kk\beta}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{k\beta} \rangle^\beta) \rangle^\beta - \langle \bar{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{ki\beta}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{i\beta} \rangle^\beta) \rangle^\beta &
 \end{aligned}
 \tag{AP2.9}$$

Analisando-se termo por termo da equação (AP2.9), pode-se demonstrar que a relação (AP2.8) é sempre válida.

O primeiro termo do lado direito da equação (AP2.9) pode ser encontrado a partir do primeiro termo da equação (AP2.6):

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle \rho_{k\beta} \rangle^\beta}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial t} \langle \langle \rho_{k\beta} \rangle^\beta \rangle^\beta = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\langle \langle \rho_{i\beta} \rangle^\beta \rangle}{\varepsilon_\beta} \right) = \\ &= \frac{1}{\varepsilon_\beta} \frac{\partial}{\partial t} \langle \langle \rho_{k\beta} \rangle^\beta \rangle - \frac{1}{\varepsilon_\beta^2} \langle \langle \rho_{k\beta} \rangle^\beta \rangle \frac{\partial \varepsilon_\beta}{\partial t} \end{aligned} \quad (\text{AP2.10})$$

Aplicando-se o teorema geral do transporte (ANEXO 3), pode-se escrever:

$$\frac{1}{\varepsilon_\beta} \frac{\partial}{\partial t} \langle \langle \rho_{k\beta} \rangle^\beta \rangle = \frac{1}{\varepsilon_\beta} \left\{ \left\langle \frac{\partial \langle \rho_{k\beta} \rangle}{\partial t} \right\rangle + \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \beta}}^{\sigma=M} \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \langle \rho_{k\beta} \rangle^\beta \bar{w}_{\beta\sigma} \cdot \bar{n}_{\beta\sigma} dA \right\} \quad (\text{AP2.11})$$

Com a consideração de que $\langle \rho_{k\beta} \rangle^\beta$ é constante dentro do volume médio, pode-se demonstrar (ANEXO 5) que

$$\sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \beta}}^{\sigma=M} \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \langle \rho_{k\beta} \rangle^\beta \bar{w}_{\beta\sigma} \cdot \bar{n}_{\beta\sigma} dA = \langle \rho_{k\beta} \rangle^\beta \frac{\partial \varepsilon_\beta}{\partial t} \quad (\text{AP2.12})$$

Substituindo-se a equação (AP2.12) na (AP2.11), resulta que

$$\frac{1}{\varepsilon_\beta} \frac{\partial}{\partial t} \langle \langle \rho_{k\beta} \rangle^\beta \rangle = \frac{1}{\varepsilon_\beta} \left\langle \frac{\partial \langle \rho_{k\beta} \rangle}{\partial t} \right\rangle + \frac{\langle \rho_{k\beta} \rangle^\beta}{\varepsilon_\beta} \frac{\partial \varepsilon_\beta}{\partial t} \quad (\text{AP2.13})$$

Substituindo-se a equação (AP2.13) na equação (AP2.10), obtém-se

$$\frac{\partial \langle \rho_{k\beta} \rangle^\beta}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon_\beta} \left\langle \frac{\partial \langle \rho_{k\beta} \rangle}{\partial t} \right\rangle + \frac{\langle \rho_{k\beta} \rangle^\beta}{\varepsilon_\beta} \frac{\partial \varepsilon_\beta}{\partial t} - \frac{1}{\varepsilon_\beta^2} \langle \langle \rho_{k\beta} \rangle^\beta \rangle \frac{\partial \varepsilon_\beta}{\partial t}$$

ou

$$\frac{\partial \langle \rho_{k_\beta} \rangle^\beta}{\partial t} = \left\langle \frac{\partial \langle \rho_{k_\beta} \rangle^\beta}{\partial t} \right\rangle^\beta + \frac{\langle \rho_{k_\beta} \rangle^\beta}{\varepsilon_\beta} \frac{\partial \varepsilon_\beta}{\partial t} - \frac{1}{\varepsilon_\beta^2} \varepsilon_\beta \langle \langle \rho_{k_\beta} \rangle^\beta \rangle^\beta \frac{\partial \varepsilon_\beta}{\partial t}$$

que, cancelados os termos, resulta em:

$$\left\langle \frac{\partial \langle \rho_{k_\beta} \rangle^\beta}{\partial t} \right\rangle^\beta = \frac{\partial \langle \rho_{k_\beta} \rangle^\beta}{\partial t} \quad (\text{AP2.14})$$

que é o primeiro termo da equação (AP2.9).

O segundo termo do lado direito da equação (AP2.9), isto é, $\langle \vec{\nabla} \cdot (\langle \rho_{k_\beta} \rangle^\beta \langle \vec{v}_{C_\beta} \rangle^\beta) \rangle^\beta$, pode ser escrito através da equação (3.3) e do teorema do volume médio de um divergente (ANEXO 3):

$$\langle \vec{\nabla} \cdot (\langle \rho_{k_\beta} \rangle^\beta \langle \vec{v}_{C_\beta} \rangle^\beta) \rangle^\beta = \frac{1}{\varepsilon_\beta} \langle \vec{\nabla} \cdot (\langle \rho_{k_\beta} \rangle^\beta \langle \vec{v}_{C_\beta} \rangle^\beta) \rangle = \frac{1}{\varepsilon_\beta} \left\{ \vec{\nabla} \cdot (\langle \rho_{k_\beta} \rangle^\beta \langle \vec{v}_{C_\beta} \rangle^\beta) + \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \beta}}^M \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \langle \rho_{k_\beta} \rangle^\beta \langle \vec{v}_{C_\beta} \rangle^\beta \cdot \vec{n}_{\beta\sigma} dA \right\} \quad (\text{AP2.15})$$

Como $\sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \beta}}^M \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \vec{n}_{\beta\sigma} dA = -\vec{\nabla} \varepsilon_\beta$ (ver ANEXO 5), então

$$\langle \vec{\nabla} \cdot (\langle \rho_{k_\beta} \rangle^\beta \langle \vec{v}_{C_\beta} \rangle^\beta) \rangle^\beta = \frac{1}{\varepsilon_\beta} \vec{\nabla} \cdot (\varepsilon_\beta \langle \rho_{k_\beta} \rangle^\beta \langle \vec{v}_{C_\beta} \rangle^\beta) - \langle \rho_{k_\beta} \rangle^\beta \langle \vec{v}_{C_\beta} \rangle^\beta \cdot \frac{\vec{\nabla} \varepsilon_\beta}{\varepsilon_\beta} \quad (\text{AP2.16})$$

Desenvolvendo-se o primeiro termo da direita da equação (AP2.16), o mesmo passará a:

$$\begin{aligned} < \vec{\nabla} \cdot (< \rho_{k\beta} >^\beta < \vec{v}_{C\beta} >^\beta) >^\beta = < < \rho_{k\beta} >^\beta < \vec{v}_{C\beta} >^\beta >^\beta \cdot \frac{\vec{\nabla} \varepsilon_\beta}{\varepsilon_\beta} \\ + \vec{\nabla} \cdot < < \rho_{k\beta} >^\beta < \vec{v}_{C\beta} >^\beta >^\beta - < \rho_{k\beta} >^\beta < \vec{v}_{C\beta} >^\beta \cdot \frac{\vec{\nabla} \varepsilon_\beta}{\varepsilon_\beta} \end{aligned} \quad (\text{AP2.17})$$

Como $< < \rho_{k\beta} >^\beta < \vec{v}_{C\beta} >^\beta >^\beta = < \rho_{k\beta} >^\beta < \vec{v}_{C\beta} >^\beta$, (ANEXO 4), então os termos da equação (AP2.17) se cancelam, e o resultado será:

$$< \vec{\nabla} \cdot (< \rho_{k\beta} >^\beta < \vec{v}_{C\beta} >^\beta) >^\beta = \vec{\nabla} \cdot (< \rho_{k\beta} >^\beta < \vec{v}_{C\beta} >^\beta) \quad (\text{AP2.18})$$

O terceiro e quarto termos do lado direito da equação (AP2.9) são $< \vec{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{kk\beta}^* \vec{\nabla} < \rho_{k\beta} >^\beta) >^\beta$ e $< \vec{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{ki\beta}^* \vec{\nabla} < \rho_{i\beta} >^\beta) >^\beta$. Será feita uma análise indireta, substituindo-os por um parâmetro M . Assim,

$$< \vec{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{kk\beta}^* \vec{\nabla} < \rho_{k\beta} >^\beta) >^\beta = < \vec{\nabla} M >^\beta \quad \text{ou} \quad < \vec{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{ki\beta}^* \vec{\nabla} < \rho_{i\beta} >^\beta) >^\beta = < \vec{\nabla} M >^\beta \quad (\text{AP2.19})$$

Provar-se-á que $< \vec{\nabla} M >^\beta = < \vec{\nabla} < M >^\beta >^\beta = \vec{\nabla} M$.

Partindo-se de

$$< \vec{\nabla} < M >^\beta >^\beta = < \vec{\nabla} (< \mathcal{D}_{kk\beta}^* \vec{\nabla} < \rho_{k\beta} >^\beta >^\beta) >^\beta \quad (\text{AP2.20})$$

tem-se que (ANEXO 3)

$$\begin{aligned} < \vec{\nabla} < M >^\beta >^\beta &= \frac{1}{\varepsilon_\beta} < \vec{\nabla} < M >^\beta >^\beta = \\ &= \frac{1}{\varepsilon_\beta} \left\{ \vec{\nabla} < < M >^\beta >^\beta + \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \beta}}^{\sigma=M} \frac{1}{V} \int_{\Lambda_{\beta\sigma}} < M >^\beta \vec{n}_{\beta\sigma} dA \right\} \end{aligned} \quad (\text{AP2.21})$$

Desenvolvendo-se os termos da equação (AP2.21), com base nos ANEXOS 4 e 5:

$$\begin{aligned}
 \langle \bar{\nabla} \langle M \rangle^\beta \rangle^\beta &= \frac{1}{\varepsilon_\beta} \left\{ \bar{\nabla} \langle \langle M \rangle^\beta \rangle - \bar{\nabla} \varepsilon_\beta \langle M \rangle^\beta \right\} \\
 &= \frac{1}{\varepsilon_\beta} \bar{\nabla} (\varepsilon_\beta \langle \langle M \rangle^\beta \rangle) - \frac{\bar{\nabla} \varepsilon_\beta}{\varepsilon_\beta} \langle M \rangle^\beta \\
 &= \frac{\bar{\nabla} \varepsilon_\beta}{\varepsilon_\beta} \langle \langle M \rangle^\beta \rangle + \frac{\varepsilon_\beta \bar{\nabla}}{\varepsilon_\beta} \langle \langle M \rangle^\beta \rangle - \frac{\bar{\nabla} \varepsilon_\beta}{\varepsilon_\beta} \langle M \rangle^\beta \\
 &= \bar{\nabla} \langle \langle M \rangle^\beta \rangle = \bar{\nabla} \langle M \rangle^\beta
 \end{aligned}
 \tag{AP2.22}$$

Portanto,

$$\langle \bar{\nabla} \langle M \rangle^\beta \rangle^\beta = \bar{\nabla} \langle M \rangle^\beta
 \tag{AP2.23}$$

que é uma forma generalizada da equação (AP2.18), deduzida anteriormente.

Como

$$\begin{aligned}
 \langle M \rangle^\beta &= \langle (\mathcal{D}_{kk\beta}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{k\beta} \rangle^\beta) \rangle^\beta \\
 &= \frac{\mathcal{D}_{kk\beta}^*}{\varepsilon_\beta} \bar{\nabla} \langle \langle \rho_{k\beta} \rangle^\beta \rangle + \frac{\mathcal{D}_{kk\beta}^*}{\varepsilon_\beta} \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \beta}}^{\sigma=M} \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \langle \rho_{k\beta} \rangle^\beta \bar{n}_{\beta\sigma} dA \\
 &= \frac{\mathcal{D}_{kk\beta}^*}{\varepsilon_\beta} \bar{\nabla} (\varepsilon_\beta \langle \langle \rho_{k\beta} \rangle^\beta \rangle) - \langle \rho_{k\beta} \rangle^\beta \frac{\mathcal{D}_{kk\beta}^*}{\varepsilon_\beta} \bar{\nabla} \varepsilon_\beta \\
 &= \mathcal{D}_{kk\beta}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{k\beta} \rangle^\beta
 \end{aligned}
 \tag{AP2.24}$$

conclui-se que

$$\langle (\mathcal{D}_{kk\beta}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{k\beta} \rangle^\beta) \rangle^\beta = \mathcal{D}_{kk\beta}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{k\beta} \rangle^\beta
 \tag{AP2.25}$$

e de forma similar, que

$$\langle (\mathcal{D}_{ki\beta}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{i\beta} \rangle^\beta) \rangle^\beta = \mathcal{D}_{ki\beta}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{i\beta} \rangle^\beta
 \tag{AP2.26}$$

Logo,

$$\langle M \rangle^\beta = M
 \tag{AP2.27}$$

As equações (AP2.23) e (AP2.27) nos levam a concluir que

$$\langle \bar{\nabla} \langle M \rangle^\beta \rangle^\beta = \bar{\nabla} \langle M \rangle^\beta = \langle \bar{\nabla} M \rangle^\beta = \bar{\nabla} M$$

ou mais objetivamente, que

$$\langle \bar{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{kk\beta}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{k\beta} \rangle^\beta) \rangle^\beta = \bar{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{kk\beta}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{k\beta} \rangle^\beta)$$

ou

$$\langle \bar{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{i\alpha\beta}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{i\beta} \rangle^\beta) \rangle^\beta = \bar{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{i\alpha\beta}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{i\beta} \rangle^\beta) \quad (\text{AP2.28})$$

Introduzindo-se as equações (AP2.28), (AP2.18) e (AP2.14) na equação (AP2.9), obtem-se

$$\begin{aligned} \langle F(\langle \Psi_\beta \rangle^\beta) \rangle^\beta &= \\ &= \frac{\partial \langle \rho_{k\beta} \rangle^\beta}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot (\langle \rho_{k\beta} \rangle^\beta \langle \bar{v}_{C\beta} \rangle^\beta) \\ &\quad - \bar{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{kk\beta}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{k\beta} \rangle^\beta) - \bar{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{i\alpha\beta}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{i\beta} \rangle^\beta) \\ &= F(\langle \Psi_\beta \rangle^\beta) \end{aligned} \quad (\text{AP2.29})$$

Portanto, o resultado será:

$$\langle F(\langle \Psi_\beta \rangle^\beta) \rangle^\beta = F(\langle \Psi_\beta \rangle^\beta) \quad (\text{AP2.30})$$

Como a equação (AP2.7) mostra que $F(\langle \Psi_\beta \rangle^\beta) = -F(\tilde{\Psi}_\beta, \langle \Psi_\beta \rangle^\beta)$, então pode-se escrever para o lado esquerdo da equação (AP2.30):

$$\langle F(\langle \Psi_\beta \rangle^\beta) \rangle^\beta = - \langle F(\tilde{\Psi}_\beta, \langle \Psi_\beta \rangle^\beta) \rangle^\beta \quad (\text{AP2.31})$$

Logo, substituindo-se a equação (AP2.30) em (AP2.31), e substituindo-se no resultado a equação (AP2.7), obtem-se

$$F(\tilde{\Psi}_\beta, \langle \Psi_\beta \rangle^\beta) = \langle F(\tilde{\Psi}_\beta, \langle \Psi_\beta \rangle^\beta) \rangle^\beta \quad (\text{AP2.32})$$

como queria-se demonstrar.

Evidentemente se a equação (AP2.32) for resolvida dentro de um volume médio representativo, então

$$F(\tilde{\Psi}_\beta, \langle \Psi_\beta \rangle^\beta) = \text{constante em } V \quad (\text{AP2.33})$$

Esse resultado representa uma equação diferencial geral para os desvios espaciais, e como todas as contribuições estão expressas em termos de desvios espaciais, ela constitui um elemento fundamental no desenvolvimento das soluções dos mesmos.

O problema, portanto, é um problema local no volume médio, que será utilizado para solucionar os desvios espaciais, logicamente para este volume. Quando o volume é modificado, um novo problema deve ser resolvido.

Reescrevendo-se a equação (AP2.8) com todos os termos, obter-se-á:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \tilde{\rho}_{k\beta}}{\partial t} + \tilde{\nabla} \cdot (\tilde{\rho}_{k\beta} \langle \tilde{v}_{C\beta} \rangle^\beta) + \tilde{\nabla} \cdot (\langle \rho_{k\beta} \rangle^\beta \tilde{v}_{C\beta}) + \tilde{\nabla} \cdot (\tilde{\rho}_{k\beta} \tilde{v}_{C\beta}) \\ & - \tilde{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{kk\beta}^* \tilde{\nabla} \tilde{\rho}_{k\beta}) - \tilde{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{ki\beta}^* \tilde{\nabla} \tilde{\rho}_{i\beta}) = \\ & \left\langle \frac{\partial \tilde{\rho}_{k\beta}}{\partial t} \right\rangle^\beta + \left\langle \tilde{\nabla} \cdot (\tilde{\rho}_{k\beta} \langle \tilde{v}_{C\beta} \rangle^\beta) \right\rangle^\beta + \left\langle \tilde{\nabla} \cdot (\langle \rho_{k\beta} \rangle^\beta \tilde{v}_{C\beta}) \right\rangle^\beta \\ & + \left\langle \tilde{\nabla} \cdot (\tilde{\rho}_{k\beta} \tilde{v}_{C\beta}) \right\rangle^\beta - \left\langle \tilde{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{kk\beta}^* \tilde{\nabla} \tilde{\rho}_{k\beta}) \right\rangle^\beta - \left\langle \tilde{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{ki\beta}^* \tilde{\nabla} \tilde{\rho}_{i\beta}) \right\rangle^\beta \end{aligned} \quad (\text{AP2.34})$$

$k=A,B$ e $i=A,B, i \neq k$

A seguir, com base em análises de ordem de magnitude, esta equação será simplificada.

Normalmente a condição inicial não é conhecida para $\tilde{\rho}_{k\beta}$. No entanto, o campo de soluções pode ser considerado como quase-estacionário.

A longitude de escala associada aos os desvios é l_β , ainda que as quantidades promediadas sofram variações significativas sobre distâncias da ordem de L .

Portanto, a ordem de magnitude do termo difusivo pode ser estimada segundo:

$$\nabla \cdot (\mathcal{D}_{kk\beta}^* \nabla \tilde{\rho}_{k\beta}) = \mathcal{O} \left[\frac{\mathcal{D}_{kk\beta}^* \tilde{\rho}_{k\beta}}{l_\beta^2} \right] \quad (\text{AP2.35})$$

onde o símbolo \mathcal{O} significa: “existe pelo menos um múltiplo constante do valor absoluto de...”.

Da mesma forma, uma estimativa razoável para os termos de transporte convectivo é:

$$\nabla \cdot \langle \tilde{\rho}_{k\beta} \tilde{v}_{C\beta} \rangle = \mathcal{O} \left[\frac{\tilde{\rho}_{k\beta} w^*}{l_\beta} \right] \quad (\text{AP2.36})$$

Além do termo convectivo, têm-se os termos transitórios, cuja ordem de magnitude pode ser estimada como

$$\frac{\partial \tilde{\rho}_{k\beta}}{\partial t} = \mathcal{O} \left[\frac{\tilde{\rho}_{k\beta}}{t} \right] \quad (\text{AP2.37})$$

Além disso, como a ordem de magnitude dos valores das frações mássicas das espécies A e B é a mesma, tem-se que:

$$\tilde{\rho}_{i\beta} = \mathcal{O} \left[\tilde{\rho}_{k\beta} \right] \quad (\text{AP2.38})$$

A partir das estimativas de ordem de magnitude dadas pelas equações (AP2.35) e (AP2.36), se o termo difusivo primário for maior que o termo convectivo, deverá se cumprir que:

$$\nabla \cdot (\mathcal{D}_{kk\beta}^* \nabla \tilde{\rho}_{k\beta}) \gg \nabla \cdot (\tilde{\rho}_{k\beta} w^*) \quad (\text{AP2.39})$$

ou seja:

$$\frac{\mathcal{D}_{kk\beta}^* \tilde{\rho}_{k\beta}}{l_\beta^2} \gg \tilde{\rho}_{k\beta} \frac{w^*}{l_\beta} \quad (\text{AP2.40})$$

Essa restrição sempre é satisfeita em função da escala, e de que a velocidade de encolhimento na desidratação por imersão é muito pequena comparada ao transporte difusivo total. Portanto o termo de transporte convectivo terá uma influência desprezível sobre o campo de soluções $\tilde{\rho}_{k\beta}$.

Por outro lado, a partir das estimativas dadas pelas equações (AP2.35) e (AP2.36), pode-se afirmar que quando o termo difusivo primário for maior que o termo transiente, isto é,

$$\bar{\nabla}(\mathcal{D}_{kk\beta}^* \bar{\nabla} \tilde{\rho}_{k\beta}) \gg \frac{\partial \tilde{\rho}_{k\beta}}{\partial t} \quad (\text{AP2.41})$$

ou

$$\frac{\mathcal{D}_{kk\beta}^* t}{l_\beta^2} \gg 1 \quad (\text{AP2.42})$$

o termo transiente também terá uma influência desprezível sobre o campo de soluções $\tilde{\rho}_{k\beta}$. Devido às restrições de longitude de escala, este tipo de desigualdade geralmente é satisfeita para casos de transporte de massa e calor em sistema multifásicos.

Quando $\mathcal{D}_{kk\beta}^* \gg \mathcal{D}_{ki\beta}^*$ pode-se desprezar o termo difusivo secundário frente ao primário. *A priori*, a ordem de magnitude deste efeito não pode ser estimada. Normalmente, coeficientes secundários são inferiores aos primários, porém, muitas vezes da mesma ordem.

Portanto, a equação (AP2.34) passará a:

$$\bar{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{kk\beta}^* \bar{\nabla} \tilde{\rho}_{k\beta}) + \bar{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{ki\beta}^* \bar{\nabla} \tilde{\rho}_{i\beta}) = \left\langle \bar{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{kk\beta}^* \bar{\nabla} \tilde{\rho}_{k\beta}) \right\rangle^\beta + \left\langle \bar{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{ki\beta}^* \bar{\nabla} \tilde{\rho}_{i\beta}) \right\rangle^\beta$$

$$k=A,B \text{ e } i=A,B, i \neq k \quad (\text{AP2.43})$$

Aplicando-se o divergente nos termos da direita da equação (AP2.43):

$$\bar{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{kk\beta}^* \bar{\nabla} \tilde{\rho}_{k\beta}) + \bar{\nabla} \cdot (\mathcal{D}_{ki\beta}^* \bar{\nabla} \tilde{\rho}_{i\beta}) =$$

$$\left\langle \bar{\nabla} \mathcal{D}_{kk\beta}^* \cdot \bar{\nabla} \tilde{\rho}_{k\beta} \right\rangle + \left\langle \mathcal{D}_{kk\beta}^* \bar{\nabla}^2 \tilde{\rho}_{k\beta} \right\rangle + \left\langle \bar{\nabla} \mathcal{D}_{ki\beta}^* \cdot \bar{\nabla} \tilde{\rho}_{i\beta} \right\rangle + \left\langle \mathcal{D}_{ki\beta}^* \bar{\nabla}^2 \tilde{\rho}_{i\beta} \right\rangle$$

$$k=A,B \text{ e } i=A,B, i \neq k \quad (\text{AP2.44})$$

Considerando-se as variações de $\mathcal{D}_{kk\beta}^*$ e $\mathcal{D}_{ki\beta}^*$ negligenciáveis dentro do volume médio,

$$\bar{\nabla} \mathcal{D}_{kk\beta}^* \cdot \bar{\nabla} \tilde{\rho}_{k\beta} \ll \mathcal{D}_{kk\beta}^* \bar{\nabla}^2 \tilde{\rho}_{k\beta} \quad (\text{AP2.45})$$

e

$$\bar{\nabla} \mathcal{D}_{ki\beta}^* \cdot \bar{\nabla} \tilde{\rho}_{i\beta} \ll \mathcal{D}_{ki\beta}^* \bar{\nabla}^2 \tilde{\rho}_{i\beta} \quad (\text{AP2.46})$$

Assim, pode-se aproximar a equação (AP2.44) para

$$\mathcal{D}_{kk\beta}^* \nabla^2 \tilde{\rho}_{k\beta} + \mathcal{D}_{ki\beta}^* \nabla^2 \tilde{\rho}_{i\beta} = \mathcal{D}_{kk\beta}^* \langle \nabla^2 \tilde{\rho}_{k\beta} \rangle^\beta + \mathcal{D}_{ki\beta}^* \langle \nabla^2 \tilde{\rho}_{i\beta} \rangle^\beta$$

$$k=A,B \text{ e } i=A,B, i \neq k \quad (\text{AP1.47})$$

e esta será a equação a ser resolvida para cada fase no sistema, de modo a obter-se uma solução para $\tilde{\rho}_{k\beta}$ e $\tilde{\rho}_{i\beta}$.

APÊNDICE 3

Equações do "closure"

Uma representação geral do desvio espacial, para as espécies A e B, é dada pelas equações (3.105) a (3.108), segundo:

- nas equações com o coeficiente de difusão primário $\mathcal{D}_{AA_\beta}^*$ e o secundário $\mathcal{D}_{AB_\beta}^*$:

$$\tilde{\rho}_{A_\beta} = \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \tilde{f}'_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{A_\lambda} \rangle^\lambda + \xi_\beta^A \quad (\text{AP3.1})$$

$$\tilde{\rho}_{B_\beta} = \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \tilde{g}'_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{B_\lambda} \rangle^\lambda + \xi_\beta^B \quad (\text{AP3.2})$$

- nas equações com o coeficiente de difusão primário $\mathcal{D}_{BB_\beta}^*$ e secundário $\mathcal{D}_{BA_\beta}^*$:

$$\tilde{\rho}_{B_\beta} = \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \tilde{g}'_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{B_\lambda} \rangle^\lambda + \xi_\beta^B \quad (\text{AP3.3})$$

$$\tilde{\rho}_{A_\beta} = \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \tilde{f}'_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{A_\lambda} \rangle^\lambda + \xi_\beta^A \quad (\text{AP3.4})$$

A técnica consiste em substituir $\tilde{\rho}_{A_\beta}$ e $\tilde{\rho}_{B_\beta}$ nas equações diferenciais que regem os desvios, assim como nas suas condições de contorno. Realizam-se então as decomposições dos termos em médias e desvios espaciais. A seguir agrupam-se os termos $\bar{\nabla} \langle \rho_{A_\lambda} \rangle^\lambda$ e $\bar{\nabla} \langle \rho_{B_\lambda} \rangle^\lambda$. Para cada agrupamento, faz-se a soma dos coeficientes igual a zero.

Inicia-se com as equações diferenciais que regem os desvios, dadas pela equação generalizada (3.73), isto é,

$$\mathcal{D}_{AA\beta}^* \nabla^2 \tilde{\rho}_{A\beta} + \mathcal{D}_{AB\beta}^* \nabla^2 \tilde{\rho}_{B\beta} = \mathcal{D}_{AA\beta}^* \langle \nabla^2 \tilde{\rho}_{A\beta} \rangle^\beta + \mathcal{D}_{AB\beta}^* \langle \nabla^2 \tilde{\rho}_{B\beta} \rangle^\beta \quad (\text{AP3.5})$$

$$\mathcal{D}_{BB\beta}^* \nabla^2 \tilde{\rho}_{B\beta} + \mathcal{D}_{BA\beta}^* \nabla^2 \tilde{\rho}_{A\beta} = \mathcal{D}_{BB\beta}^* \langle \nabla^2 \tilde{\rho}_{B\beta} \rangle^\beta + \mathcal{D}_{BA\beta}^* \langle \nabla^2 \tilde{\rho}_{A\beta} \rangle^\beta \quad (\text{AP3.6})$$

Substituem-se as equações (AP3.1) e (AP3.2) na equação (AP3.5), e aplica-se o operador ∇^2 aos respectivos termos.

$$\begin{aligned} & \mathcal{D}_{AA\beta}^* \left\{ \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \left[\nabla^2 \bar{\mathbf{f}}_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{A\lambda} \rangle^\lambda + 2 \bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \bar{\nabla} \langle \rho_{A\lambda} \rangle^\lambda + \bar{\mathbf{f}}_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \nabla^2 \langle \rho_{A\lambda} \rangle^\lambda \right] + \nabla^2 \xi_{\beta}^A \right\} + \\ & \mathcal{D}_{AB\beta}^* \left\{ \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \left[\nabla^2 \bar{\mathbf{g}}'_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{B\lambda} \rangle^\lambda + 2 \bar{\nabla} \bar{\mathbf{g}}'_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \bar{\nabla} \langle \rho_{B\lambda} \rangle^\lambda + \bar{\mathbf{g}}'_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \nabla^2 \langle \rho_{B\lambda} \rangle^\lambda \right] + \nabla^2 \xi_{\beta}^B \right\} = \\ & \mathcal{D}_{AA\beta}^* \left\{ \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \left[\left\langle \nabla^2 \bar{\mathbf{f}}_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{A\lambda} \rangle^\lambda \right\rangle^\beta + 2 \left\langle \bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \bar{\nabla} \langle \rho_{A\lambda} \rangle^\lambda \right\rangle^\beta \right] \right. \\ & \quad \left. + \left\langle \bar{\mathbf{f}}_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \nabla^2 \langle \rho_{A\lambda} \rangle^\lambda \right\rangle^\beta \right] + \langle \nabla^2 \xi_{\beta}^A \rangle^\beta \right\} + \\ & \mathcal{D}_{AB\beta}^* \left\{ \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \left[\left\langle \nabla^2 \bar{\mathbf{g}}'_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{B\lambda} \rangle^\lambda \right\rangle^\beta + 2 \left\langle \bar{\nabla} \bar{\mathbf{g}}'_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \bar{\nabla} \langle \rho_{B\lambda} \rangle^\lambda \right\rangle^\beta \right] \right. \\ & \quad \left. + \left\langle \bar{\mathbf{g}}'_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \nabla^2 \langle \rho_{B\lambda} \rangle^\lambda \right\rangle^\beta \right] + \langle \nabla^2 \xi_{\beta}^B \rangle^\beta \right\} \end{aligned} \quad (\text{AP3.7})$$

Aplicando-se a decomposição em termos de médias e desvios espaciais (ANEXO 4) sobre o lado direito da equação (AP3.7), o mesmo resultará em

$$\begin{aligned}
 & \mathcal{D}_{AA\beta}^* \left\{ \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \left[\nabla^2 \bar{\mathbf{f}}_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{A\lambda} \rangle^\lambda + 2 \bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}_{\beta\lambda} : \bar{\nabla} \bar{\nabla} \langle \rho_{A\lambda} \rangle^\lambda + \bar{\mathbf{f}}_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \nabla^2 \langle \rho_{A\lambda} \rangle^\lambda \right] + \nabla^2 \xi_\beta^A \right\} \\
 & + \mathcal{D}_{AB\beta}^* \left\{ \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \left[\nabla^2 \bar{\mathbf{g}}'_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{B\lambda} \rangle^\lambda + 2 \bar{\nabla} \bar{\mathbf{g}}'_{\beta\lambda} : \bar{\nabla} \bar{\nabla} \langle \rho_{B\lambda} \rangle^\lambda + \bar{\mathbf{g}}'_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \nabla^2 \langle \rho_{B\lambda} \rangle^\lambda \right] + \nabla^2 \xi_\beta^{B'} \right\} = \\
 & = \mathcal{D}_{AA\beta}^* \left\{ \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \left[\left\langle \nabla^2 \bar{\mathbf{f}}_{\beta\lambda} \right\rangle^\beta \cdot \left\langle \bar{\nabla} \langle \rho_{A\lambda} \rangle^\lambda \right\rangle^\beta + \frac{1}{\varepsilon_\beta} \left\langle \nabla^2 \bar{\mathbf{f}}_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{A\lambda} \rangle^\lambda \right\rangle \right. \right. \\
 & \left. \left. + 2 \left\langle \bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}_{\beta\lambda} \right\rangle^\beta \cdot \left\langle \bar{\nabla} \bar{\nabla} \langle \rho_{A\lambda} \rangle^\lambda \right\rangle^\beta + \frac{2}{\varepsilon_\beta} \left\langle \bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \bar{\nabla} \langle \rho_{A\lambda} \rangle^\lambda \right\rangle \right. \right. \\
 & \left. \left. + \left\langle \bar{\mathbf{f}}_{\beta\lambda} \right\rangle^\beta \cdot \left\langle \bar{\nabla} \nabla^2 \langle \rho_{A\lambda} \rangle^\lambda \right\rangle^\beta + \frac{1}{\varepsilon_\beta} \left\langle \bar{\mathbf{f}}_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \nabla^2 \langle \rho_{A\lambda} \rangle^\lambda \right\rangle \right] + \langle \nabla^2 \xi_\beta^A \rangle^\beta \right\} + \\
 & \mathcal{D}_{AB\beta}^* \left\{ \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \left[\left\langle \nabla^2 \bar{\mathbf{g}}'_{\beta\lambda} \right\rangle^\beta \cdot \left\langle \bar{\nabla} \langle \rho_{B\lambda} \rangle^\lambda \right\rangle^\beta + \frac{1}{\varepsilon_\beta} \left\langle \nabla^2 \bar{\mathbf{g}}'_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{B\lambda} \rangle^\lambda \right\rangle \right. \right. \\
 & \left. \left. + 2 \left\langle \bar{\nabla} \bar{\mathbf{g}}'_{\beta\lambda} \right\rangle^\beta \cdot \left\langle \bar{\nabla} \bar{\nabla} \langle \rho_{B\lambda} \rangle^\lambda \right\rangle^\beta + \frac{2}{\varepsilon_\beta} \left\langle \bar{\nabla} \bar{\mathbf{g}}'_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \bar{\nabla} \langle \rho_{B\lambda} \rangle^\lambda \right\rangle \right. \right. \\
 & \left. \left. + \left\langle \bar{\mathbf{g}}'_{\beta\lambda} \right\rangle^\beta \cdot \left\langle \bar{\nabla} \nabla^2 \langle \rho_{B\lambda} \rangle^\lambda \right\rangle^\beta + \frac{1}{\varepsilon_\beta} \left\langle \bar{\mathbf{g}}'_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \nabla^2 \langle \rho_{B\lambda} \rangle^\lambda \right\rangle \right] + \langle \nabla^2 \xi_\beta^{B'} \rangle^\beta \right\}
 \end{aligned}
 \tag{AP3.8}$$

Além disso, como os desvios espaciais, de acordo com a definição da equação (3.6), devem satisfazer $\langle \bar{\rho}_{A\beta} \rangle^\beta = \langle \bar{\rho}_{B\beta} \rangle^\beta = 0$, então adicionam-se as restrições:

$$\langle \bar{\mathbf{f}}_{\beta\lambda} \rangle^\beta = 0, \quad \langle \bar{\mathbf{g}}'_{\beta\lambda} \rangle^\beta = 0, \quad \langle \bar{\mathbf{g}}_{\beta\lambda} \rangle^\beta = 0 \quad \text{e} \quad \langle \bar{\mathbf{f}}'_{\beta\lambda} \rangle^\beta = 0
 \tag{AP3.9}$$

É razoável negligenciar os termos com desvios associados às funções $\bar{\mathbf{f}}_{\beta\lambda}$, $\bar{\mathbf{g}}'_{\beta\lambda}$, $\bar{\mathbf{g}}_{\beta\lambda}$ e $\bar{\mathbf{f}}'_{\beta\lambda}$.

Se essas simplificações forem aplicadas à equação (AP3.8), juntamente com as simplificações decorrentes do uso das equações (AP2.20) a (AP2.22), o resultado será:

$$\begin{aligned}
 & \mathcal{D}_{AA\beta}^* \left\{ \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \left[\nabla^2 \bar{\mathbf{f}}_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{A_\lambda} \rangle^\lambda + 2 \bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}_{\beta\lambda} : \bar{\nabla} \bar{\nabla} \langle \rho_{A_\lambda} \rangle^\lambda + \bar{\mathbf{f}}_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \nabla^2 \langle \rho_{A_\lambda} \rangle^\lambda \right] + \nabla^2 \xi_\beta^A \right\} \\
 & + \mathcal{D}_{AB\beta}^* \left\{ \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \left[\nabla^2 \bar{\mathbf{g}}'_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{B_\lambda} \rangle^\lambda + 2 \bar{\nabla} \bar{\mathbf{g}}'_{\beta\lambda} : \bar{\nabla} \bar{\nabla} \langle \rho_{B_\lambda} \rangle^\lambda + \bar{\mathbf{g}}'_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \nabla^2 \langle \rho_{B_\lambda} \rangle^\lambda \right] + \nabla^2 \xi_\beta^B \right\} = \\
 & = \mathcal{D}_{AA\beta}^* \left\{ \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \left[\langle \nabla^2 \bar{\mathbf{f}}_{\beta\lambda} \rangle^\beta \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{A_\lambda} \rangle^\lambda + 2 \langle \bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}_{\beta\lambda} \rangle^\beta : \bar{\nabla} \bar{\nabla} \langle \rho_{A_\lambda} \rangle^\lambda \right] + \langle \nabla^2 \xi_\beta^A \rangle^\beta \right\} \\
 & + \mathcal{D}_{AB\beta}^* \left\{ \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \left[\langle \nabla^2 \bar{\mathbf{g}}'_{\beta\lambda} \rangle^\beta \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{B_\lambda} \rangle^\lambda + 2 \langle \bar{\nabla} \bar{\mathbf{g}}'_{\beta\lambda} \rangle^\beta : \bar{\nabla} \bar{\nabla} \langle \rho_{B_\lambda} \rangle^\lambda \right] + \langle \nabla^2 \xi_\beta^B \rangle^\beta \right\} \quad (\text{AP3.10})
 \end{aligned}$$

Reunem-se os termos proporcionais a $(\bar{\nabla} \langle \rho_{A_\lambda} \rangle^\lambda)$ e $(\bar{\nabla} \langle \rho_{B_\lambda} \rangle^\lambda)$ na equação (AP3.10) e, como o lado direito da equação é uma constante e pode ser igualado a zero, ao fazerem-se os coeficientes iguais a zero, obtêm-se:

$$\mathcal{D}_{AA\beta}^* \nabla^2 \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \bar{\mathbf{f}}_{\beta\lambda} = 0 \quad (\text{AP3.11})$$

$$\mathcal{D}_{AB\beta}^* \nabla^2 \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \bar{\mathbf{g}}'_{\beta\lambda} = 0 \quad (\text{AP3.12})$$

Realizando-se procedimento similar com a equação (AP3.6), obtêm-se:

$$\mathcal{D}_{BB\beta}^* \nabla^2 \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \bar{\mathbf{g}}_{\beta\lambda} = 0 \quad (\text{AP3.13})$$

$$\mathcal{D}_{BA\beta}^* \nabla^2 \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \bar{\mathbf{f}}'_{\beta\lambda} = 0 \quad (\text{AP3.14})$$

Os termos restantes da equação (AP3.10) serão:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{D}_{AA\beta}^* \langle \nabla^2 \xi^A_\beta \rangle + \mathcal{D}_{AB\beta}^* \langle \nabla^2 \xi'^B_\beta \rangle &= \mathcal{D}_{AA\beta}^* \nabla^2 \xi^A_\beta + \mathcal{D}_{AB\beta}^* \nabla^2 \xi'^B_\beta \\
 + \mathcal{D}_{AA\beta}^* \left\{ \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} 2 \left(\langle \bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}_{\beta\lambda} \rangle^\beta - \bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}_{\beta\lambda} \right) : \left(\bar{\nabla} \bar{\nabla} \langle \rho_{A_\lambda} \rangle^\lambda \right) - \bar{\mathbf{f}}_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \left(\nabla^2 \langle \rho_{A_\lambda} \rangle^\lambda \right) \right\} & \quad (\text{AP3.15}) \\
 + \mathcal{D}_{AB\beta}^* \left\{ \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} 2 \left(\langle \bar{\nabla} \bar{\mathbf{g}}'_{\beta\lambda} \rangle^\beta - \bar{\nabla} \bar{\mathbf{g}}'_{\beta\lambda} \right) : \left(\bar{\nabla} \bar{\nabla} \langle \rho_{B_\lambda} \rangle^\lambda \right) - \bar{\mathbf{g}}'_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \left(\nabla^2 \langle \rho_{B_\lambda} \rangle^\lambda \right) \right\} &
 \end{aligned}$$

De forma similar,

$$\begin{aligned}
 \mathcal{D}_{BB\beta}^* \langle \nabla^2 \xi^B_\beta \rangle + \mathcal{D}_{BA\beta}^* \langle \nabla^2 \xi'^A_\beta \rangle &= \mathcal{D}_{BB\beta}^* \nabla^2 \xi^B_\beta + \mathcal{D}_{BA\beta}^* \nabla^2 \xi'^A_\beta \\
 + \mathcal{D}_{BB\beta}^* \left\{ \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} 2 \left(\langle \bar{\nabla} \bar{\mathbf{g}}_{\beta\lambda} \rangle^\beta - \bar{\nabla} \bar{\mathbf{g}}_{\beta\lambda} \right) : \left(\bar{\nabla} \bar{\nabla} \langle \rho_{B_\lambda} \rangle^\lambda \right) - \bar{\mathbf{g}}_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \left(\nabla^2 \langle \rho_{B_\lambda} \rangle^\lambda \right) \right\} & \quad (\text{AP3.16}) \\
 + \mathcal{D}_{BA\beta}^* \left\{ \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} 2 \left(\langle \bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}'_{\beta\lambda} \rangle^\beta - \bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}'_{\beta\lambda} \right) : \left(\bar{\nabla} \bar{\nabla} \langle \rho_{A_\lambda} \rangle^\lambda \right) - \bar{\mathbf{f}}'_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \left(\nabla^2 \langle \rho_{A_\lambda} \rangle^\lambda \right) \right\} &
 \end{aligned}$$

As equações (AP3.15) e (AP3.16) são duas das equações para os campos ξ^A_β , ξ'^B_β , ξ^B_β e ξ'^A_β . As demais virão adiante, das condições de contorno.

CONDIÇÕES DE CONTORNO

Considerem-se as condições de contorno de um problema que apresenta membrana na interface, isto é, as equações (3.97), (3.98), (3.101) e (3.102):

$$\begin{aligned} & \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot (\mathcal{D}_{AA\beta}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{A\beta} \rangle^\beta - \mathcal{D}_{AA\sigma}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{A\sigma} \rangle^\sigma) + \\ & \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot (\mathcal{D}_{AB\beta}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{B\beta} \rangle^\beta - \mathcal{D}_{AB\sigma}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{B\sigma} \rangle^\sigma) = \\ & \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot (-\mathcal{D}_{AA\beta}^* \bar{\nabla} \tilde{\rho}_{A\beta} + \mathcal{D}_{AA\sigma}^* \bar{\nabla} \tilde{\rho}_{A\sigma} - \mathcal{D}_{AB\beta}^* \bar{\nabla} \tilde{\rho}_{B\beta} + \mathcal{D}_{AB\sigma}^* \bar{\nabla} \tilde{\rho}_{B\sigma}) \end{aligned} \quad (\text{AP3.17})$$

em $A_{\beta\sigma}$

$$\begin{aligned} & \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot (\mathcal{D}_{BB\beta}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{B\beta} \rangle^\beta - \mathcal{D}_{BB\sigma}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{B\sigma} \rangle^\sigma) + \\ & \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot (\mathcal{D}_{BA\beta}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{A\beta} \rangle^\beta - \mathcal{D}_{BA\sigma}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{A\sigma} \rangle^\sigma) = \\ & \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot (-\mathcal{D}_{BB\beta}^* \bar{\nabla} \tilde{\rho}_{B\beta} + \mathcal{D}_{BB\sigma}^* \bar{\nabla} \tilde{\rho}_{B\sigma} - \mathcal{D}_{BA\beta}^* \bar{\nabla} \tilde{\rho}_{A\beta} + \mathcal{D}_{BA\sigma}^* \bar{\nabla} \tilde{\rho}_{A\sigma}) \end{aligned} \quad (\text{AP3.18})$$

em $A_{\beta\sigma}$

$$\begin{aligned} & \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{AA\beta}^* \bar{\nabla} \tilde{\rho}_{A\beta} + k_{\beta\sigma}^A (\tilde{\rho}_{A\beta} - \tilde{\rho}_{A\sigma}) + \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{AB\beta}^* \bar{\nabla} \tilde{\rho}_{B\beta} = \\ & -\bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{AA\beta}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{A\beta} \rangle^\beta - k_{\beta\sigma}^A (\langle \rho_{A\beta} \rangle^\beta - \langle \rho_{A\sigma} \rangle^\sigma) \\ & -\bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{AB\beta}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{B\beta} \rangle^\beta \end{aligned} \quad (\text{AP3.19})$$

em $A_{\beta\sigma}$

$$\begin{aligned} & \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{BB\beta}^* \bar{\nabla} \tilde{\rho}_{B\beta} + k_{\beta\sigma}^B (\tilde{\rho}_{B\beta} - \tilde{\rho}_{B\sigma}) + \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{BA\beta}^* \bar{\nabla} \tilde{\rho}_{A\beta} = \\ & -\bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{BB\beta}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{B\beta} \rangle^\beta - k_{\beta\sigma}^B (\langle \rho_{B\beta} \rangle^\beta - \langle \rho_{B\sigma} \rangle^\sigma) \\ & -\bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{BA\beta}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{A\beta} \rangle^\beta \end{aligned} \quad (\text{AP3.20})$$

em $A_{\beta\sigma}$

Substituindo-se (AP3.1) e (AP3.2) em (AP3.17), e desenvolvendo-se os gradientes, obter-se-á:

$$\begin{aligned}
 & \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot (\mathcal{D}_{AA\beta}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{A\beta} \rangle^\beta - \mathcal{D}_{AA\sigma}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{A\sigma} \rangle^\sigma) + \\
 & \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot (\mathcal{D}_{AB\beta}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{B\beta} \rangle^\beta - \mathcal{D}_{AB\sigma}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{B\sigma} \rangle^\sigma) = \\
 & \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \left(-\mathcal{D}_{AA\beta}^* \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \left\{ \left(\bar{\nabla} \bar{f}_{\beta\lambda} \right) \cdot \left(\bar{\nabla} \langle \rho_{A_\lambda} \rangle^\lambda \right) + \bar{f}_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \bar{\nabla} \langle \rho_{A_\lambda} \rangle^\lambda + \bar{\nabla} \xi_{\beta}^{A} \right\} \right. \\
 & \left. + \mathcal{D}_{AA\sigma}^* \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \left\{ \left(\bar{\nabla} \bar{f}_{\sigma\lambda} \right) \cdot \left(\bar{\nabla} \langle \rho_{A_\lambda} \rangle^\lambda \right) + \bar{f}_{\sigma\lambda} \cdot \bar{\nabla} \bar{\nabla} \langle \rho_{A_\lambda} \rangle^\lambda + \bar{\nabla} \xi_{\sigma}^{A} \right\} \right) + \\
 & \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \left(-\mathcal{D}_{AB\beta}^* \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \left\{ \left(\bar{\nabla} \bar{g}'_{\beta\lambda} \right) \cdot \left(\bar{\nabla} \langle \rho_{B_\lambda} \rangle^\lambda \right) + \bar{g}'_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \bar{\nabla} \langle \rho_{B_\lambda} \rangle^\lambda + \bar{\nabla} \xi_{\beta}^{B} \right\} \right. \\
 & \left. + \mathcal{D}_{AB\sigma}^* \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \left\{ \left(\bar{\nabla} \bar{g}'_{\sigma\lambda} \right) \cdot \left(\bar{\nabla} \langle \rho_{B_\lambda} \rangle^\lambda \right) + \bar{g}'_{\sigma\lambda} \cdot \bar{\nabla} \bar{\nabla} \langle \rho_{B_\lambda} \rangle^\lambda + \bar{\nabla} \xi_{\sigma}^{B} \right\} \right) \quad \text{em } A_{\beta\sigma}
 \end{aligned}$$

(AP3.21)

Substituindo-se (AP3.3) e (AP3.4) em (AP3.18), e desenvolvendo-se os gradientes,

$$\begin{aligned}
 & \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot (\mathcal{D}_{BB\beta}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{B\beta} \rangle^\beta - \mathcal{D}_{BB\sigma}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{B\sigma} \rangle^\sigma) + \\
 & \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot (\mathcal{D}_{BA\beta}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{A\beta} \rangle^\beta - \mathcal{D}_{BA\sigma}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{A\sigma} \rangle^\sigma) = \\
 & \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \left(-\mathcal{D}_{BB\beta}^* \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \left\{ \left(\bar{\nabla} \bar{g}_{\beta\lambda} \right) \cdot \left(\bar{\nabla} \langle \rho_{B_\lambda} \rangle^\lambda \right) + \bar{g}_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \bar{\nabla} \langle \rho_{B_\lambda} \rangle^\lambda + \bar{\nabla} \xi_{\beta}^{B} \right\} \right. \\
 & \left. + \mathcal{D}_{BB\sigma}^* \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \left\{ \left(\bar{\nabla} \bar{g}_{\sigma\lambda} \right) \cdot \left(\bar{\nabla} \langle \rho_{B_\lambda} \rangle^\lambda \right) + \bar{g}_{\sigma\lambda} \cdot \bar{\nabla} \bar{\nabla} \langle \rho_{B_\lambda} \rangle^\lambda + \bar{\nabla} \xi_{\sigma}^{B} \right\} \right) \\
 & + \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \left(-\mathcal{D}_{BA\beta}^* \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \left\{ \left(\bar{\nabla} \bar{f}'_{\beta\lambda} \right) \cdot \left(\bar{\nabla} \langle \rho_{A_\lambda} \rangle^\lambda \right) + \bar{f}'_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \bar{\nabla} \langle \rho_{A_\lambda} \rangle^\lambda + \bar{\nabla} \xi_{\beta}^{A} \right\} \right. \\
 & \left. + \mathcal{D}_{BA\sigma}^* \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \left\{ \left(\bar{\nabla} \bar{f}'_{\sigma\lambda} \right) \cdot \left(\bar{\nabla} \langle \rho_{A_\lambda} \rangle^\lambda \right) + \bar{f}'_{\sigma\lambda} \cdot \bar{\nabla} \bar{\nabla} \langle \rho_{A_\lambda} \rangle^\lambda + \bar{\nabla} \xi_{\sigma}^{A} \right\} \right) \quad \text{em } A_{\beta\sigma}
 \end{aligned}$$

(AP3.22)

Substituindo-se as equações (AP3.1) e (AP3.2) na equação (AP3.19), obter-se-á:

$$\begin{aligned}
 & -k_{\beta\sigma}^A (\langle \rho_{A\beta} \rangle^\beta - \langle \rho_{A\sigma} \rangle^\sigma) - \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{AA\beta}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{A\beta} \rangle^\beta \\
 & - \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{AB\beta}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{B\beta} \rangle^\beta = \\
 & k_{\beta\sigma}^A \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \left\{ \bar{f}_{\beta\lambda} \bar{\nabla} \langle \rho_{A\lambda} \rangle^\lambda - \bar{f}_{\sigma\lambda} \bar{\nabla} \langle \rho_{A\lambda} \rangle^\lambda + \xi_\beta^A - \xi_\sigma^A \right\} \\
 & + \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{AA\beta}^* \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \left\{ \left(\bar{\nabla} \bar{f}_{\beta\lambda} \right) \cdot \left(\bar{\nabla} \langle \rho_{A\lambda} \rangle^\lambda \right) + \bar{f}_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \bar{\nabla} \langle \rho_{A\lambda} \rangle^\lambda + \bar{\nabla} \xi_\beta^A \right\} \\
 & + \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{AB\beta}^* \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \left\{ \left(\bar{\nabla} \bar{g}'_{\beta\lambda} \right) \cdot \left(\bar{\nabla} \langle \rho_{B\lambda} \rangle^\lambda \right) + \bar{g}'_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \bar{\nabla} \langle \rho_{B\lambda} \rangle^\lambda + \bar{\nabla} \xi_\beta^B \right\} \quad \text{em } A_{\beta\sigma}
 \end{aligned}
 \tag{AP3.23}$$

Similarmente, substituindo-se as equações (AP3.3) e (AP3.4) na equação (AP3.20), obter-se-á:

$$\begin{aligned}
 & -k_{\beta\sigma}^B (\langle \rho_{B\beta} \rangle^\beta - \langle \rho_{B\sigma} \rangle^\sigma) - \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{BB\beta}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{B\beta} \rangle^\beta \\
 & - \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{BA\beta}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{A\beta} \rangle^\beta = k_{\beta\sigma}^B \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \left\{ \bar{g}_{\beta\lambda} \bar{\nabla} \langle \rho_{B\lambda} \rangle^\lambda - \bar{g}_{\sigma\lambda} \bar{\nabla} \langle \rho_{B\lambda} \rangle^\lambda + \xi_\beta^B - \xi_\sigma^B \right\} \\
 & + \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{BB\beta}^* \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \left\{ \left(\bar{\nabla} \bar{g}_{\beta\lambda} \right) \cdot \left(\bar{\nabla} \langle \rho_{B\lambda} \rangle^\lambda \right) + \bar{g}_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \bar{\nabla} \langle \rho_{B\lambda} \rangle^\lambda + \bar{\nabla} \xi_\beta^B \right\} \\
 & + \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{BA\beta}^* \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \left\{ \left(\bar{\nabla} \bar{f}'_{\beta\lambda} \right) \cdot \left(\bar{\nabla} \langle \rho_{A\lambda} \rangle^\lambda \right) + \bar{f}'_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \bar{\nabla} \langle \rho_{A\lambda} \rangle^\lambda + \bar{\nabla} \xi_\beta^A \right\} \quad \text{em } A_{\beta\sigma}
 \end{aligned}
 \tag{AP3.24}$$

O procedimento agora consistirá em reunir os termos semelhantes numa fase genérica β ou λ . A seguir desenvolver-se-á o somatório em função da referida interface, especificando-se cada fase (vacúolo, citoplasma e espaço livre mais parede celular). Os termos correspondentes a cada fase específica serão então reunidos, e os coeficientes igualados a zero.

Como o número de equações é grande, aumentado ainda pelo número de interfaces, o desenvolvimento será apresentado por partes, a saber:

1. AGRUPAMENTO DOS TERMOS, e

2. EXPANSÃO DOS SOMATÓRIO E IGUALDADE DOS COEFICIENTES A ZERO.

...

1. AGRUPAMENTO DOS TERMOS

Na equação (AP3.21), reúnem-se agora todos os termos proporcionais a cada gradiente do tipo $\bar{\nabla} < \rho_{A_\lambda} >^\lambda$, e similares ($\bar{\nabla} < \rho_{A_\beta} >^\beta$ ou $\bar{\nabla} < \rho_{A_\sigma} >^\sigma$), isto é:

$$\begin{aligned} & \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{AA_\beta}^* \bar{\nabla} < \rho_{A_\beta} >^\beta - \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{AA_\sigma}^* \bar{\nabla} < \rho_{A_\sigma} >^\sigma = \\ & - \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{AA_\beta}^* \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \left(\bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}_{\beta\lambda} \right) \cdot \left(\bar{\nabla} < \rho_{A_\lambda} >^\lambda \right) + \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{AA_\sigma}^* \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \left(\bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}_{\sigma\lambda} \right) \cdot \left(\bar{\nabla} < \rho_{A_\lambda} >^\lambda \right) \quad \text{em } A_{\beta\sigma} \end{aligned} \quad (\text{AP3.25})$$

Repetindo-se o procedimento para a espécie B, obter-se-á:

$$\begin{aligned} & \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{AB_\beta}^* \bar{\nabla} < \rho_{B_\beta} >^\beta - \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{AB_\sigma}^* \bar{\nabla} < \rho_{B_\sigma} >^\sigma = \\ & - \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{AB_\beta}^* \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \left(\bar{\nabla} \bar{\mathbf{g}}'_{\beta\lambda} \right) \cdot \left(\bar{\nabla} < \rho_{B_\lambda} >^\lambda \right) + \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{AB_\sigma}^* \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \left(\bar{\nabla} \bar{\mathbf{g}}'_{\sigma\lambda} \right) \cdot \left(\bar{\nabla} < \rho_{B_\lambda} >^\lambda \right) \quad \text{em } A_{\beta\sigma} \end{aligned} \quad (\text{AP3.26})$$

Os termos restantes da equação (AP3.21) são:

$$\begin{aligned} & \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \left(-\mathcal{D}_{AA_\beta}^* \right) \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \left\{ \bar{\mathbf{f}}_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \bar{\nabla} < \rho_{A_\lambda} >^\lambda + \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \left(\mathcal{D}_{AA_\sigma}^* \right) \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \left\{ \bar{\mathbf{f}}_{\sigma\lambda} \cdot \bar{\nabla} \bar{\nabla} < \rho_{A_\lambda} >^\lambda + \bar{\nabla} \xi_{\sigma}^{EA} \right\} \right. \\ & + \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \left(-\mathcal{D}_{AB_\beta}^* \right) \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \left\{ \bar{\mathbf{g}}'_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \bar{\nabla} < \rho_{B_\lambda} >^\lambda + \bar{\nabla} \xi_{\beta}^{EB} \right\} + \\ & \left. + \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \left(\mathcal{D}_{AB_\sigma}^* \right) \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \left\{ \bar{\mathbf{g}}'_{\sigma\lambda} \cdot \bar{\nabla} \bar{\nabla} < \rho_{B_\lambda} >^\lambda + \bar{\nabla} \xi_{\sigma}^{EB} \right\} = 0 \quad \text{em } A_{\beta\sigma} \end{aligned} \quad (\text{AP3.27})$$

Todo o procedimento é repetido com a equação (AP3.22), resultando nas seguintes equações com os coeficientes \mathcal{D}_{BB}^* e \mathcal{D}_{BA}^* :

$$\begin{aligned} & \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{BB_\beta}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{B_\beta} \rangle^\beta - \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{BB_\sigma}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{B_\sigma} \rangle^\sigma = \\ & - \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{BB_\beta}^* \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \left(\bar{\nabla} \bar{\mathbf{g}}_{\beta\lambda} \right) \cdot \left(\bar{\nabla} \langle \rho_{B_\lambda} \rangle^\lambda \right) + \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{BB_\sigma}^* \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \left(\bar{\nabla} \bar{\mathbf{g}}_{\sigma\lambda} \right) \cdot \left(\bar{\nabla} \langle \rho_{B_\lambda} \rangle^\lambda \right) \quad \text{em } A_{\beta\sigma} \end{aligned} \quad (\text{AP3.28})$$

e

$$\begin{aligned} & \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{BA_\beta}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{A_\beta} \rangle^\beta - \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{BA_\sigma}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{A_\sigma} \rangle^\sigma = \\ & - \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{BA_\beta}^* \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \left(\bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}'_{\beta\lambda} \right) \cdot \left(\bar{\nabla} \langle \rho_{A_\lambda} \rangle^\lambda \right) + \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{BA_\sigma}^* \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \left(\bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}'_{\sigma\lambda} \right) \cdot \left(\bar{\nabla} \langle \rho_{A_\lambda} \rangle^\lambda \right) \quad \text{em } A_{\beta\sigma} \end{aligned} \quad (\text{AP3.29})$$

Os termos restantes são:

$$\begin{aligned} & \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \left(-\mathcal{D}_{BB_\beta}^* \right) \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \left\{ \bar{\mathbf{g}}_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \bar{\nabla} \langle \rho_{B_\lambda} \rangle^\lambda + \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \left(\mathcal{D}_{BB_\sigma}^* \right) \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \left\{ \bar{\mathbf{g}}_{\sigma\lambda} \cdot \bar{\nabla} \bar{\nabla} \langle \rho_{B_\lambda} \rangle^\lambda + \bar{\nabla} \xi_{\sigma}^B \right\} \right. \\ & \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \left(-\mathcal{D}_{BA_\beta}^* \right) \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \left\{ \bar{\mathbf{f}}'_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \bar{\nabla} \langle \rho_{A_\lambda} \rangle^\lambda + \bar{\nabla} \xi_{\beta}^A \right\} \\ & \left. + \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \left(\mathcal{D}_{BA_\sigma}^* \right) \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \left\{ \bar{\mathbf{f}}'_{\sigma\lambda} \cdot \bar{\nabla} \bar{\nabla} \langle \rho_{A_\lambda} \rangle^\lambda + \bar{\nabla} \xi_{\sigma}^A \right\} = 0 \quad \text{em } A_{\beta\sigma} \end{aligned} \quad (\text{AP3.30})$$

O procedimento é idêntico ao anterior. Reunem-se os termos proporcionais aos gradientes do mesmo tipo, nas equações (AP3.23) e (AP3.24), e com isso restarão alguns termos, que farão parte do problema para o campo ξ_{β}^B e ξ_{β}^A . Então, da equação (AP2.25) (com os coeficientes $\mathcal{D}_{AA_\beta}^*$ e $\mathcal{D}_{AB_\beta}^*$), obtêm-se:

$$\begin{aligned}
 & -\bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{AA\beta}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{A\beta} \rangle^\beta = \\
 & k_{\beta\sigma}^A \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \left\{ \bar{f}_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{A\lambda} \rangle^\lambda - \bar{f}_{\sigma\lambda} \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{A\lambda} \rangle^\lambda \right\} \\
 & + \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{AA\beta}^* \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \left\{ \left(\bar{\nabla} \bar{f}_{\beta\lambda} \right) \cdot \left(\bar{\nabla} \langle \rho_{A\lambda} \rangle^\lambda \right) \right\} \quad \text{em } A_{\beta\sigma}
 \end{aligned} \tag{AP3.31}$$

e

$$\begin{aligned}
 & -\bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{AB\beta}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{B\beta} \rangle^\beta = \\
 & + \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{AB\beta}^* \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \left\{ \left(\bar{\nabla} \bar{g}'_{\beta\lambda} \right) \cdot \left(\bar{\nabla} \langle \rho_{B\lambda} \rangle^\lambda \right) \right\} \quad \text{em } A_{\beta\sigma}
 \end{aligned} \tag{AP3.32}$$

Restaram os termos:

$$\begin{aligned}
 & k_{\beta\sigma}^A (\xi_\beta^A - \xi_\sigma^A) + \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{AA\beta}^* \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \left\{ \bar{f}_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \bar{\nabla} \langle \rho_{A\lambda} \rangle^\lambda + \bar{\nabla} \xi_\beta^A \right\} \\
 & + \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{AB\beta}^* \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \left\{ \bar{g}'_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \bar{\nabla} \langle \rho_{B\lambda} \rangle^\lambda + \bar{\nabla} \xi_\beta^B \right\} = 0 \quad \text{em } A_{\beta\sigma}
 \end{aligned} \tag{AP3.33}$$

Agora, para a equação (AP3.24), com os coeficientes \mathcal{D}_{BB}^* e \mathcal{D}_{BA}^* , obtêm-se as equações:

$$\begin{aligned}
 & -\bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{BB\beta}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{B\beta} \rangle^\beta = \\
 & k_{\beta\sigma}^B \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \left\{ \bar{g}_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{B\lambda} \rangle^\lambda - \bar{g}_{\sigma\lambda} \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{B\lambda} \rangle^\lambda \right\} \\
 & + \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{BB\beta}^* \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \left\{ \left(\bar{\nabla} \bar{g}_{\beta\lambda} \right) \cdot \left(\bar{\nabla} \langle \rho_{B\lambda} \rangle^\lambda \right) \right\} \quad \text{em } A_{\beta\sigma}
 \end{aligned} \tag{AP3.34}$$

e

$$\begin{aligned}
 & -\bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{BA\beta}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{A\beta} \rangle^\beta = \\
 & + \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{BA\beta}^* \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \left\{ \bar{r}'_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{A\lambda} \rangle^\lambda \right\} \quad \text{em } A_{\beta\sigma}
 \end{aligned} \tag{AP3.35}$$

Restaram os termos:

$$\begin{aligned}
 & k_{\beta\sigma}^B (\xi_\beta^A - \xi_\sigma^A) + \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{BB\beta}^* \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \left\{ \bar{g}_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \bar{\nabla} \langle \rho_{B\lambda} \rangle^\lambda + \bar{\nabla} \xi_\beta^B \right\} \\
 & + \bar{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathcal{D}_{BA\beta}^* \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \left\{ \bar{r}'_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \bar{\nabla} \langle \rho_{A\lambda} \rangle^\lambda + \bar{\nabla} \xi_\beta^A \right\} = 0 \quad \text{em } A_{\beta\sigma}
 \end{aligned} \tag{AP.36}$$

Com as equações (AP3.25)-(AP3.36), estabelecem-se as condições de contorno quando existe membrana celular na interface.

Por fim, têm-se as condições de contorno nas entradas e saídas:

- para o problema onde o coeficiente de difusão de água é o principal:

$$\tilde{\rho}_{A\beta} = f_\beta(\bar{r}) \quad \text{e} \quad \tilde{\rho}_{B\beta} = g'_\beta(\bar{r}) \quad \text{em} \quad A_{\beta e}(t) \tag{AP3.37}$$

- para o problema onde o coeficiente de difusão de sacarose é o principal:

$$\tilde{\rho}_{B\beta} = g_\beta(\bar{r}) \quad \text{e} \quad \tilde{\rho}_{A\beta} = f'_\beta(\bar{r}) \quad \text{em} \quad A_{\beta e}(t) \tag{AP3.38}$$

onde $A_{\beta e}(t)$ representa as entradas e saídas da fase β com o exterior, \bar{r} representa um vetor posição e t o tempo. Seguindo a proposição das equações (AP3.1) a (AP3.4), pode-se também definir, em $A_{\beta e}(t)$, para as equações com o coeficiente principal de difusão para a água:

$$\tilde{\rho}_{A\beta} = \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \bar{F}_{\beta\lambda}(\bar{r}) \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{A\lambda} \rangle^\lambda + \xi_\beta^A = f_\beta(\bar{r}) \quad \text{em } A_{\beta e}(t) \tag{AP3.39}$$

$$\tilde{\rho}_{B\beta} = \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \tilde{\mathbf{G}}'_{\beta\lambda}(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla} \langle \rho_{B\lambda} \rangle^{\lambda} + \xi_{\beta}^{\epsilon, B} = g_{\beta}(\vec{r}) \quad \text{em } A_{\beta e}(t) \quad (\text{AP3.40})$$

e para as equações com o coeficiente principal de difusão para a sacarose:

$$\tilde{\rho}_{B\beta} = \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \tilde{\mathbf{G}}_{\beta\lambda}(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla} \langle \rho_{B\lambda} \rangle^{\lambda} + \xi_{\beta}^{\epsilon, B} = g_{\beta}(\vec{r}) \quad \text{em } A_{\beta e}(t) \quad (\text{AP3.41})$$

$$\tilde{\rho}_{A\beta} = \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \tilde{\mathbf{F}}'_{\beta\lambda}(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla} \langle \rho_{A\lambda} \rangle^{\lambda} + \xi_{\beta}^{\epsilon, A} = f_{\beta}(\vec{r}) \quad \text{em } A_{\beta e}(t) \quad (\text{AP3.42})$$

As equações (AP3.1) e (AP3.39) são iguais. Isolando-se o termo $\langle \rho_{A\lambda} \rangle^{\lambda}$, obter-se-á:

$$\sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \tilde{\mathbf{F}}_{\beta\lambda}(\vec{r}) = \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \tilde{\mathbf{f}}_{\beta\lambda} \quad \text{em } A_{\beta e}(t) \quad (\text{AP2.43})$$

Repetindo-se procedimento com as equações (AP3.40)-(AP3.42) e as respectivas (AP3.2)-(AP3.4), obter-se-ão:

$$\sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \tilde{\mathbf{G}}'_{\beta\lambda}(\vec{r}) = \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \tilde{\mathbf{g}}'_{\beta\lambda} \quad \text{em } A_{\beta e}(t) \quad (\text{AP3.44})$$

$$\sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \tilde{\mathbf{G}}_{\beta\lambda}(\vec{r}) = \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \tilde{\mathbf{g}}_{\beta\lambda} \quad \text{em } A_{\beta e}(t) \quad (\text{AP3.45})$$

$$\sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \tilde{\mathbf{F}}'_{\beta\lambda}(\vec{r}) = \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \tilde{\mathbf{f}}'_{\beta\lambda} \quad \text{em } A_{\beta e}(t) \quad (\text{AP3.46})$$

Sobram os termos:

$$\xi_{\beta}^A = 0 \quad \text{em } A_{\beta e}(t) \quad (\text{AP3.47})$$

$$\xi_{\beta}^B = 0 \quad \text{em } A_{\beta e}(t) \quad (\text{AP3.48})$$

$$\xi_{\beta}^B = 0 \quad \text{em } A_{\beta e}(t) \quad (\text{AP3.49})$$

$$\xi_{\beta}^A = 0 \quad \text{em } A_{\beta e}(t) \quad (\text{AP3.50})$$

Portanto, tem-se o conjunto de equações que compõem as condições de contorno de um problema com membranas celulares nas interfaces.

Para determinar os coeficientes dessas equações, expandem-se os somatórios das mesmas, e seus coeficientes são igualados a zero, o que será demonstrado a seguir.

2. EXPANSÃO DOS TERMOS E IGUALDADE DOS COEFICIENTES A ZERO

As fases consideradas em nosso problema são vacúolo, citoplasma, e espaço livre intracelular juntamente com parede celular. A parede celular é uma fase de volume inicial reduzido (aproximadamente 0,5%), e que varia muito pouco. Conforme se dá a plasmólise, o espaço entre parede e plasmalema vai se tornando bastante significativo. Portanto, é razoável considerar-se a parede e este espaço como uma única fase nos casos de desidratação por imersão. Além disso, o espaço intercelular (entre as células), para o caso de desidratação por imersão, irá se comportar termodinamicamente de forma semelhante ao espaço intracelular (entre parede e plasmalema). Por essa razão é razoável considerar o espaço intercelular juntamente com o espaço intracelular e a parede celular, compondo uma única fase. No caso especial da batata, cujo volume dos espaços entre as células é muito pequeno, a aproximação é bem plausível.

Desenvolveram-se as condições de contorno genericamente para o caso de haver ou não uma resistência adicional, que seria provocada pela existência de uma membrana. Portanto, sob as hipóteses acima apresentadas ter-se-ão apenas interfaces com membranas.

Inicia-se com a interface ν (vacúolo)- χ (citoplasma), que é separada pela membrana celular denominada τ (tonoplasto). Portanto, $\beta = \nu$ e $\sigma = \chi$, em $A_{\beta\sigma}$. Além disso, $\lambda = \nu$ (vacúolo); χ (citoplasma); κ (espaço livre-parede celular).

Expandindo-se o somatório da equação (AP3.27) segundo

$$\begin{aligned} & \bar{n}_{\nu\chi} \cdot \mathcal{D}_{AA\nu}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{A\nu} \rangle^\nu - \bar{n}_{\nu\chi} \cdot \mathcal{D}_{AA\chi}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{A\chi} \rangle^\chi = \\ & - \bar{n}_{\nu\chi} \cdot \mathcal{D}_{AA\nu}^* \left[\left(\bar{\nabla} \bar{f}_{\nu\nu} \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{A\nu} \rangle^\nu \right) + \left(\bar{\nabla} \bar{f}_{\nu\chi} \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{A\chi} \rangle^\chi \right) \right] \\ & + \bar{n}_{\nu\chi} \cdot \mathcal{D}_{AA\chi}^* \left[\left(\bar{\nabla} \bar{f}_{\chi\nu} \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{A\nu} \rangle^\nu \right) + \left(\bar{\nabla} \bar{f}_{\chi\chi} \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{A\chi} \rangle^\chi \right) + \left(\bar{\nabla} \bar{f}_{\chi\kappa} \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{A\kappa} \rangle^\kappa \right) \right] \\ & \text{em } A_{\nu\chi} \end{aligned} \tag{AP3.51}$$

obtêm-se os coeficientes em \bar{f} .

Agora são reunidos termos específicos sobre a equação (AP3.51):

Isolam-se os termos $\bar{\nabla} \langle \rho_{A_\chi} \rangle^\chi$:

$$\bar{n}_{\nu\chi} \cdot \left\{ \mathcal{D}_{AA_\chi}^* \left(\mathbf{I} + \bar{\nabla} \bar{f}_{\chi\chi} \right) - \mathcal{D}_{AA_\nu}^* \bar{\nabla} \bar{f}_{\nu\chi} \right\} = 0 \quad \text{em } A_{\nu\chi} \quad (\text{AP3.52})$$

onde \mathbf{I} é o tensor identidade, que, em coordenadas cartesianas, transforma um vetor nele mesmo.

Isolam-se os termos $\bar{\nabla} \langle \rho_{A_\nu} \rangle^\nu$:

$$\bar{n}_{\nu\chi} \cdot \left\{ \mathcal{D}_{AA_\nu}^* \left(\mathbf{I} + \bar{\nabla} \bar{f}_{\nu\nu} \right) - \mathcal{D}_{AA_\chi}^* \bar{\nabla} \bar{f}_{\chi\nu} \right\} = 0 \quad \text{em } A_{\nu\chi} \quad (\text{AP3.53})$$

Isolam-se os termos $\langle \rho_{A_\kappa} \rangle^\kappa$:

$$\bar{n}_{\nu\chi} \mathcal{D}_{AA_\chi}^* \cdot \bar{\nabla} \bar{f}_{\chi\kappa} = 0 \quad \text{em } A_{\nu\chi} \quad (\text{AP3.54})$$

Expandindo-se o somatório da equação (AP3.28), e isolando-se a seguir cada termo, obtêm-se de forma similar as equações:

$$\bar{n}_{\nu\chi} \cdot \left\{ \mathcal{D}_{AB_\chi}^* \left(\mathbf{I} + \bar{\nabla} \bar{g}'_{\chi\chi} \right) - \mathcal{D}_{AB_\nu}^* \bar{\nabla} \bar{g}'_{\nu\chi} \right\} = 0 \quad \text{em } A_{\nu\chi} \quad (\text{AP3.55})$$

$$\bar{n}_{\nu\chi} \cdot \left\{ \mathcal{D}_{AB_\nu}^* \left(\mathbf{I} + \bar{\nabla} \bar{g}'_{\nu\nu} \right) - \mathcal{D}_{AB_\chi}^* \bar{\nabla} \bar{g}'_{\chi\nu} \right\} = 0 \quad \text{em } A_{\nu\chi} \quad (\text{AP3.56})$$

$$\bar{n}_{\nu\chi} \mathcal{D}_{AB_\chi}^* \cdot \bar{\nabla} \bar{g}'_{\chi\kappa} = 0 \quad \text{em } A_{\nu\chi} \quad (\text{AP3.57})$$

Agora tomam-se as condições de contorno que são combinadas às anteriores, para caracterizar a resistência da membrana celular ao fluxo. Para tanto, serão expandidas as equações (AP3.31) e (AP3.32).

Expandindo-se a equação (AP3.31), obtêm-se:

$$\begin{aligned}
 & -\bar{n}_{\nu\chi} \cdot \mathcal{D}_{AA\nu}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{A\nu} \rangle^\nu = \\
 & k_\tau^A \left\{ \bar{\mathbf{f}}_{\nu\nu} \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{A\nu} \rangle^\nu + \bar{\mathbf{f}}_{\nu\chi} \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{A\chi} \rangle^\chi \right\} \\
 & - k_\tau^A \left\{ \bar{\mathbf{f}}_{\chi\nu} \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{A\nu} \rangle^\nu - \bar{\mathbf{f}}_{\chi\chi} \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{A\chi} \rangle^\chi - \bar{\mathbf{f}}_{\chi\kappa} \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{A\kappa} \rangle^\kappa \right\} \\
 & + \bar{n}_{\nu\chi} \cdot \mathcal{D}_{AA\nu}^* \left\{ \bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}_{\nu\nu} \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{A\nu} \rangle^\nu + \bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}_{\nu\chi} \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{A\chi} \rangle^\chi \right\} \quad \text{em } A_{\nu\chi}
 \end{aligned} \tag{AP3.58}$$

onde $k_{\nu\chi}^A = k_\tau^A$ (tonoplasto).

Isolando-se cada termo específico da equação expandida, obtêm-se:

$$\bar{n}_{\nu\chi} \cdot \left\{ \mathcal{D}_{AA\nu}^* \left(\bar{\mathbf{I}} + \bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}_{\nu\nu} \right) + k_\tau^A \left(\bar{\mathbf{f}}_{\nu\nu} - \bar{\mathbf{f}}_{\chi\nu} \right) \right\} = 0 \quad \text{em } A_{\nu\chi} \tag{AP3.59}$$

$$k_\tau^A \left(\bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}_{\chi\chi} + \bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}_{\nu\chi} \right) - \bar{n}_{\nu\chi} \cdot \mathcal{D}_{AA\nu}^* \bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}_{\nu\chi} = 0 \quad \text{em } A_{\nu\chi} \tag{AP3.60}$$

$$k_\tau^A \bar{\mathbf{f}}_{\chi\kappa} = 0 \quad \text{em } A_{\nu\chi} \tag{AP3.61}$$

o que é redundante, já que $\bar{\mathbf{f}}_{\chi\kappa} = 0$ em $A_{\nu\chi}$.

Ainda para a área interfacial $A_{\nu\chi}$, e considerando a espécie A, expande-se a equação (AP3.32), que representa a interferência da espécie B na difusão da espécie A:

$$\begin{aligned}
 & -\bar{n}_{\nu\chi} \cdot \mathcal{D}_{AB\nu}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{B\nu} \rangle^\nu = \\
 & + \bar{n}_{\nu\chi} \cdot \mathcal{D}_{AB\nu}^* \left\{ \bar{\nabla} \bar{\mathbf{g}}'_{\nu\chi} \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{B\chi} \rangle^\chi + \bar{\nabla} \bar{\mathbf{g}}'_{\nu\nu} \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{B\nu} \rangle^\nu \right\} \quad \text{em } A_{\nu\chi}
 \end{aligned} \tag{AP3.62}$$

Reunem-se agora os termos do tipo $\bar{\nabla} \langle \rho_{B\nu} \rangle^\nu$:

$$\bar{n}_{\nu\chi} \cdot \mathcal{D}_{AB\nu}^* \left(\bar{\mathbf{I}} + \bar{\nabla} \bar{\mathbf{g}}'_{\nu\nu} \right) = 0 \quad \text{em } A_{\nu\chi} \tag{AP3.63}$$

e os termos $\bar{\nabla} \cdot \rho_{B_x} >^x$

$$\bar{n}_{\nu\chi} \cdot \mathcal{D}_{AB_\nu}^* \bar{\nabla} \bar{g}'_{\nu\chi} = 0 \quad \text{em } A_{\nu\chi} \quad (\text{AP3.64})$$

O problema é inteiramente repetido para a difusão da espécie B, sendo que a espécie A passa a ser a interferente. As equações expandidas são (AP3.28), (AP3.29), (AP3.34) e (AP3.35). Seguem-se as equações resultantes:

$$\bar{n}_{\nu\chi} \cdot \left\{ \mathcal{D}_{BB_x}^* \left(\mathbf{I} + \bar{\nabla} \bar{g}_{\chi\chi}^B \right) - \mathcal{D}_{BB_\nu}^* \bar{\nabla} \bar{g}'_{\nu\chi} \right\} = 0 \quad \text{em } A_{\nu\chi} \quad (\text{AP3.65})$$

$$\bar{n}_{\nu\chi} \cdot \left\{ \mathcal{D}_{BB_\nu}^* \left(\mathbf{I} + \bar{\nabla} \bar{g}_{\nu\nu} \right) - \mathcal{D}_{BB_x}^* \bar{\nabla} \bar{g}'_{\chi\nu} \right\} = 0 \quad \text{em } A_{\nu\chi} \quad (\text{AP3.66})$$

$$\bar{n}_{\nu\chi} \mathcal{D}_{BB_x}^* \cdot \bar{\nabla} \bar{g}'_{\chi\kappa} = 0 \quad \text{em } A_{\nu\chi} \quad (\text{AP3.67})$$

$$\bar{n}_{\nu\chi} \cdot \left\{ \mathcal{D}_{BA_x}^* \left(\mathbf{I} + \bar{\nabla} \bar{f}'_{\chi\chi} \right) - \mathcal{D}_{BA_\nu}^* \bar{\nabla} \bar{f}'_{\nu\chi} \right\} = 0 \quad \text{em } A_{\nu\chi} \quad (\text{AP3.68})$$

$$\bar{n}_{\nu\chi} \cdot \left\{ \mathcal{D}_{BA_\nu}^* \left(\mathbf{I} + \bar{\nabla} \bar{f}'_{\nu\nu} \right) - \mathcal{D}_{BA_x}^* \bar{\nabla} \bar{f}'_{\chi\nu} \right\} = 0 \quad \text{em } A_{\nu\chi} \quad (\text{AP3.69})$$

$$\bar{n}_{\nu\chi} \mathcal{D}_{BA_x}^* \cdot \bar{\nabla} \bar{f}'_{\chi\kappa} = 0 \quad \text{em } A_{\nu\chi} \quad (\text{AP3.70})$$

$$\bar{n}_{\nu\chi} \cdot \left\{ \mathcal{D}_{\text{BB}\nu}^* (\bar{\mathbf{I}} + \bar{\nabla} \bar{\mathbf{g}}_{\nu\nu}) + k_{\tau}^{\text{B}} (\bar{\mathbf{g}}_{\nu\nu} - \bar{\mathbf{g}}_{\nu\chi}) \right\} = 0 \quad \text{em } A_{\nu\chi} \quad (\text{AP3.71})$$

$$k_{\tau}^{\text{B}} (\bar{\mathbf{g}}_{\chi\chi} + \bar{\mathbf{g}}_{\nu\chi}) - \bar{n}_{\nu\chi} \cdot \mathcal{D}_{\text{BB}\nu}^* \bar{\nabla} \bar{\mathbf{g}}_{\nu\chi} = 0 \quad \text{em } A_{\nu\chi} \quad (\text{AP3.72})$$

$$k_{\tau}^{\text{B}} \bar{\mathbf{g}}_{\chi\chi} = 0 \quad \text{em } A_{\nu\chi} \quad (\text{AP3.73})$$

$$\bar{n}_{\nu\chi} \cdot \mathcal{D}_{\text{BA}\nu}^* (\bar{\mathbf{I}} - \bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}'_{\nu\chi}) = 0 \quad \text{em } A_{\nu\chi} \quad (\text{AP3.74})$$

$$\bar{n}_{\nu\chi} \cdot \mathcal{D}_{\text{BA}\nu}^* \bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}'_{\nu\chi} = 0 \quad \text{em } A_{\nu\chi} \quad (\text{AP3.75})$$

Ainda faltam as condições de contorno na área externa do volume macroscópico, ou seja, em $A_{\beta e}(t)$, onde e representa entradas e saídas relacionadas à fase β .

Expandindo-se as equações (AP3.43) a (AP3.46):

$$\bar{\mathbf{f}}'_{\nu\nu} + \bar{\mathbf{f}}'_{\nu\chi} = \bar{\mathbf{F}}'_{\nu\nu}(\bar{\mathbf{r}}) + \bar{\mathbf{F}}'_{\nu\chi}(\bar{\mathbf{r}}) \quad \text{em } A_{\nu e}(t) \quad (\text{AP3.76})$$

$$\bar{\mathbf{g}}'_{\nu\nu} + \bar{\mathbf{g}}'_{\nu\chi} = \bar{\mathbf{G}}'_{\nu\nu}(\bar{\mathbf{r}}) + \bar{\mathbf{G}}'_{\nu\chi}(\bar{\mathbf{r}}) \quad \text{em } A_{\nu e}(t) \quad (\text{AP3.77})$$

$$\bar{\mathbf{g}}_{\nu\nu} + \bar{\mathbf{g}}_{\nu\chi} = \bar{\mathbf{G}}_{\nu\nu}(\bar{\mathbf{r}}) + \bar{\mathbf{G}}_{\nu\chi}(\bar{\mathbf{r}}) \quad \text{em } A_{\nu e}(t) \quad (\text{AP3.78})$$

$$\bar{\mathbf{f}}'_{\nu\nu} + \bar{\mathbf{f}}'_{\nu\chi} = \bar{\mathbf{F}}'_{\nu\nu}(\bar{\mathbf{r}}) + \bar{\mathbf{F}}'_{\nu\chi}(\bar{\mathbf{r}}) \quad \text{em } A_{\nu e}(t) \quad (\text{AP3.79})$$

A próxima interface será χ (citoplasma)- κ (espaço livre-parede celular), sendo que agora a membrana celular é o π (plasmalema).

O procedimento é análogo ao anterior.

Portanto, $\beta = \chi$ e $\sigma = \kappa$, em $A_{\beta\sigma}$. Além disso, $\lambda = \nu$ (vacúolo); χ (citoplasma); κ (parede celular).

Expandindo-se o somatório da equação (AP3.25) para obterem-se os coeficientes em $\bar{\mathbf{f}}$.

$$\begin{aligned} & \bar{n}_{\chi\kappa} \cdot \mathcal{D}_{AA_\kappa}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{A_\kappa} \rangle^\kappa - \bar{n}_{\chi\kappa} \cdot \mathcal{D}_{AA_\chi}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{A_\chi} \rangle^\chi = \\ & -\bar{n}_{\chi\kappa} \cdot \mathcal{D}_{AA_\chi}^* \left[\left(\bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}_{\chi\nu} \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{A_\omega} \rangle^\omega \right) + \left(\bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}_{\chi\chi} \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{A_\chi} \rangle^\chi \right) + \left(\bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}_{\chi\kappa} \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{A_\kappa} \rangle^\kappa \right) \right] \\ & + \bar{n}_{\chi\kappa} \cdot \mathcal{D}_{AA_\kappa}^* \left[\left(\bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}_{\kappa\chi} \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{A_\chi} \rangle^\chi \right) + \left(\bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}_{\kappa\kappa} \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{A_\kappa} \rangle^\kappa \right) \right] \quad \text{em } A_{\chi\kappa} \end{aligned} \quad (\text{AP3.80})$$

$$\bar{n}_{\chi\kappa} \cdot \left\{ \mathcal{D}_{AA_\kappa}^* \left(\bar{\mathbf{I}} + \bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}_{\kappa\kappa} \right) - \mathcal{D}_{AA_\chi}^* \bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}_{\chi\kappa} \right\} = 0 \quad \text{em } A_{\chi\kappa} \quad (\text{AP3.81})$$

$$\bar{n}_{\chi\kappa} \cdot \left\{ \mathcal{D}_{AA_\chi}^* \left(\bar{\mathbf{I}} + \bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}_{\chi\chi} \right) - \mathcal{D}_{AA_\kappa}^* \bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}_{\kappa\chi} \right\} = 0 \quad \text{em } A_{\chi\kappa} \quad (\text{AP3.82})$$

$$\bar{n}_{\chi\kappa} \cdot \mathcal{D}_{AA_\chi}^* \bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}_{\chi\nu} = 0 \quad \text{em } A_{\chi\kappa} \quad (\text{AP3.83})$$

Expandindo-se o somatório da equação (AP3.26), obtêm-se, de forma similar, as equações:

$$\bar{n}_{\chi\kappa} \cdot \left\{ \mathcal{D}_{AB_\kappa}^* \left(\bar{\mathbf{I}} + \bar{\nabla} \bar{\mathbf{g}}'_{\kappa\kappa} \right) - \mathcal{D}_{AB_\chi}^* \bar{\nabla} \bar{\mathbf{g}}'_{\chi\kappa} \right\} = 0 \quad \text{em } A_{\chi\kappa} \quad (\text{AP3.84})$$

$$\bar{n}_{\chi\kappa} \cdot \left\{ \mathcal{D}_{AB\chi}^* \left(\bar{\mathbf{I}} + \bar{\nabla} \bar{\mathbf{g}}'_{\chi\chi} \right) - \mathcal{D}_{AB\kappa}^* \bar{\nabla} \bar{\mathbf{g}}'_{\kappa\chi} \right\} = 0 \quad \text{em } A_{\chi\kappa} \quad (\text{AP3.85})$$

$$\bar{n}_{\chi\kappa} \cdot \mathcal{D}_{AB\chi}^* \bar{\nabla} \bar{\mathbf{g}}'_{\chi\nu} = 0 \quad \text{em } A_{\chi\kappa} \quad (\text{AP3.86})$$

Da mesma forma que no caso anterior, onde consideraram-se as restrições para a membrana celular tonoplasto, agora consideram-se as restrições para o plasmalema (π). Para tanto, serão expandidas as equações (AP3.31) e (AP3.32).

Expandindo-se a equação (AP3.31), teremos:

$$\begin{aligned} & -\bar{n}_{\chi\kappa} \cdot \mathcal{D}_{AA\chi}^* \langle \rho_{A\chi} \rangle^\chi = \\ & k_\pi^A \left\{ \bar{\mathbf{f}}_{\chi\chi} \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{A\chi} \rangle^\chi + \bar{\mathbf{f}}_{\chi\kappa} \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{A\kappa} \rangle^\kappa + \bar{\mathbf{f}}_{\chi\nu} \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{A\nu} \rangle^\nu \right\} \\ & - k_\pi^A \left\{ \bar{\mathbf{f}}_{\kappa\chi} \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{A\chi} \rangle^\chi + \bar{\mathbf{f}}_{\kappa\kappa} \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{A\kappa} \rangle^\kappa \right\} \\ & + \bar{n}_{\chi\kappa} \cdot \mathcal{D}_{AA\chi}^* \left\{ \bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}_{\chi\chi} \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{A\chi} \rangle^\chi + \bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}_{\chi\kappa} \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{A\kappa} \rangle^\kappa + \bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}_{\chi\nu} \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{A\nu} \rangle^\nu \right\} \end{aligned} \quad (\text{AP3.87})$$

em $A_{\chi\kappa}$

onde $k_{\chi\kappa}^A = k_\pi^A$ (plasmalema).

Isolando-se cada termo específico da equação, obtém-se:

$$\bar{n}_{\chi\kappa} \cdot \left\{ \mathcal{D}_{AA\chi}^* \left(\bar{\mathbf{I}} + \bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}_{\chi\chi} \right) + k_\pi (\bar{\mathbf{f}}_{\chi\chi} - \bar{\mathbf{f}}_{\kappa\chi}) \right\} = 0 \quad \text{em } A_{\chi\kappa} \quad (\text{AP3.88})$$

$$k_\pi^A (\bar{\mathbf{f}}_{\chi\kappa} - \bar{\mathbf{f}}_{\kappa\chi}) - \bar{n}_{\chi\kappa} \cdot \mathcal{D}_{AA\chi}^* \bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}_{\chi\kappa} = 0 \quad \text{em } A_{\chi\kappa} \quad (\text{AP3.89})$$

$$k_{\pi}^A \bar{f}_{\chi\nu} + \bar{n}_{\chi\kappa} \cdot \mathcal{D}_{AA\chi}^* \bar{\nabla} \bar{f}_{\chi\nu} = 0 \quad \text{em } A_{\chi\kappa} \quad (\text{AP3.90})$$

Como $\bar{f}_{\chi\nu} = 0$ em $A_{\chi\kappa}$, então:

$$k_{\pi}^A \bar{f}_{\chi\nu} = 0 \quad \text{e} \quad \bar{n}_{\chi\kappa} \cdot \mathcal{D}_{AA\chi}^* \bar{\nabla} \bar{f}_{\chi\nu} = 0 \quad \text{em } A_{\chi\kappa} \quad (\text{AP3.91})$$

Ainda para a área interfacial $A_{\chi\kappa}$, e considerando a espécie A, expande-se a equação (AP3.32), que representa a interferência da espécie B na difusão da espécie A:

$$\begin{aligned} & -\bar{n}_{\chi\kappa} \cdot \mathcal{D}_{AB\chi}^* \bar{\nabla} \langle \rho_{B\chi} \rangle^{\chi} = \\ & + \bar{n}_{\chi\kappa} \cdot \mathcal{D}_{AB\chi}^* \left\{ \bar{\nabla} \bar{g}'_{\chi\kappa} \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{B\kappa} \rangle^{\kappa} + \bar{\nabla} \bar{g}'_{\chi\chi} \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{B\chi} \rangle^{\chi} \right\} \quad \text{em } A_{\chi\kappa} \end{aligned} \quad (\text{AP2.92})$$

Reunem-se agora os termos do tipo $\bar{\nabla} \langle \rho_{B\chi} \rangle^{\chi}$:

$$\bar{n}_{\chi\kappa} \cdot \mathcal{D}_{AB\chi}^* (\mathbf{I} + \bar{\nabla} \bar{g}'_{\chi\chi}) = 0 \quad \text{em } A_{\chi\kappa} \quad (\text{AP3.93})$$

e os termos $\bar{\nabla} \langle \rho_{B\kappa} \rangle^{\kappa}$

$$\bar{n}_{\chi\kappa} \cdot \mathcal{D}_{AB\chi}^* \bar{\nabla} \bar{g}'_{\chi\kappa} = 0 \quad \text{em } A_{\chi\kappa} \quad (\text{AP3.94})$$

O problema é inteiramente repetido para a difusão da espécie B, sendo que a espécie A passa a ser a interferente. Seguem-se as equações resultantes de procedimento semelhante:

$$\bar{n}_{\chi\kappa} \cdot \left\{ \mathcal{D}_{BB\kappa}^* (\mathbf{I} + \bar{\nabla} \bar{g}'_{\chi\kappa}) - \mathcal{D}_{BB\chi}^* \bar{\nabla} \bar{g}'_{\chi\kappa} \right\} = 0 \quad \text{em } A_{\chi\kappa} \quad (\text{AP3.95})$$

$$\bar{n}_{\chi\kappa} \cdot \left\{ \mathcal{D}_{BB\chi}^* (\mathbf{I} + \bar{\nabla} \bar{g}'_{\chi\chi}) - \mathcal{D}_{BB\kappa}^* \bar{\nabla} \bar{g}'_{\chi\chi} \right\} = 0 \quad \text{em } A_{\chi\kappa} \quad (\text{AP3.96})$$

$$\bar{n}_{\chi\kappa} \cdot \mathcal{D}_{\text{BB}_\kappa}^* \bar{\nabla} \bar{\mathbf{g}}_{\kappa\chi} = 0 \quad \text{em } A_{\chi\kappa} \quad (\text{AP3.97})$$

$$\bar{n}_{\chi\kappa} \cdot \left\{ \mathcal{D}_{\text{BA}_\kappa}^* \left(\mathbf{I} + \bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}'_{\kappa\kappa} \right) - \mathcal{D}_{\text{BA}_\chi}^* \bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}'_{\chi\kappa} \right\} = 0 \quad \text{em } A_{\chi\kappa} \quad (\text{AP3.98})$$

$$\bar{n}_{\chi\kappa} \cdot \left\{ \mathcal{D}_{\text{BA}_\chi}^* \left(\mathbf{I} + \bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}'_{\chi\chi} \right) - \mathcal{D}_{\text{BA}_\kappa}^* \bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}'_{\kappa\chi} \right\} = 0 \quad \text{em } A_{\chi\kappa} \quad (\text{AP3.99})$$

$$\bar{n}_{\chi\kappa} \mathcal{D}_{\text{BA}_\kappa}^* \cdot \bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}'_{\kappa\chi} = 0 \quad \text{em } A_{\chi\kappa} \quad (\text{AP3.100})$$

$$\bar{n}_{\chi\kappa} \cdot \left\{ \mathcal{D}_{\text{BB}_\chi}^* \left(\mathbf{I} + \bar{\nabla} \bar{\mathbf{g}}_{\chi\chi} \right) + k_\pi^{\text{B}} \left(\bar{\mathbf{g}}_{\chi\chi} - \bar{\mathbf{g}}_{\kappa\chi} \right) \right\} = 0 \quad \text{em } A_{\chi\kappa} \quad (\text{AP3.101})$$

$$k_\pi^{\text{B}} \left(\bar{\mathbf{g}}_{\kappa\kappa} + \bar{\mathbf{g}}_{\chi\kappa} \right) - \bar{n}_{\chi\kappa} \cdot \mathcal{D}_{\text{BB}_\chi}^* \bar{\nabla} \bar{\mathbf{g}}_{\chi\kappa} = 0 \quad \text{em } A_{\chi\kappa} \quad (\text{AP3.102})$$

$$k_\pi^{\text{B}} \bar{\mathbf{g}}_{\chi\kappa} = 0 \quad \text{em } A_{\nu\chi} \quad (\text{AP3.103})$$

$$\bar{n}_{\chi\kappa} \cdot \mathcal{D}_{\text{BA}_\chi}^* \left(\mathbf{I} + \bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}'_{\chi\chi} \right) = 0 \quad \text{em } A_{\chi\kappa} \quad (\text{AP3.104})$$

$$\bar{n}_{\chi\kappa} \cdot \mathcal{D}_{BA_\chi}^* \bar{\mathbf{v}}'_{\chi\kappa} = 0 \quad \text{em } A_{\chi\kappa} \quad (\text{AP3.105})$$

Ainda faltam as condições de contorno na área externa do volume macroscópico, ou seja, em $A_{\beta e}(t)$, onde e representa entradas e saídas relacionadas à fase β .

Expandindo-se as equações (AP3.43) a (AP3.46):

$$\bar{\mathbf{f}}'_{\chi\chi} + \bar{\mathbf{f}}'_{\chi\kappa} = \bar{\mathbf{F}}'_{\chi\chi}(\bar{\mathbf{r}}) + \bar{\mathbf{F}}'_{\chi\kappa}(\bar{\mathbf{r}}) \quad \text{em } A_{\chi e}(t) \quad (\text{AP3.106})$$

$$\bar{\mathbf{g}}'_{\chi\chi} + \bar{\mathbf{g}}'_{\chi\kappa} = \bar{\mathbf{G}}'_{\chi\chi}(\bar{\mathbf{r}}) + \bar{\mathbf{G}}'_{\chi\kappa}(\bar{\mathbf{r}}) \quad \text{em } A_{\chi e}(t) \quad (\text{AP3.107})$$

$$\bar{\mathbf{g}}_{\chi\chi} + \bar{\mathbf{g}}_{\chi\kappa} = \bar{\mathbf{G}}_{\chi\chi}(\bar{\mathbf{r}}) + \bar{\mathbf{G}}_{\chi\kappa}(\bar{\mathbf{r}}) \quad \text{em } A_{\chi e}(t) \quad (\text{AP3.108})$$

$$\bar{\mathbf{f}}'_{\chi\chi} + \bar{\mathbf{f}}'_{\chi\kappa} = \bar{\mathbf{F}}'_{\chi\chi}(\bar{\mathbf{r}}) + \bar{\mathbf{F}}'_{\chi\kappa}(\bar{\mathbf{r}}) \quad \text{em } A_{\chi e}(t) \quad (\text{AP3.109})$$

EQUAÇÕES DO CAMPO ξ_{β}^k

Retornando-se aos campos ξ_{β}^A , ξ_{β}^B , ξ_{β}^B e ξ_{β}^A , que aparecem em equações precedentes, tem-se que:

- As equações que governam o campo são as equações (AP3.15) e (AP3.16).
- A restrição de fluxo na interface é representada pelas equações (AP3.27) e (AP3.30).
- Se houver membrana, às equações (AP3.27) e (AP3.30) somam-se as restrições (AP3.33) e (AP3.36).
- Além dessas equações, têm-se as de borda externa, (AP3.47)-(AP3.50).

Para completar o problema, da mesma forma que se requer $\langle \bar{f}_{\beta\sigma} \rangle^{\beta} = \langle \bar{g}'_{\beta\sigma} \rangle^{\beta} = \langle \bar{g}_{\beta\sigma} \rangle^{\beta} = \langle \bar{f}'_{\beta\sigma} \rangle^{\beta} = 0$, que são funções definidas apenas sobre as interfaces, não passando pelo “filtro”, que é formado pelas integrais sobre as áreas interfaciais, também deve-se requerer que:

$$\langle \xi_{\beta}^A \rangle^{\beta} = \langle \xi_{\beta}^B \rangle^{\beta} = \langle \xi_{\beta}^B \rangle^{\beta} = \langle \xi_{\beta}^A \rangle^{\beta} = 0 \quad (\text{AP3.110})$$

Observando-se as equações gerais para os desvios espaciais, (AP3.1)-(AP3.4), vê-se que, para a solução específica de estado de equilíbrio total, as médias intrínsecas são nulas, não existindo desvios espaciais, e, portanto,

$$\xi_{\beta}^A = \xi_{\beta}^B = \xi_{\beta}^B = \xi_{\beta}^A = 0 \quad \text{para} \quad \bar{\nabla} \langle \rho_{A\beta} \rangle = \bar{\nabla} \langle \rho_{B\beta} \rangle = 0 \quad (\text{AP3.111})$$

Pode-se fazer uma análise da ordem de magnitude de ξ_{β}^A , ξ_{β}^B , ξ_{β}^B e ξ_{β}^A .

Pelas equações (AP3.1)-(AP3.4), observa-se que o comprimento de escala característico de $\bar{f}_{\beta\lambda}$, $\bar{g}'_{\beta\lambda}$, $\bar{g}_{\beta\lambda}$, $\bar{f}_{\beta\lambda}$, ξ_{β}^A , ξ_{β}^B , ξ_{β}^B e ξ_{β}^A é l_{β} .

Além disso, os gradientes sobre quantidades médias são macroscópicos (comprimento de escala L).

Assim, das equações (AP3.15), (AP3.16), (AP3.27), (AP3.30), (AP3.33) e (AP3.36), pode-se escrever:

$$\xi_{\beta}^A = \mathcal{O} \left[\frac{l_{\beta}}{L} \bar{\mathbf{f}}_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{A_{\lambda}} \rangle^{\lambda} \right] \quad (\text{AP3.112})$$

$$\xi_{\beta}^{\prime B} = \mathcal{O} \left[\frac{l_{\beta}}{L} \bar{\mathbf{g}}'_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{B_{\lambda}} \rangle^{\lambda} \right] \quad (\text{AP3.113})$$

$$\xi_{\beta}^B = \mathcal{O} \left[\frac{l_{\beta}}{L} \bar{\mathbf{g}}_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{B_{\lambda}} \rangle^{\lambda} \right] \quad (\text{AP3.114})$$

$$\xi_{\beta}^{\prime A} = \mathcal{O} \left[\frac{l_{\beta}}{L} \bar{\mathbf{f}}'_{\beta\lambda} \cdot \bar{\nabla} \langle \rho_{A_{\lambda}} \rangle^{\lambda} \right] \quad (\text{AP3.115})$$

Essa aproximação é válida desde que todos os termos das equações especificadas sejam da mesma ordem de magnitude.

Levando-se em consideração as restrições de escala, ξ_{β}^A , $\xi_{\beta}^{\prime B}$, ξ_{β}^B e $\xi_{\beta}^{\prime A}$ tem-se uma contribuição negligenciável sobre as funções $\tilde{\rho}_{A_{\beta}}$ e $\tilde{\rho}_{B_{\beta}}$ nas equações (AP3.15), (AP3.16), (AP3.27), (AP3.30), (AP3.33) e (AP3.36).

Por outro lado, se os termos das referidas equações são de ordem de magnitude diversa, para o caso de ξ_{β}^A , $\xi_{\beta}^{\prime B}$, ξ_{β}^B e $\xi_{\beta}^{\prime A}$ serem muito maiores que os demais termos, as equações (AP3.15) e (AP3.16) ficarão representadas por

$$\mathcal{D}_{AA}^* \nabla^2 \xi_{\beta}^A + \mathcal{D}_{AB}^* \nabla^2 \xi_{\beta}^{\prime B} = \mathcal{D}_{AA}^* \langle \nabla^2 \xi_{\beta}^A \rangle^{\beta} + \mathcal{D}_{AB}^* \langle \nabla^2 \xi_{\beta}^{\prime B} \rangle^{\beta} \quad (\text{AP3.116})$$

$$\mathcal{D}_{BB}^* \nabla^2 \xi_{\beta}^B + \mathcal{D}_{BA}^* \nabla^2 \xi_{\beta}^{\prime A} = \mathcal{D}_{BB}^* \langle \nabla^2 \xi_{\beta}^B \rangle^{\beta} + \mathcal{D}_{BA}^* \langle \nabla^2 \xi_{\beta}^{\prime A} \rangle^{\beta} \quad (\text{AP3.117})$$

e as condições de contorno dadas pelas equações (AP3.27), (AP3.30), (AP3.33) e (AP3.36), por

$$\bar{n}_{\beta\sigma} \left(-\mathcal{D}_{AA\beta}^* \right) \bar{\nabla} \xi_{\beta}^A + \bar{n}_{\beta\sigma} \left(\mathcal{D}_{AA\sigma}^* \right) \bar{\nabla} \xi_{\sigma}^A + \bar{n}_{\beta\sigma} \left(\mathcal{D}_{AB\sigma}^* \right) \bar{\nabla} \xi_{\sigma}^B = 0 \quad \text{em } A_{\beta\sigma} \quad (\text{AP3.118})$$

$$\bar{n}_{\beta\sigma} \left(-\mathcal{D}_{BB\beta}^* \right) \bar{\nabla} \xi_{\beta}^B + \bar{n}_{\beta\sigma} \left(\mathcal{D}_{BB\sigma}^* \right) \bar{\nabla} \xi_{\sigma}^B + \bar{n}_{\beta\sigma} \left(\mathcal{D}_{BA\sigma}^* \right) \bar{\nabla} \xi_{\sigma}^A = 0 \quad \text{em } A_{\beta\sigma} \quad (\text{AP3.119})$$

$$k_{\beta\sigma}^A \left(\xi_{\beta}^A - \xi_{\sigma}^A \right) + \bar{n}_{\beta\sigma} \left[\mathcal{D}_{AA\beta}^* \bar{\nabla} \xi_{\beta}^A + \mathcal{D}_{AB\beta}^* \bar{\nabla} \xi_{\beta}^B \right] = 0 \quad \text{em } A_{\beta\sigma} \quad (\text{AP3.120})$$

$$k_{\beta\sigma}^B \left(\xi_{\beta}^B - \xi_{\sigma}^B \right) + \bar{n}_{\beta\sigma} \left[\mathcal{D}_{BB\beta}^* \bar{\nabla} \xi_{\beta}^B + \mathcal{D}_{BA\beta}^* \bar{\nabla} \xi_{\beta}^A \right] = 0 \quad \text{em } A_{\beta\sigma} \quad (\text{AP3.121})$$

Dessa forma tem-se dois problemas de valor de contorno para as funções ξ_{β}^A , ξ_{β}^B , ξ_{β}^B e ξ_{β}^A , isto é:

$$\mathcal{D}_{AA}^* \nabla^2 \xi_{\beta}^A + \mathcal{D}_{AB}^* \nabla^2 \xi_{\beta}^B = \mathcal{D}_{AA}^* \langle \nabla^2 \xi_{\beta}^A \rangle^{\beta} + \mathcal{D}_{AB}^* \langle \nabla^2 \xi_{\beta}^B \rangle^{\beta}$$

$$\bar{n}_{\beta\sigma} \left(-\mathcal{D}_{AA\beta}^* \right) \bar{\nabla} \xi_{\beta}^A + \bar{n}_{\beta\sigma} \left(\mathcal{D}_{AA\sigma}^* \right) \bar{\nabla} \xi_{\sigma}^A + \bar{n}_{\beta\sigma} \left(\mathcal{D}_{AB\sigma}^* \right) \bar{\nabla} \xi_{\sigma}^B = 0 \quad \text{em } A_{\beta\sigma}$$

$$k_{\beta\sigma}^A \left(\xi_{\beta}^A - \xi_{\sigma}^A \right) + \bar{n}_{\beta\sigma} \left[\mathcal{D}_{AA\beta}^* \bar{\nabla} \xi_{\beta}^A + \mathcal{D}_{AB\beta}^* \bar{\nabla} \xi_{\beta}^B \right] = 0 \quad \text{em } A_{\beta\sigma}$$

e

$$\mathcal{D}_{BB}^* \nabla^2 \xi_{\beta}^B + \mathcal{D}_{BA}^* \nabla^2 \xi_{\beta}^A = \mathcal{D}_{BB}^* \langle \nabla^2 \xi_{\beta}^B \rangle^{\beta} + \mathcal{D}_{BA}^* \langle \nabla^2 \xi_{\beta}^A \rangle^{\beta}$$

$$\bar{n}_{\beta\sigma} \left(-\mathcal{D}_{BB\beta}^* \right) \bar{\nabla} \xi_{\beta}^B + \bar{n}_{\beta\sigma} \left(\mathcal{D}_{BB\sigma}^* \right) \bar{\nabla} \xi_{\sigma}^B + \bar{n}_{\beta\sigma} \left(\mathcal{D}_{BA\sigma}^* \right) \bar{\nabla} \xi_{\sigma}^A = 0 \quad \text{em } A_{\beta\sigma}$$

$$k_{\beta\sigma}^B \left(\xi_{\beta}^B - \xi_{\sigma}^B \right) + \bar{n}_{\beta\sigma} \left[\mathcal{D}_{BB\beta}^* \bar{\nabla} \xi_{\beta}^B + \mathcal{D}_{BA\beta}^* \bar{\nabla} \xi_{\beta}^A \right] = 0 \quad \text{em } A_{\beta\sigma}$$

Fica evidente que ξ_{β}^A , ξ_{β}^B , ξ_{β}^B e ξ_{β}^A serão independentes de $\bar{\nabla} \langle \rho_{A_{\lambda}} \rangle^{\lambda}$, $\bar{\nabla} \langle \rho_{A_{\lambda}} \rangle^{\lambda}$, $\bar{\nabla} \langle \rho_{B_{\lambda}} \rangle^{\lambda}$ e $\bar{\nabla} \langle \rho_{B_{\lambda}} \rangle^{\lambda}$, ou seja, dependerão somente da geometria e da estrutura do sistema.

Porém, como a solução particular representada pela equação (AP3.111) tem que ser verdadeira, a única forma de satisfazer simultaneamente as equações (AP3.1) a (AP3.4) e as equações do problema estabelecido acima é ter

$$\xi_{\beta}^A = \xi_{\beta}^B = \xi_{\beta}^B = \xi_{\beta}^A = 0 \quad (\text{AP3.122})$$

Em outras palavras, caso a ordem de magnitude seja muito superior aos demais termos nas equações para os desvios, estes parâmetros se anularão. Do contrário, a contribuição dos parâmetros nas equações do “closure” serão negligenciáveis, e, portanto, é razoável não considerá-los nas mesmas.

RESUMO

O problema ficou estabelecido como:

$$\mathcal{D}_{AA_\beta}^* \nabla^2 \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \bar{\mathbf{f}}_{\beta\lambda} = 0 \quad (\text{AP3.123})$$

$$\mathcal{D}_{AB_\beta}^* \nabla^2 \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \bar{\mathbf{g}}'_{\beta\lambda} = 0 \quad (\text{AP3.124})$$

$$\mathcal{D}_{BB_\beta}^* \nabla^2 \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \bar{\mathbf{g}}_{\beta\lambda} = 0 \quad (\text{AP3.125})$$

$$\mathcal{D}_{BA_\beta}^* \nabla^2 \sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \bar{\mathbf{f}}'_{\beta\lambda} = 0 \quad (\text{AP3.126})$$

com $\beta, \lambda = \nu, \chi, \kappa$

com as restrições $\bar{\mathbf{f}}_{\beta\lambda} = 0, \bar{\mathbf{g}}'_{\beta\lambda} = 0, \bar{\mathbf{g}}_{\beta\lambda} = 0, \bar{\mathbf{f}}'_{\beta\lambda} = 0$, se $A_{\beta\sigma} = 0$, e mais as condições de contorno.

Podem-se somar as condições de contorno semelhantes sobre uma mesma área, para a função $\bar{\mathbf{f}}$. Por exemplo, somam-se as equações (AP3.52) e (AP3.54), e do resultado subtrai-se a equação (AP3.53):

$$\bar{\mathbf{n}}_{\nu\chi} \cdot \left\{ \mathcal{D}_{AA_\chi}^* \left(\bar{\mathbf{I}} + \bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}_{\chi\chi} + \bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}_{\chi\kappa} + \bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}_{\chi\nu} \right) - \mathcal{D}_{AA_\nu}^* \left(\bar{\mathbf{I}} + \bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}_{\nu\nu} + \bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}_{\nu\chi} \right) \right\} = 0 \quad (\text{AP3.127})$$

em $A_{\nu\chi}$

Observa-se que os gradientes de $\bar{\mathbf{f}}$, em cada termo, poderiam ser representados por um somatório do segundo subíndice, pois estes cobrem todas as possibilidades de possíveis interfaces com o primeiro subíndice.

Por essa razão, é simplificadora a representação

$$\sum_{\lambda=1}^{\lambda=M} \bar{\mathbf{f}}_{\beta\lambda} = \bar{\mathbf{f}}_{\beta} \quad (\text{AP3.128})$$

Assim, a equação (AP3.127) poderá ser representada por

$$\bar{n}_{\omega\chi} \cdot \left\{ \mathcal{D}_{AA_{\chi}}^* \left(\mathbf{I} + \bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}_{\chi} \right) - \mathcal{D}_{AA_{\nu}}^* \left(\mathbf{I} + \bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}_{\nu} \right) \right\} = 0 \quad \text{em } A_{\nu\chi} \quad (\text{AP3.129})$$

Repete-se o mesmo procedimento com todas as equações dos problemas

$\bar{\mathbf{f}}_{\beta\lambda}$, $\bar{\mathbf{g}}'_{\beta\lambda}$, $\bar{\mathbf{g}}_{\beta\lambda}$ e $\bar{\mathbf{f}}'_{\beta\lambda}$:

$\mathcal{D}_{AA_{\beta}}^* \nabla^2 \bar{\mathbf{f}}_{\beta} = 0 \quad \beta = u, \chi, \kappa$	(AP3.130)
$\bar{n}_{\nu\chi} \cdot \left\{ \left(\mathcal{D}_{AA_{\chi}}^* \right) \left(\mathbf{I} + \bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}_{\chi} \right) - \left(\mathcal{D}_{AA_{\nu}}^* \right) \left(\mathbf{I} + \bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}_{\nu} \right) \right\} = 0 \quad \text{em } A_{\nu\chi}$	(AP3.131)
$k_{\tau}^A (\bar{\mathbf{f}}_{\nu} - \bar{\mathbf{f}}_{\chi}) + \bar{n}_{\nu\chi} \cdot \mathcal{D}_{AA_{\nu}}^* \left(\mathbf{I} + \bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}_{\nu} \right) = 0 \quad \text{em } A_{\nu\chi}$	(AP3.132)
$\bar{n}_{\chi\kappa} \cdot \left\{ \left(\mathcal{D}_{AA_{\kappa}}^* \right) \left(\mathbf{I} + \bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}_{\kappa} \right) - \left(\mathcal{D}_{AA_{\chi}}^* \right) \left(\mathbf{I} + \bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}_{\chi} \right) \right\} = 0 \quad \text{em } A_{\chi\kappa}$	(AP3.133)
$k_{\pi}^A (\bar{\mathbf{f}}_{\chi} - \bar{\mathbf{f}}_{\kappa}) + \bar{n}_{\chi\kappa} \cdot \mathcal{D}_{AA_{\chi}}^* \left(\mathbf{I} + \bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}_{\chi} \right) = 0 \quad \text{em } A_{\chi\kappa}$	(AP3.134)
$\bar{\mathbf{f}}_{\beta}(\bar{\mathbf{r}}) = \bar{\mathbf{f}}_{\beta}(\bar{\mathbf{r}} + \bar{\mathbf{l}}_i) \quad i = 1, 2, 3 \quad \text{em } A_{\beta e} \quad \beta = u, \chi, \kappa$	(AP3.135)

$\mathcal{D}_{BB_{\kappa}}^* \nabla^2 \bar{\mathbf{g}}_{\kappa} = 0$	(AP3.136)
$\bar{n}_{\chi\kappa} \cdot \mathcal{D}_{BB_{\kappa}}^* \left(\mathbf{I} + \bar{\nabla} \bar{\mathbf{g}}_{\kappa} \right) = 0 \quad \text{em } A_{\chi\kappa}$	(AP3.137)
$\bar{\mathbf{g}}_{\kappa}(\bar{\mathbf{r}}) = \bar{\mathbf{g}}_{\kappa}(\bar{\mathbf{r}} + \bar{\mathbf{l}}_i) \quad i = 1, 2, 3 \quad \text{em } A_{\kappa e}$	(AP3.138)

$$\mathcal{D}_{BA_\kappa}^* \nabla^2 \bar{\mathbf{f}}'_\kappa = 0 \quad (\text{AP3.139})$$

$$\bar{\mathbf{n}}_{\chi\kappa} \cdot \mathcal{D}_{BA_\kappa}^* \left(\mathbf{I} + \bar{\nabla} \bar{\mathbf{f}}'_\kappa \right) = 0 \quad \text{em } A_{\chi\kappa} \quad (\text{AP3.140})$$

$$\bar{\mathbf{f}}'_\kappa(\bar{\mathbf{r}}) = \bar{\mathbf{f}}'_\kappa(\bar{\mathbf{r}} + \bar{\mathbf{l}}_i) \quad i = 1, 2, 3 \quad \text{em } A_{\kappa e} \quad (\text{AP3.141})$$

$$\mathcal{D}_{AB_\kappa}^* \nabla^2 \bar{\mathbf{g}}'_\kappa = 0 \quad (\text{AP3.142})$$

$$\bar{\mathbf{n}}_{\chi\kappa} \cdot \mathcal{D}_{AB_\kappa}^* \left(\mathbf{I} + \bar{\nabla} \bar{\mathbf{g}}'_\kappa \right) = 0 \quad \text{em } A_{\chi\kappa} \quad (\text{AP3.143})$$

$$\bar{\mathbf{g}}'_\kappa(\bar{\mathbf{r}}) = \bar{\mathbf{g}}'_\kappa(\bar{\mathbf{r}} + \bar{\mathbf{l}}_i) \quad i = 1, 2, 3 \quad \text{em } A_{\kappa e} \quad (\text{AP3.144})$$

As equações (AP3.76)-(AP3.79) e (AP3.106)-(AP3.109), após somadas segundo (AP2.130), foram trocadas pelas (AP3.135), (AP3.138), (AP3.141) e (AP3.149). Nestas últimas equações, representou-se o meio espacialmente periódico, onde $\bar{\mathbf{l}}_i$ representa uma base de três vetores articulados que são necessários para descrever um meio poroso espacialmente periódico. Aqui reduz-se a solução a uma região representativa, como uma célula unitária do meio poroso.

APÊNDICE 4

Parte 1

Discretização do problema macroscópico

As equações consideradas aqui são as equações (4.9) e (4.10):

$$\frac{\partial \langle \rho_A \rangle}{\partial t} + \frac{1}{L_0 s^*} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{-D_{AA}^*}{L_0 s^*} \frac{\partial}{\partial z} \langle \rho_A \rangle + \frac{-D_{AB}^*}{L_0 s^*} \frac{\partial}{\partial z} \langle \rho_B \rangle \right) = 0 \quad (\text{AP4.1})$$

$$\frac{\partial \langle \rho_B \rangle}{\partial t} + \frac{1}{L_0 s^*} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{-D_{BB}^*}{L_0 s^*} \frac{\partial}{\partial z} \langle \rho_B \rangle + \frac{-D_{BA}^*}{L_0 s^*} \frac{\partial}{\partial z} \langle \rho_A \rangle \right) = 0 \quad (\text{AP4.2})$$

Definem-se as variáveis

$$C_i^n = \frac{\rho_A - \rho_A^{\text{eq}}}{\rho_A^0 - \rho_A^{\text{eq}}} \quad (\text{AP4.3})$$

$$G_i^n = \frac{\rho_B - \rho_B^{\text{eq}}}{\rho_B^0 - \rho_B^{\text{eq}}} \quad (\text{AP4.4})$$

onde ρ_A^{eq} e ρ_B^{eq} representam as concentrações de equilíbrio dos respectivos componentes na superfície do sólido. ρ_A^0 e ρ_B^0 são as concentrações iniciais, e ρ_A e ρ_B representam as concentrações para um determinado instante e uma determinada posição. O subíndice i denota o passo no espaço, e o superíndice n denota o passo no tempo. Para proceder à solução, resolve-se a equação (AP4.1) sem considerar o termo que representa a

interferência do componente B, como uma primeira aproximação. A equação, segundo o esquema, pode ser escrita como:

$$\frac{C_i^{n+1\bullet} - C_i^n}{\Delta t} = \left(\frac{1}{L_o^2 [s^*(C_i^n)]^2} \right) \left\{ \left(\frac{[D_{AA}^*(C_{i+1}^n)] - [D_{AA}^*(C_{i-1}^n)]}{2\Delta z} - [D_{AA}^*(C_i^n)] \frac{[s^*(C_{i+1}^n)] - [s^*(C_{i-1}^n)]}{2[s^*(C_i^n)]\Delta z} \right) \left(\frac{\mu\delta_z}{2} (C_i^{n+1\bullet} + C_i^n) \right) + [D_{AA}^*(C_i^n)] \left(\frac{\delta_z^2}{2} (C_i^{n+1\bullet} + C_i^n) \right) \right\} \quad (\text{AP4.5})$$

onde

$$\mu\delta_z[C_i^n] = \frac{1}{2} \frac{(C_{i+1}^n - C_{i-1}^n)}{2\Delta z}$$

$$\delta_z^2[C_i^n] = \frac{C_{i+1}^n - 2C_i^n + C_{i-1}^n}{\Delta z^2}$$

com $i = 1, 2, \dots, Z$ (direção z), e $n = 1, 2, \dots, N$ (tempo t), sendo que o símbolo \bullet indica que a equação será resolvida provisoriamente como uma primeira aproximação.

Portanto, a equação (AP4.5) pode ser escrita como

$$\left(\alpha_i C_{i-1}^{n+1\bullet} + \beta_i C_i^{n+1\bullet} + \gamma_i C_{i+1}^{n+1\bullet} \right) = \left(-\alpha_i C_{i-1}^n + (2 - \beta_i) C_i^n - \gamma_i C_{i+1}^n \right) \quad (\text{AP4.6})$$

com

$$\alpha_i = \frac{\lambda}{4} \left(\frac{1}{L_o^2 [s^*(C_i^n)]^2} \right) \left(\frac{[D_{AA}^*(C_{i+1}^n)] - [D_{AA}^*(C_{i-1}^n)]}{2} - [D_{AA}^*(C_i^n)] \frac{[s^*(C_{i+1}^n)] - [s^*(C_{i-1}^n)]}{2[s^*(C_i^n)]} \right) - \frac{\lambda}{2} \left(\frac{1}{L_o^2 [s^*(C_i^n)]^2} \right) [D_{AA}^*(C_i^n)] \quad (\text{AP4.7})$$

$$\beta_i = 1 + \lambda \left(\frac{1}{L_o^2 [s^*(C_i^n)]^2} \right) [D_{AA}^*(C_i^n)] \quad (\text{AP4.8})$$

$$\begin{aligned} r_i = & -\frac{\lambda}{4} \left(\frac{1}{L_o^2 [s^*(C_i^n)]^2} \right) \left(\frac{[D_{AA}^*(C_{i+1}^n)] - [D_{AA}^*(C_{i-1}^n)]}{2} - [D_{AA}^*(C_i^n)] \frac{[s^*(C_{i+1}^n)] - [s^*(C_{i-1}^n)]}{2[s^*(C_i^n)]} \right) \\ & - \frac{\lambda}{2} \left(\frac{1}{L_o^2 [s^*(C_i^n)]^2} \right) [D_{AA}^*(C_i^n)] \end{aligned} \quad (\text{AP4.9})$$

onde

$$\lambda = \frac{\Delta t}{\Delta z^2} \quad (\text{AP4.10})$$

A solução provisória é inserida na segunda equação, escrita para o componente B:

$$\begin{aligned} \frac{G_i^{n+1} - G_i^n}{\Delta t} = & \left(\frac{1}{L_o^2 [s^*(G_i^n)]^2} \right) \left\{ \left(\frac{[D_{BB}^*(G_{i+1}^n)] - [D_{BB}^*(G_{i-1}^n)]}{2\Delta z} - [D_{BB}^*(G_i^n)] \frac{[s^*(G_{i+1}^n)] - [s^*(G_{i-1}^n)]}{2[s^*(G_i^n)]\Delta z} \right) \right. \\ & \left. \left(\frac{\mu\delta_z}{2} (G_i^{n+1} + G_i^n) \right) + [D_{BB}^*(G_i^n)] \left(\frac{\delta_z^2}{2} (G_i^{n+1} + G_i^n) \right) \right\} \\ & + \left(\frac{\rho_A^o - \rho_A^{eq}}{\rho_B^o - \rho_B^{eq}} \right) \left(\frac{1}{L_o^2 [s^*(C_i^n)]^2} \right) \left\{ \left(\frac{[D_{BA}^*(C_{i+1}^n)] - [D_{BA}^*(C_{i-1}^n)]}{2\Delta z} - [D_{BA}^*(C_i^n)] \frac{[s^*(C_{i+1}^n)] - [s^*(C_{i-1}^n)]}{2[s^*(C_i^n)]\Delta z} \right) \right. \\ & \left. \left(\mu\delta_z (C_i^{n*}) \right) + [D_{BA}^*(C_i^n)] \left((C_i^{n*}) \right) \right\} \end{aligned} \quad (\text{AP4.11})$$

onde

$$\mu\delta_z [C_i^n] = \frac{1}{2} \frac{(C_{i+1}^n - C_{i-1}^n)}{2\Delta z}$$

$$\delta_z^2 [C_i^n] = \frac{C_{i+1}^n - 2C_i^n + C_{i-1}^n}{\Delta z^2}$$

$$\mu\delta_z[G_i^n] = \frac{1}{2} \frac{(G_{i+1}^n - G_{i-1}^n)}{2\Delta z}$$

$$\delta_z^2[G_i^n] = \frac{G_{i+1}^n - 2G_i^n + G_{i-1}^n}{\Delta z^2}$$

com $i = 1, 2, \dots, Z$ (direção z), e $n = 1, 2, \dots, N$ (tempo t).

Rearranjando-se a equação (AP4.11), fica-se com:

$$\begin{aligned} (\phi_i G_{i-1}^{n+1} + \psi_i G_i^{n+1} + \tau_i G_{i+1}^{n+1}) &= (\chi_i C_{i-1}^{n+1*} + \varpi_i C_i^{n+1*} + \phi_i C_{i+1}^{n+1*}) + \\ &+ (-\phi_i G_{i-1}^n + (2 - \psi_i) G_i^n - \tau_i G_{i+1}^n) \end{aligned} \quad (\text{AP4.12})$$

com

$$\begin{aligned} \phi_i &= \frac{\lambda}{4} \left(\frac{1}{L_0^2 [s^*(G_i^n)]^2} \right) \left(\frac{[D_{BB}^*(G_{i+1}^n)] - [D_{BB}^*(G_{i-1}^n)]}{2} - [D_{BB}^*(G_i^n)] \frac{[s^*(G_{i+1}^n)] - [s^*(G_{i-1}^n)]}{2[s^*(G_i^n)]} \right) \\ &- \frac{\lambda}{2} \left(\frac{1}{L_0^2 [s^*(G_i^n)]^2} \right) [D_{BB}^*(G_i^n)] \end{aligned} \quad (\text{AP4.13})$$

$$\psi_i = 1 + \lambda \left(\frac{-1}{L_0^2 [s^*(G_i^n)]^2} \right) [D_{BB}^*(G_i^n)] \quad (\text{AP4.14})$$

$$\begin{aligned} \tau_i &= -\frac{\lambda}{4} \left(\frac{1}{L_0^2 [s^*(G_i^n)]^2} \right) \left(\frac{[D_{BB}^*(G_{i+1}^n)] - [D_{BB}^*(G_{i-1}^n)]}{2} - [D_{BB}^*(G_i^n)] \frac{[s^*(G_{i+1}^n)] - [s^*(G_{i-1}^n)]}{2[s^*(G_i^n)]} \right) \\ &- \frac{\lambda}{2} \left(\frac{1}{L_0^2 [s^*(G_i^n)]^2} \right) [D_{BB}^*(G_i^n)] \end{aligned} \quad (\text{AP4.15})$$

$$\begin{aligned} \chi_i = & -\frac{\lambda}{2} \left(\frac{\rho_A^0 - \rho_A^{eq}}{\rho_B^0 - \rho_B^{eq}} \right) \left(\frac{1}{L_0^2 [s^*(C_i^n)]^2} \right) \left(\frac{[D_{BA}^*(C_{i+1}^n)] - [D_{BA}^*(C_{i-1}^n)]}{2} \right. \\ & \left. [D_{BA}^*(C_i^n)] \frac{[s^*(C_{i+1}^n)] - [s^*(C_{i-1}^n)]}{2[s^*(C_i^n)]} \right) + \lambda \left(\frac{\rho_A^0 - \rho_A^{eq}}{\rho_B^0 - \rho_B^{eq}} \right) \left(\frac{1}{L_0^2 [s^*(C_i^n)]^2} \right) [D_{BA}^*(C_i^n)] \end{aligned} \quad (AP4.16)$$

$$\varpi_i = -2\lambda \left(\frac{\rho_A^0 - \rho_A^{eq}}{\rho_B^0 - \rho_B^{eq}} \right) \left(\frac{1}{L_0^2 [s^*(C_i^n)]^2} \right) [D_{BA}^*(C_i^n)] \quad (AP4.17)$$

$$\begin{aligned} \varphi_i = & \frac{\lambda}{2} \left(\frac{\rho_A^0 - \rho_A^{eq}}{\rho_B^0 - \rho_B^{eq}} \right) \left(\frac{1}{L_0^2 [s^*(C_i^n)]^2} \right) \left(\frac{[D_{BA\beta}^*(C_{i+1}^n)] - [D_{BA\beta}^*(C_{i-1}^n)]}{2} \right. \\ & \left. [D_{BA\beta}^*(C_i^n)] \frac{[s^*(C_{i+1}^n)] - [s^*(C_{i-1}^n)]}{2[s^*(C_i^n)]} \right) + \lambda \left(\frac{\rho_A^0 - \rho_A^{eq}}{\rho_B^0 - \rho_B^{eq}} \right) \left(\frac{1}{L_0^2 [s^*(C_i^n)]^2} \right) [D_{BA\beta}^*(C_i^n)] \end{aligned} \quad (AP4.18)$$

Com a solução dessa segunda equação, retorna-se à primeira, e acha-se a solução definitiva para a mesma:

$$\begin{aligned} \frac{C_i^{n+1} - C_i^n}{\Delta t} = & \left(\frac{1}{L_0^2 [s^*(C_i^n)]^2} \right) \left\{ \left(\frac{[D_{AA}^*(C_{i+1}^n)] - [D_{AA}^*(C_{i-1}^n)]}{2\Delta z} - [D_{AA}^*(C_i^n)] \frac{[s^*(C_{i+1}^n)] - [s^*(C_{i-1}^n)]}{2[s^*(C_i^n)]\Delta z} \right) \right. \\ & \left. \left(\frac{\mu\delta_z}{2} (C_i^{n+1} + C_i^n) \right) + [D_{AA}^*(C_i^n)] \left(\frac{\delta_z^2}{2} (C_i^{n+1} + C_i^n) \right) \right\} \\ + & \left(\frac{\rho_B^0 - \rho_B^{eq}}{\rho_A^0 - \rho_A^{eq}} \right) \left(\frac{1}{L_0^2 [s^*(G_i^n)]^2} \right) \left\{ \left(\frac{[D_{AB}^*(G_{i+1}^n)] - [D_{AB\beta}^*(G_{i-1}^n)]}{2\Delta z} - [D_{AB}^*(G_i^n)] \frac{[s^*(G_{i+1}^n)] - [s^*(G_{i-1}^n)]}{2[s^*(G_i^n)]\Delta z} \right) \right. \\ & \left. \left(\mu\delta_z (G_i^n) \right) + [D_{AB}^*(G_i^n)] \left(\delta_z^2 (G_i^n) \right) \right\} \end{aligned} \quad (AP4.19)$$

A equação (AP4.19) pode ser escrita como

$$\begin{aligned} & (\alpha_i C_{i-1}^{n+1} + \beta_i C_i^{n+1} + \gamma_i C_{i+1}^{n+1}) = \\ & (-\alpha_i C_{i-1}^n + (2 - \beta_i) C_i^n - \gamma_i C_{i+1}^n) + (\kappa_i G_{i-1}^n + \theta_i G_i^n + \lambda_i G_{i+1}^n) \end{aligned} \quad (\text{AP4.20})$$

com

$$\begin{aligned} \alpha_i = & \frac{\lambda}{4} \left(\frac{1}{L_0^2 [s^*(C_i^n)]^2} \right) \left(\frac{[D_{AA}^*(C_{i+1}^n)] - [D_{AA}^*(C_{i-1}^n)]}{2} - [D_{AA\beta}^* C_i^n] \frac{[s^*(C_{i+1}^n)] - [s^*(C_{i-1}^n)]}{2[s^*(C_i^n)]} \right) \\ & - \frac{\lambda}{2} \left(\frac{1}{L_0^2 [s^*(C_i^n)]^2} \right) [D_{AA}^*(C_i^n)] \end{aligned} \quad (\text{AP4.21})$$

$$\beta_i = 1 + \lambda \left(\frac{1}{L_0^2 [s^*(C_i^n)]^2} \right) [D_{AA}^*(C_i^n)] \quad (\text{AP4.22})$$

$$\begin{aligned} \gamma_i = & -\frac{\lambda}{4} \left(\frac{1}{L_0^2 [s^*(C_i^n)]^2} \right) \left(\frac{[D_{AA}^*(C_{i+1}^n)] - [D_{AA}^*(C_{i-1}^n)]}{2} - [D_{AA}^*(C_i^n)] \frac{[s^*(C_{i+1}^n)] - [s^*(C_{i-1}^n)]}{2[s^*(C_i^n)]} \right) \\ & - \frac{\lambda}{2} \left(\frac{1}{L_0^2 [s^*(C_i^n)]^2} \right) [D_{AA}^* C_i^n] \end{aligned} \quad (\text{AP4.23})$$

$$\begin{aligned} \kappa_i = & -\frac{\lambda}{2} \left(\frac{\rho_B^0 - \rho_B^{eq}}{\rho_A^0 - \rho_A^{eq}} \right) \left(\frac{1}{L_0^2 [s^*(G_i^n)]^2} \right) \left(\frac{[D_{AA}^*(G_{i+1}^n)] - [D_{AA}^*(G_{i-1}^n)]}{2} - \right. \\ & \left. [D_{AB}^*(G_i^n)] \frac{[s^*(G_{i+1}^n)] - [s^*(G_{i-1}^n)]}{2[s^*(G_i^n)]} \right) + \lambda \left(\frac{\rho_B^0 - \rho_B^{eq}}{\rho_A^0 - \rho_A^{eq}} \right) \left(\frac{1}{L_0^2 [s^*(G_i^n)]^2} \right) [D_{AB}^*(G_i^n)] \end{aligned} \quad (\text{AP4.24})$$

$$\theta_i = -2\lambda \left(\frac{\rho_B^0 - \rho_B^{eq}}{\rho_A^0 - \rho_A^{eq}} \right) \left(\frac{1}{L_0^2 [s^*(G_i^n)]^2} \right) [D_{AB}^*(G_i^n)] \quad (\text{AP4.25})$$

$$\lambda_i = \frac{\lambda}{2} \left(\frac{\rho_B^o - \rho_B^{eq}}{\rho_A^o - \rho_A^{eq}} \right) \left(\frac{1}{L_o^2 [s^*(G_i^n)]^2} \right) \left(\frac{[D_{AB}^*(G_{i+1}^n)] - [D_{AA}^*(G_{i-1}^n)]}{2} \right) \quad (AP4.26)$$

$$[D_{AB}^*(G_i^n)] \frac{[s^*(G_{i+1}^n)] - [s^*(G_{i-1}^n)]}{2[s^*(G_i^n)]} + \lambda \left(\frac{\rho_B^o - \rho_B^{eq}}{\rho_A^o - \rho_A^{eq}} \right) \left(\frac{1}{L_o^2 [s^*(G_i^n)]^2} \right) [D_{AB}^*(G_i^n)]$$

onde $\lambda = \frac{\Delta t}{\Delta z^2}$

Pode-se repetir o processo até que o módulo da soma dos quadrados das diferenças entre os valores das concentrações determinadas experimentalmente e os valores calculados seja mínimo. O critério baseia-se numa variação pré-estabelecida para os coeficientes de difusão primários e secundários, sendo que a modificação é realizada em apenas um coeficiente a cada iteração.

As condições iniciais são estabelecidas como

$$C_1^0 = 1 \quad \text{e} \quad G_1^0 = 1 \quad \text{para } t = 0 \quad (AP4.27)$$

As condições de contorno, considerando solução infinita e ausência de resistência externa, são:

$$C_0^n = 0 \quad \text{e} \quad G_0^n = 0 \quad \text{para } z = 0, t > 0 \quad (AP4.28)$$

$$C_{Z-1}^n = 1 \quad \text{e} \quad G_{Z-1}^n = 1 \quad \text{para } z = \infty, t > 0 \quad (AP4.29)$$

Para garantir a segunda condição de contorno, estabelece-se uma distância z em relação à superfície tal que as propriedades não sofram variações. Além disso, o esquema requer um falso contorno nessa região. Adiciona-se portanto a condição

$$\left. \frac{1}{L_o s^*} \frac{\partial C}{\partial z} \right|_{z=Z-1} = 0 \quad \text{e} \quad \left. \frac{1}{L_o s^*} \frac{\partial G}{\partial z} \right|_{z=Z-1} = 0 \quad \text{para } z = \infty, t > 0 \quad (AP4.30)$$

Usando-se a diferença central, tem-se:

$$\frac{C_Z^n - C_{Z-2}^n}{2\Delta z} = 0 \quad (AP4.31)$$

$$\frac{G_Z^n - G_{Z-2}^n}{2\Delta z} = 0 \quad (\text{AP4.32})$$

Além disso, para $z=0$ e $t=0$, utilizamos, segundo recomendação de AMES (1977):

$$C_0^0 = \frac{C_0^n + C_n^0}{2} = 0,5 \quad (\text{AP4.33})$$

$$G_0^0 = \frac{G_0^n + G_n^0}{2} = 0,5 \quad (\text{AP4.34})$$

A equação (AP4.6), provisória, em forma matricial, fica:

$$\begin{bmatrix} \beta_1 & \gamma_1 & & & & \\ \alpha_2 & \beta_2 & \gamma_2 & & & \\ & \alpha_3 & \beta_3 & & & \\ & & & \ddots & & \\ & & & & \alpha_{Z-1} & \beta_{Z-1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1^{n+1} \\ C_2^{n+1} \\ C_3^{n+1} \\ \vdots \\ C_{Z-1}^{n+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_1 \\ d_2 \\ d_3 \\ \vdots \\ d_{Z-1} \end{bmatrix} \quad (\text{AP4.35})$$

onde

$$d_i = -\alpha_i C_{i-1}^n + (2 - \beta_i) C_i^n - \gamma_i C_{i+1}^n \quad (\text{AP4.36})$$

Constrói-se uma nova matriz dividindo-se a primeira linha por β_1 , para a obtenção da diagonal unitária:

$$\begin{aligned} \beta_1' &= 1 \\ \gamma_1' &= \gamma_1 / \beta_1 \\ \alpha_1' &= \alpha_1 / \alpha_1 \end{aligned} \quad (\text{AP4.37})$$

Para que os α_i 's sejam anulados, da segunda linha em diante, aplicam-se as seguintes operações: multiplica-se a linha anterior (i-1) por $(-\alpha_i)$, e soma-se o resultado à linha em questão (i). Divide-se então a linha i por $[(-\alpha_i)(\gamma'_{i-1}) + \beta_i]$, para que o β_i' torne-se igual a 1. Assim, tem-se uma nova matriz

$$\begin{bmatrix} \beta_1' & \gamma_1' & & & & \\ \alpha_2' & \beta_2' & \gamma_2' & & & \\ & \alpha_3' & \beta_3' & \dots & & \\ & & & \dots & \dots & \\ & & & & \alpha_{Z-1}' & \beta_{Z-1}' \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1^{n+1*} \\ C_2^{n+1*} \\ C_3^{n+1*} \\ \dots \\ C_{Z-1}^{n+1*} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_1' \\ d_2' \\ d_3' \\ \dots \\ d_{Z-1}' \end{bmatrix} \quad (\text{AP4.38})$$

e o esquema passa a ser:

$$\begin{aligned} \alpha_i' &= 0 \\ \beta_i' &= 1 \\ \gamma_1' &= \gamma_1 / \beta_1 \\ d_1' &= d_1 / \beta_1 \\ \gamma_i' &= \frac{\gamma_i}{[(-\alpha_i)(\gamma_{i-1}') + \beta_i]} \\ d_i' &= \frac{d_i + d_{i-1}'(-\alpha_i)}{[(-\alpha_i)(\gamma_{i-1}') + \beta_i]} \end{aligned} \quad (\text{AP4.39})$$

Após terem sido calculados todos os d_i 's, soluciona-se o sistema de equações lineares da seguinte forma:

$$\begin{aligned} C_{Z-1}^{n+1*} &= d_{Z-1}' \\ C_{Z-2}^{n+1*} + (\gamma_{Z-2}') (C_{Z-1}^{n+1*}) &= d_{Z-2}' \\ \text{etc.} \end{aligned} \quad (\text{AP4.40})$$

que, generalizada, fica

$$\begin{aligned} C_{Z-1}^{n+1*} &= d_{Z-1}' \\ C_i^{n+1*} + (\gamma_i')(C_{i+1}^{n+1*}) &= d_i' \quad i = Z-2, Z-3, \dots, 1 \end{aligned} \quad (\text{AP4.41})$$

O esquema para a solução da equação (AP4.12), em G, de forma similar é apresentado a seguir:

$$\begin{bmatrix} \psi_1 & \tau_1 & & & \\ \phi_2 & \psi_2 & \tau_2 & & \\ & \phi_3 & \psi_3 & \dots & \\ & & \dots & \dots & \\ & & & \phi_{Z-1} & \psi_{Z-1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} G_1^{n+1} \\ G_2^{n+1} \\ G_3^{n+1} \\ \dots \\ G_{Z-1}^{n+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_1 \\ d_2 \\ d_3 \\ \dots \\ d_{Z-1} \end{bmatrix} \quad (\text{AP4.42})$$

onde

$$d_i = -\phi_i G_{i-1}^n + (2 - \psi_i) G_i^n - \tau_i G_{i+1}^n + \chi_i C_{i-1}^{n*} + \varpi_i C_i^{n*} + \phi_i C_{i+1}^{n*} \quad (\text{AP4.43})$$

Constrói-se uma nova matriz segundo as operações já descritas acima.

$$\begin{bmatrix} \psi_1' & \tau_1' & & & \\ \phi_2' & \psi_2' & \tau_2' & & \\ & \alpha_3' & \psi_3' & \dots & \\ & & \dots & \dots & \\ & & & \phi_{Z-1}' & \psi_{Z-1}' \end{bmatrix} \begin{bmatrix} G_1^{n+1} \\ G_2^{n+1} \\ G_3^{n+1} \\ \dots \\ G_{Z-1}^{n+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_1' \\ d_2' \\ d_3' \\ \dots \\ d_{Z-1}' \end{bmatrix} \quad (\text{AP4.44})$$

O esquema passa a ser:

$$\begin{aligned} \phi_i' &= 0 \\ \psi_i' &= 1 \\ \tau_1' &= \tau_1 / \psi_1 \\ d_1' &= d_1 / \psi_1 \\ \tau_i' &= \frac{\tau_i}{[(-\phi_i)(\tau_{i-1}') + \beta_i]} \\ d_i' &= \frac{d_i + d_{i-1}'(-\phi_i)}{[(-\phi_i)(\tau_{i-1}') + \beta_i]} \end{aligned} \quad (\text{AP4.45})$$

Após terem sido calculados todos os d_i' s, soluciona-se o sistema de equações lineares da seguinte forma:

$$\begin{aligned} G_{Z-1}^{n+1} &= d_{Z-1}' \\ G_{Z-2}^{n+1} + (\tau_{Z-2}') (G_{Z-1}^{n+1}) &= d_{Z-2}' \\ \text{etc.} \end{aligned} \quad (\text{AP4.46})$$

que, generalizada, fica

$$G_{Z-1}^{n+1} = d'_{Z-1}$$

$$G_i^{n+1} + (\tau_i')(G_{i+1}^{n+1}) = d'_i \quad i = Z-2, Z-3, \dots, 1 \quad (\text{AP4.47})$$

Depois de solucionar-se a equação (AP4.6), para C, e solucionar-se a equação (AP4.12) para G, retornamos à equação definitiva para C, que é a equação (AP4.20), que apresentaremos a seguir:

$$\begin{bmatrix} \beta_1 & \gamma_1 & & & & \\ \alpha_2 & \beta_2 & \gamma_2 & & & \\ & \alpha_3 & \beta_3 & \dots & & \\ & & & \dots & & \\ & & & & \alpha_{Z-1} & \beta_{Z-1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1^{n+1} \\ C_2^{n+1} \\ C_3^{n+1} \\ \dots \\ C_{Z-1}^{n+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_1 \\ d_2 \\ d_3 \\ \dots \\ d_{Z-1} \end{bmatrix} \quad (\text{AP4.48})$$

$$\text{onde } d_i = -\alpha_i C_{i-1}^n + (2 - \beta_i) C_i^n - \gamma_i C_{i+1}^n + \kappa_i G_{i-1}^n + \theta_i G_i^n + \lambda G_{i+1}^n \quad (\text{AP4.49})$$

Constrói-se uma nova matriz como já descrito anteriormente:

$$\begin{bmatrix} \beta'_1 & \gamma'_1 & & & & \\ \alpha_2 & \beta'_2 & \gamma'_2 & & & \\ & \alpha_3 & \beta'_3 & \dots & & \\ & & & \dots & & \\ & & & & \alpha_{Z-1} & \beta'_{Z-1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1^{n+1} \\ C_2^{n+1} \\ C_3^{n+1} \\ \dots \\ C_{Z-1}^{n+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d'_1 \\ d'_2 \\ d'_3 \\ \dots \\ d'_{Z-1} \end{bmatrix} \quad (\text{AP4.50})$$

O esquema passa a ser:

$$\alpha'_i = 0$$

$$\beta'_i = 1$$

$$\gamma'_1 = \gamma_1 / \beta_1$$

$$d'_1 = d_1 / \beta_1$$

$$\gamma'_i = \frac{\gamma_i}{[(-\alpha_i)(\gamma'_{i-1}) + \beta_i]}$$

$$d'_i = \frac{d_i + d'_{i-1}(-\alpha_i)}{[(-\alpha_i)(\gamma'_{i-1}) + \beta_i]} \quad (\text{AP4.51})$$

Após terem sido calculados todos os d_i 's, soluciona-se o sistema de equações lineares da seguinte forma:

$$\begin{aligned} C_{Z-1}^{n+1} &= d'_{Z-1} \\ C_{Z-2}^{n+1} + (\gamma'_{Z-2})(C_{Z-1}^{n+1}) &= d'_{Z-2} \\ \text{etc.} \end{aligned} \tag{AP4.52}$$

que, generalizada, fica

$$\begin{aligned} C_{Z-1}^{n+1} &= d'_{Z-1} \\ C_i^{n+1} + (\gamma'_i)(C_{i+1}^{n+1}) &= d'_i \quad i = Z-2, Z-3, \dots, 1 \end{aligned} \tag{AP4.53}$$

Após a primeira iteração no tempo, a equação (AP4.12) passa a ser alimentada pela equação (AP4.20). Assim, a equação (AP4.6) serve apenas para dar início à resolução do problema.

O esquema de resolução é alternado, e sempre uma aproximação, pois uma equação depende da resolução da outra, porque são dependentes entre si, além do que o coeficiente de difusão e a função encolhimento são calculadas sempre com a concentração no instante n .

Parte 2

Discretização do problema "closure"

O Método Implícito de Direção Alternada de Peaceman e Rachford (PEACEMAN & RACHFORD, 1955), bastante apropriado para equações diferenciais parabólicas, pode também ser usado para a solução da equação de Laplace. Neste caso, cada iteração pode ser olhada com um passo no tempo, para um problema transiente. As equações (5.23), (5.28), (5.30) e (5.32) podem ser representadas de forma genérica por:

$$\frac{\partial U_x}{\partial t} = -D \left(\frac{\partial^2 U_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U_x}{\partial y^2} \right) \quad (\text{AP4.54})$$

onde U_x representa f_x , f'_x , g_x ou g'_x , e D^* representa o coeficiente de difusão da fase em questão.

O esquema implícito para a solução a ser utilizada segue a seguinte equação de diferença:

Para o primeiro passo de tempo:

$$D^* \left(\frac{U_{i,j}^{n+1*} - U_{i,j}^n}{\Delta t} \right) = \frac{U_{i-1,j}^{n+1*} - 2U_{i,j}^{n+1*} + U_{i+1,j}^{n+1*}}{\Delta x^2} + \frac{U_{i,j-1}^n - 2U_{i,j}^n + U_{i,j+1}^n}{\Delta y^2} \quad (\text{AP4.55})$$

onde i , j , e n são os índices nas direções x , y e t , respectivamente, e $*$ significa um valor intermediário, ou uma primeira aproximação, que será recalculado no próximo passo:

$$D^* \left(\frac{U_{i,j}^{n+1} - U_{i,j}^{n+1*}}{\Delta t} \right) = \frac{U_{i-1,j}^{n+1*} - 2U_{i,j}^{n+1*} + U_{i+1,j}^{n+1*}}{\Delta x^2} + \frac{U_{i,j-1}^{n+1} - 2U_{i,j}^{n+1} + U_{i,j+1}^{n+1}}{\Delta y^2} \quad (\text{AP4.56})$$

Essas equações podem ser rearranjadas de uma forma mais apropriada para calculá-las, fazendo-se

$$\Omega = \frac{(\Delta x)^2}{D \Delta t} = \frac{(\Delta y)^2}{D \Delta t} \quad (\text{AP4.57})$$

Portanto, as equações (AP4.55) e (AP4.56) se transformam, respectivamente, em:

$$U_{i-1,j}^{n+1*} - (2 + \Omega)U_{i,j}^{n+1*} + U_{i+1,j}^{n+1*} = -U_{i,j-1}^n + (2 - \Omega)U_{i,j}^n - U_{i,j+1}^n \quad (\text{AP4.58})$$

$$U_{i,j-1}^{n+1} - (2 + \Omega)U_{i,j}^{n+1} - U_{i,j+1}^{n+1} = -U_{i-1,j}^{n+1*} + (2 - \Omega)U_{i,j}^{n+1*} - U_{i+1,j}^{n+1*} \quad (\text{AP4.59})$$

Assim, Ω passa a ser um parâmetro de iteração, já que Δt é irreal em termos de processo, e necessitam-se realizar iterações até que os U s fiquem constantes com as iterações em t .

Os autores PEACEMAN & RACHFORD (1955) investigaram a convergência produzida por esta iteração, com o objetivo de determinar valores ótimos para o parâmetro Ω . Eles utilizaram

$$\Omega = 4 \operatorname{sen}^2 \frac{(2p+1)\pi}{4N} \quad (\text{AP4.60})$$

para cada valor de $p: 0, 1, 2, \dots, N-1$. Após algumas iterações, todos os componentes de erro deveriam se reduzir a zero. Aqui, $N = \frac{1}{\Delta x} = \frac{1}{\Delta y}$, sendo que $2N$ iterações garantiriam a convergência.

Porém, para um sistema complexo como o problema f_x , onde existem interfaces segmentando a célula, e onde Ω varia em função do coeficiente difusional, tal procedimento não produz convergência, além do que o número de iterações necessário é maior que para um problema trivial. Trataremos mais adiante sobre a seleção do fator Ω .

Além disso, podem-se considerar como valores iniciais $U(0)=0$. Devido às condições de contorno, os valores no interior da célula começarão a crescer.

A equação (AP4.54), em forma matricial, é dada segundo:

$$\begin{bmatrix} -(2 + \Omega_n) & 1 & & & & \\ 1 & -(2 + \Omega_n) & 1 & & & \\ & 1 & -(2 + \Omega_n) & \dots & & \\ & & \dots & \dots & \dots & \\ & & & 1 & -(2 + \Omega_n) & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} U_{1,j}^{n+1*} \\ U_{2,j}^{n+1*} \\ U_{3,j}^{n+1*} \\ \dots \\ U_{N,j}^{n+1*} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_1 \\ d_2 \\ d_3 \\ \dots \\ d_N \end{bmatrix} \quad (\text{AP4.61})$$

ou, de uma forma genérica:

$$\begin{bmatrix} b_1 & c_1 & & & & \\ a_2 & b_2 & c_2 & & & \\ & a_3 & b_3 & \dots & & \\ & & \dots & \dots & & \\ & & & a_{N-1} & b_{N-1} & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} U_{1,j}^{n+1*} \\ U_{2,j}^{n+1*} \\ U_{3,j}^{n+1*} \\ \dots \\ U_{N-1,j}^{n+1*} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_1 \\ d_2 \\ d_3 \\ \dots \\ d_{N-1} \end{bmatrix} \quad (\text{AP4.62})$$

onde

$$a_1=0, \quad a_i=1, \quad i=2,3,\dots,N-1 \quad (\text{AP4.63})$$

$$b_i = -(2 + \Omega_n), \quad i=1,2,\dots,N-1 \quad (\text{AP4.64})$$

$$c_i=1, \quad i=1,2,\dots,N-1 \quad (\text{AP4.65})$$

$$d_i = -U_{i,j-1}^n + (2 - \Omega_n)U_{i,j}^n - U_{i,j+1}^n, \quad i=1,2,\dots,N-1 \text{ e } j=1,2,\dots,N-1 \quad (\text{AP4.66})$$

N é um falso contorno, ou seja, como o método é implícito, um nó anterior e um nó posterior entram no cálculo. O índice n representa a iteração.

Dividindo-se a primeira linha por b_1 , obtém-se:

$$b_1' = 1, \quad c_1' = (-(2 + \Omega))^{-1} \quad \text{e} \quad d_1' = \frac{d_1}{b_1} \quad (\text{AP4.67})$$

Agora, subtraindo a primeira linha da segunda, e dividindo tudo por $(b_2 - c_1')$, recalculam-se os coeficientes como:

$$a_2' = 0, \quad b_2' = 1, \quad c_2' = \frac{c_2}{b_2 - c_1'} \quad \text{e} \quad d_2' = \frac{d_2 - d_1'}{b_2 - c_1'} \quad (\text{AP4.68})$$

Repete-se o procedimento para a próxima linha, subtraindo-se da mesma a anterior, dividindo-se tudo por $(b_3 - c_2')$, e assim por diante, o que resulta no esquema:

$$\begin{aligned}
 b_i &= -(2 + \Omega), & b_i' &= 1 \\
 a_i' &= 0 \\
 c_i &= 1, & c_i' &= \frac{c_i}{b_i}, & c_{i+1}' &= \frac{c_{i+1}}{b_{i+1} - c_i} \\
 d_i' &= \frac{d_i}{b_i}, & d_{i+1}' &= \frac{d_{i+1} - d_i'}{b_{i+1} - c_i}
 \end{aligned}
 \tag{AP4.69}$$

Após todos os d_i' s serem calculados, soluciona-se um sistema de equações lineares para cada j , determinando-se as incógnitas da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
 U_{N-1,j}^{n+1*} &= d_{N-1}' \\
 U_{N-2,j}^{n+1*} + c_{N-2}' (U_{N-1,j}^{n+1*}) &= d_{N-2}' \quad j = 1, 2, \dots, N-1
 \end{aligned}
 \tag{AP4.70}$$

Generalizando:

$$\begin{aligned}
 U_{N-1,j}^{n+1*} &= d_{N-1}' \\
 U_{i,j}^{n+1*} &= d_i' - c_i' (U_{i+1,j}^{n+1*}) \quad i = 1, 2, \dots, N-1 \quad \text{e} \quad j = N-2, N-3, \dots, 1
 \end{aligned}
 \tag{AP4.71}$$

A solução do primeiro sistema é intermediária, representada pelos valores com *. Estes serão substituídos então na equação (AP4.59), para gerar a solução definitiva. O esquema é o mesmo, apenas com a substituição de i por j , e com d_j como se segue:

$$d_j = -U_{i-1,j}^{n+1*} + (2 - \Omega)U_{i,j}^{n+1*} - U_{i+1,j}^{n+1*}, \quad i = 1, 2, \dots, N-1 \quad \text{e} \quad j = 1, 2, \dots, N-1.
 \tag{AP4.72}$$

Portanto,

$$\begin{aligned}
 U_{i,N-1}^{n+1*} &= d_{N-1}' \\
 U_{i,j}^{n+1*} &= d_j' - c_j' (U_{i,j+1}^{n+1*}) \quad i = 1, 2, \dots, N-1 \quad \text{e} \quad j = N-2, N-3, \dots, 1
 \end{aligned}
 \tag{AP4.73}$$

A discretização das equações que representam as condições de contorno são apresentadas a seguir, considerando-se o problema f_x (para a espécie A). A membrana tonoplasto encontra-se entre os nós NVC-1 e NVC, enquanto que o plasmalema encontra-se entre NEC-1 e NEC.

$$U_{\text{NCV},j} - U_{\text{NCV},j-1} = \frac{D_{AA_v}^*}{k_{\tau}^A} \left(\frac{U_{\text{NCV},j} - U_{\text{NCV},j-2}}{2\Delta x} + 1 \right) \quad (\text{AP4.74})$$

$$U_{\text{NCV},j} - U_{\text{NCV},j-1} = \frac{D_{AA_z}^*}{k_{\tau}^A} \left(\frac{U_{\text{NCV},j+1} - U_{\text{NCV},j-1}}{2\Delta x} + 1 \right) \quad (\text{AP4.75})$$

$$U_{\text{NEC},j} - U_{\text{NEC},j-1} = \frac{D_{AA_x}^*}{k_{\pi}^A} \left(\frac{U_{\text{NEC},j} - U_{\text{NEC},j-2}}{2\Delta x} + 1 \right) \quad (\text{AP4.76})$$

$$U_{\text{NEC},j} - U_{\text{NEC},j-1} = \frac{D_{AA_x}^*}{k_{\tau}^A} \left(\frac{U_{\text{NEC},j+1} - U_{\text{NEC},j-1}}{2\Delta x} + 1 \right) \quad (\text{AP4.77})$$

$$U_{i,\text{NCV}} - U_{i,\text{NCV}-1} = \frac{D_{AA_v}^*}{k_{\tau}^A} \left(\frac{U_{i,\text{NCV}} - U_{i,\text{NCV}-2}}{2\Delta x} \right) \quad (\text{AP4.78})$$

$$U_{i,\text{NCV}} - U_{i,\text{NCV}-1} = \frac{D_{AA_z}^*}{k_{\tau}^A} \left(\frac{U_{i,\text{NCV}+1} - U_{i,\text{NCV}-1}}{2\Delta x} \right) \quad (\text{AP4.79})$$

$$U_{i,\text{NEC}} - U_{i,\text{NEC}-1} = \frac{D_{AA_x}^*}{k_{\pi}^A} \left(\frac{U_{i,\text{NEC}} - U_{i,\text{NEC}-2}}{2\Delta x} \right) \quad (\text{AP4.80})$$

$$U_{i,\text{NEC}} - U_{i,\text{NEC}-1} = \frac{D_{AA_x}^*}{k_{\tau}^A} \left(\frac{U_{i,\text{NEC}+1} - U_{i,\text{NEC}-1}}{2\Delta x} \right) \quad (\text{AP4.81})$$

Os problemas g'_x , g_x e f'_x terão respectivamente:

$$D_{AB_x}^* \left(\frac{U_{\text{NEC},j+1} - U_{\text{NEC},j-1}}{2\Delta x} + 1 \right) = 0 \quad (\text{AP4.82})$$

$$D_{AB_x}^* \left(\frac{U_{i,\text{NEC}+1} - U_{i,\text{NEC}-1}}{2\Delta x} \right) = 0 \quad (\text{AP4.83})$$

$$D_{BB_x}^* \left(\frac{U_{NEC+1,j} - U_{NEC-1,j}}{2\Delta x} + 1 \right) = 0 \quad (AP4.84)$$

$$D_{BB_x}^* \left(\frac{U_{i,NEC+1} - U_{i,NEC-1}}{2\Delta x} \right) = 0 \quad (AP4.85)$$

$$D_{BA_x}^* \left(\frac{U_{NEC+1,j} - U_{NEC-1,j}}{2\Delta x} + 1 \right) = 0 \quad (AP4.86)$$

$$D_{BA_x}^* \left(\frac{U_{i,NEC+1} - U_{i,NEC-1}}{2\Delta x} \right) = 0 \quad (AP4.87)$$

Os métodos implícitos requerem, além das condições de borda, falsos contornos. A solução do problema closure, portanto, não é trivial, tendo em vista que, no interior da célula, entre as diferentes fases, aparecem condições que modificam a evolução do perfil. Os falsos contornos dentro da célula são calculados a partir das condições de contorno, desde a primeira iteração, utilizando os hipotéticos “dados iniciais”. Isso produz uma modificação na evolução do perfil da função, resultado dos coeficientes de transporte característicos das fases.

O método numérico utilizado, por princípio, aproxima uma solução transiente para uma permanente. Portanto, se o tempo gasto para convergir ultrapassar certos limites, a solução ficará distorcida, pois se distanciará da solução permanente.

A relação $[\Delta x^2 / (D \Delta t)]$, ou Ω , deve ficar dentro de uma faixa que possibilite convergência e a obtenção da solução correta dentro dos requisitos impostos sobre o problema. O valor utilizado para Ω , nos problemas f_x , foi 2,1 multiplicado pelo menor D . Portanto, Ω para a fase com menor D foi 2,1, e para as demais fases foi sempre menor que 2,1. Em função da fixação do valor Ω em torno de 2,1, como fator de convergência, considerou-se razoável fixar o número de iterações para tornar comparáveis as soluções do “closure” nas diferentes concentrações.

Dentro de tal contexto, como referência, tomou-se a célula nas condições iniciais (ainda não submetida à desidratação osmótica), e solucionou-se o “closure” com o valor de permeabilidade das membranas reportado na literatura ($1,44 \cdot 10^{-5}$ m/s, segundo ROTSTEIN & CORNISH, 1978), e com o valor do coeficiente de difusão no citoplasma, tomado de dados

recompilados por BRUIN & LUYBEN (1980), para polissacarídeos, amidos e proteínas, espécies caracteristicamente presentes no citoplasma. O comportamento dos coeficientes desses componentes é semelhante, apresentando um valor aproximado de $9 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ para o teor de água no citoplasma da batata ao natural. Esse valor, correspondente a D_{AA_x} na equação (5.59), foi

convertido para $\mathcal{D}_{AA_x}^*$ nesta mesma equação, segundo procedimento descrito no APÊNDICE 5.

Nestas condições, procedeu-se ao ajuste, e a solução consumiu 2,5 segundos para convergir, o equivalente a 800 iterações, apresentando tortuosidades negativas.

Já nos problemas f'_x , g_x e g'_x , mais triviais que o anterior, utilizou-se um parâmetro de interação $\Omega=4$, e obteve-se convergência com um número de passos inferior a N.

O critério estabelecido para a convergência foi que nenhum nó deveria apresentar discrepância superior a $1 \cdot 10^{-5}$ entre duas iterações.

APÊNDICE 5

Correlações entre densidades e frações mássicas

Para calcular as equações (3.38)-(3.42), necessitam-se de expressões que correlacionem a densidade da fase com a fração de massa da espécie. Com isso, calcula-se a concentração da espécie na fase, e deriva-se essa concentração com respeito a sua fração mássica.

No caso do vacúolo, supôs-se, por aproximação, que o mesmo compreende uma solução de glucose. A determinação das concentrações intrínsecas de água e sólidos no vacúolo foi determinada segundo equação de predição de a_w para glucose (CHIRIFE *et al.*, 1980), baseando-se na atividade de água da solução osmótica, sob a hipótese do equilíbrio:

$$a_w = x_A \cdot \exp[-2,25 \cdot (1 - x_A)^2] \quad (\text{AP5.1})$$

onde x_A é a fração molar da água na solução aquosa de glucose.

A densidade vacuolar (ρ_v) foi tomada segundo a equação (5.10):

$$\rho_v = 987,1 \left[1 + 0,531 (1 - (\omega_{A_v})) \exp(-0,3324 (\omega_{A_v})) \right] \quad (\text{AP5.2})$$

dada em kg/m^3 .

A concentração volumétrica de água na solução é dada por

$$\rho_{A_v} = (\omega_{A_v}) \rho_v \quad (\text{AP5.3})$$

Substitui-se a equação (AP5.2) na (AP5.3):

$$\rho_{A_v} = 987,1 \omega_{A_v} (1 + 0,531 (1 - (\omega_{A_v})) \exp(-0,3324 (\omega_{A_v}))) \quad (\text{AP5.4})$$

No caso do citoplasma, os principais componentes são amido e proteína, que não deixam a fase. Baseamo-nos nas curvas de sorção de amido (equação 2.17) e de proteína (2.18) para determinar a água retida pelas duas espécies em questão. A fração de massa de água retida na fase (ω_{A_z}) foi calculada segundo:

$$\omega_{A_x} = \frac{\chi_{am} + \chi_{pr}}{\chi_{am} + \chi_{pr} + w_{am}^0 + w_{pr}^0} \quad (AP5.5)$$

onde (χ_{am}) é a quantidade de água retida pelo amido, sobre a massa seca inicial de batata, (χ_{pr}) é a quantidade de água retida pela proteína, na mesma base, w_{am}^0 é o teor de amido da batata inicial, em base seca, w_{pr}^0 é o teor de proteína inicial, em base seca.

A fração de massa de amido (ω_{am_x}) no citoplasma foi calculada segundo:

$$\omega_{am_x} = \frac{w_{am}^0}{\chi_{am} + \chi_{pr} + w_{am}^0 + w_{pr}^0} \quad (AP5.6)$$

A fração de massa de proteína no citoplasma (ω_{pr_x}) foi calculada segundo:

$$\omega_{pr_x} = \frac{w_{pr}^0}{\chi_{am} + \chi_{pr} + w_{am}^0 + w_{pr}^0} \quad (AP5.7)$$

A densidade da fase será, portanto:

$$\rho_x = \frac{1}{\frac{\omega_{am_x}}{\rho_{am}^s} + \frac{\omega_{pr_x}}{\rho_{prot}^s} + \frac{\omega_{A_x}}{\rho_w}} \quad (AP5.8)$$

onde ρ_{am}^s , ρ_{prot}^s e ρ_w são as densidades das substâncias puras amido, proteína e água respectivamente.

Calculando-se a densidade da fase para diversas concentrações, pôde-se ajustar a mesma em função da fração mássica de água, segundo a expressão:

$$\rho_x = 853,9569 (\omega_{A_x})^2 - 1094,1182 (\omega_{A_x}) + 1497,8639 \quad (AP5.9)$$

$RMQR = 0,02\%$

dada em kg/m^3 .

Portanto, a concentração volumétrica de água no citoplasma será dada por:

$$\rho_{A_x} = (\omega_{A_x}) \rho_x \quad (AP5.10)$$

isto é:

$$\rho_{A_x} = 853,9569 (\omega_{A_x})^3 - 1094,1182 (\omega_{A_x})^2 + 1497,8639 (\omega_{A_x}) \quad (\text{AP5.11})$$

Por fim, tem-se a fase que compreende espaço livre e parede celular. Nesta fase, se a parede celular for considerada, deve-se incluir a água retida pela mesma segundo a curva de sorção para celulose (equação 2.19). Evidentemente o percentual é bastante insignificante, sendo útil apenas quando a célula está em suas condições iniciais ou enquanto a plasmólise é ainda muito reduzida.

O volume ocupado pela celulose (V_{cel}), com base na massa total da célula (M_T), seria dado segundo:

$$\frac{V_{cel}}{M_T} = \frac{w_{cel}^0 m^s}{\left[\left(\frac{\Delta M}{M_0} \right) + 1 \right] \rho_{cel}} \quad (\text{AP5.12})$$

onde w_{cel}^0 é o teor de celulose da batata inicial, em base seca, m^s representa a massa de sólidos totais iniciais da batata, $\left[\left(\frac{\Delta M}{M_0} \right) + 1 \right]$ representa a razão entre a massa total e a massa inicial da batata, em base úmida, e ρ_{cel} é a densidade da celulose pura.

O volume de água retido pela celulose (V_A^{cel}) pode ser dado segundo:

$$\frac{V_A^{cel}}{M_T} = \frac{\chi_{cel}}{\left[\left(\frac{\Delta M}{M_0} \right) + 1 \right] \rho_w} \quad (\text{AP5.13})$$

onde χ_{cel} é a quantidade de água retida pela celulose, sobre a massa seca inicial de batata.

A seguir, para determinar-se o volume ocupado pela sacarose e pela água retida pela sacarose ($V_B + V_A^B$), considerou-se o volume ocupado pelo espaço livre, medido através de imagens (equação 2.41), e deduziu-se o volume ocupado pela celulose e sua água retida, o que resultou no volume ocupado pela solução aquosa de sacarose, isto é:

$$\frac{V_B + V_A^B}{M_T} = \frac{\varepsilon_{el}}{\rho_{bat}} - \frac{V_{cel}}{M_T} - \frac{V_A^{cel}}{M_T} \quad (\text{AP5.14})$$

onde ε_{el} é a porosidade da fase, e ρ_{bat} a densidade da batata.

A massa de sacarose (m_B) com base na massa total de batata, assim como a massa de água retida pela sacarose (m_A^B), são calculadas segundo:

$$\frac{m_B}{M_T} = \left(\frac{SO}{100} \right) \frac{V_B + V_A^B}{M_T} \cdot \rho_{sac}^s \quad (\text{AP5.15})$$

$$\frac{m_A^B}{M_T} = \left(1 - \frac{SO}{100} \right) \frac{V_B + V_A^B}{M_T} \cdot \rho_{sac}^s \quad (\text{AP5.16})$$

onde m_A^B , m_B e ρ_B representam a massa de água na solução que preenche o espaço livre, a massa de sacarose na mesma solução, e a densidade da sacarose pura, respectivamente. $(SO/100)$ é a concentração de sacarose na correspondente atividade de água da solução osmótica, considerando o equilíbrio da batata com a solução. A solução no espaço livre foi considerada idêntica à solução osmótica.

A massa de celulose com base na massa total de batata, assim como a massa de água retida pela mesma, são calculadas segundo

$$\frac{m_{cel}}{M_T} = \frac{w_{cel}^0 (ST^0 / 100)}{\left(\frac{\Delta M}{M_0} + 1 \right)} \quad (\text{AP5.17})$$

$$\frac{m_A^{cel}}{M_T} = \frac{x_{cel} (ST^0 / 100)}{\left(\frac{\Delta M}{M_0} + 1 \right)} \quad (\text{AP5.18})$$

onde ST^0 representa a porcentagem de sólidos totais sobre a massa total de batata, nas condições iniciais.

Com as equações acima, calculam-se as frações mássicas dos componentes na fase:

$$\omega_{A_k} = \frac{\frac{m_A^B}{M_T} + \frac{m_A^{cel}}{M_T}}{\frac{m_B}{M_T} + \frac{m_A^B}{M_T} + \frac{m_A^{cel}}{M_T} + \frac{m_{cel}}{M_T}} \quad (\text{AP5.19})$$

$$\omega_{B_k} = \frac{\frac{m_B}{M_T}}{\frac{m_B}{M_T} + \frac{m_A^B}{M_T} + \frac{m_A^{cel}}{M_T} + \frac{m_{cel}}{M_T}} \quad (\text{AP5.20})$$

$$\omega_{cel_k} = \frac{\frac{m_{cel}}{M_T}}{\frac{m_B}{M_T} + \frac{m_A^B}{M_T} + \frac{m_A^{cel}}{M_T} + \frac{m_{cel}}{M_T}} \quad (\text{AP5.21})$$

A densidade da fase (ρ_k) é calculada segundo:

$$\rho_k = \frac{1}{\frac{\omega_{A_k}}{\rho_A} + \frac{\omega_{B_k}}{\rho_B} + \frac{\omega_{cel_k}}{\rho_{cel}}} \quad (\text{AP5.22})$$

Neste caso correlacionou-se ρ_k segundo a expressão:

$$\rho_k = 232,0178 (\omega_{A_k})^2 - 772,4739 (\omega_{A_k}) + 1541,2967 \quad (\text{AP5.23})$$

$RMQR = 0,10\%$

em kg/m^3 , devendo-se destacar que devido à inclusão da celulose, os valores (ω_{A_k}) já não se acomodam a uma expressão do tipo da equação (5.16).

Portanto, a concentração de água no espaço livre-parede celular será dada por:

$$\rho_{A_k} = (\omega_{A_k}) \rho_k \quad (\text{AP5.24})$$

isto é:

$$\rho_{A_k} = 232,0178 (\omega_{A_k})^3 - 772,4739 (\omega_{A_k})^2 + 1541,2967 (\omega_{A_k}) \quad (\text{AP5.25})$$

Para a expressão de sacarose, basta fazer

$$\omega_{A_k} = 1 - \omega_{B_k} - \omega_{cel}$$

(AP5.26)

e substituir ω_{A_k} na equação (AP5.25).

Ao derivar $(\partial \rho_{B_k} / \partial \omega_{A_k})_{\omega_{cel}}$ é constante.

APÊNDICE 6

Considerações sobre a transferência de massa nas camadas mais superficiais de células, em tempos curtos

Foram realizados ensaios de caráter qualitativo, com fatias de 1, 2 e 3 mm, imersas em solução de sacarose a 50%, por 3, 6, 9, 12 e 15 minutos. O objetivo foi observar a ocorrência do fenômeno de desidratação osmótica em tempos curtos sobre as camadas mais superficiais de células. As fatias em questão, após o processo, tiveram o teor de umidade e o teor de açúcares analisados.

Uma fatia de 1 mm praticamente atingiu o teor de água de equilíbrio em 15 minutos, porém o ganho de açúcar não foi correspondente ao esperado no equilíbrio. Já as fatias de 2 e 3 mm apresentaram alterações na umidade e nos açúcares muito menores que as ocorridas nas fatias de 1 mm. Os resultados estão apresentados na **TABELA 3.1**.

TABELA 3.1: Teor de água e de sacarose em fatias de diferentes espessuras, tomados em tempos curtos (até 15 minutos)

ESPESSURA :	1 mm		2 mm		3 mm	
	UMIDADE (p/p) (%)	SACAROSE (p/p) (%)	UMIDADE (p/p) (%)	SACAROSE (p/p) (%)	UMIDADE (p/p) (%)	SACAROSE (p/p) (%)
0	82,8	-	81,6	-	83,0	-
3	78,0	3,2	-	-	-	-
6	70,0	7,5	-	3,0	80,1	2,0
9	65,1	-	-	3,5	79,0	-
12	57,5	11,3	70,84	4,2	77,2	2,8
15	43,0	21,2	66,7	6,3	75,57	3,7

A fatia de 1 mm é composta de 5 a 6 camadas de células. Logo, a conclusão imediata é que as duas ou três primeiras camadas de células sofrem um “esvaziamento” rápido de água, provavelmente devido à perda da pressão de turgor, que por sua vez está associada à elasticidade da parede celular. Com o intuito de somar essa informação aos resultados obtidos para fatias de espessura inicial de 2 e 3 mm, faz-se a suposição de que a concentração no centro da fatia mais delgada (1 mm) não chega a variar significativamente. Baseando-se nessa hipótese, se a concentração de água e de açúcar for distribuída pelas três primeiras camadas de células das fatias de 2 e 3 mm, evidentemente computando-se o encolhimento relativo às mesmas, as camadas internas terão que apresentar a concentração da batata *in natura*. Ainda que essa aproximação seja um tanto grosseira, ela é um forte indicativo de que o fenômeno não se aprofunda.

Segundo pesquisas que estão sendo desenvolvidas pelo Professor Le MAGUER (1995), se o tecido vegetal for levado à plasmólise incipiente, isto é, deixando-se o mesmo imerso em soluções com concentração mássica por volta de 10 a 12% até equilibrar, e a seguir for desidratado osmoticamente em soluções mais concentradas, a ocorrência dessa rápida desidratação nas primeiras camadas de células desaparece, e o fenômeno será controlado unicamente pela difusão. Caso contrário, se os perfis de concentração fossem tomados em função do tempo, observar-se-ia sempre uma variação mais acentuada de concentração, como uma “frente” avançando no tempo, acompanhando as células plasmolisadas.

A precisão destes ensaios não foi suficiente para detectar tal fenômeno. Além disso, realizou-se um ensaio após levar-se à plasmólise incipiente uma fatia de batata de 200 mm imersa em solução a 12% por 16 dias na geladeira. Os perfis de frações de massa de água e sacarose não se mostraram muito diferentes daqueles determinados sem a plasmólise incipiente. Como as condições iniciais eram diversas, compararam-se os teores de água com base no teor inicial da mesma, e a sacarose com base em seu teor inicial somado à unidade, de forma que foram apresentados em termos de fração.

A FIGURA 3.2 compara os perfis dos teores normalizados de água e sacarose para um ensaio realizado em solução aquosa de sacarose a 50%, 27°C, por seis horas.

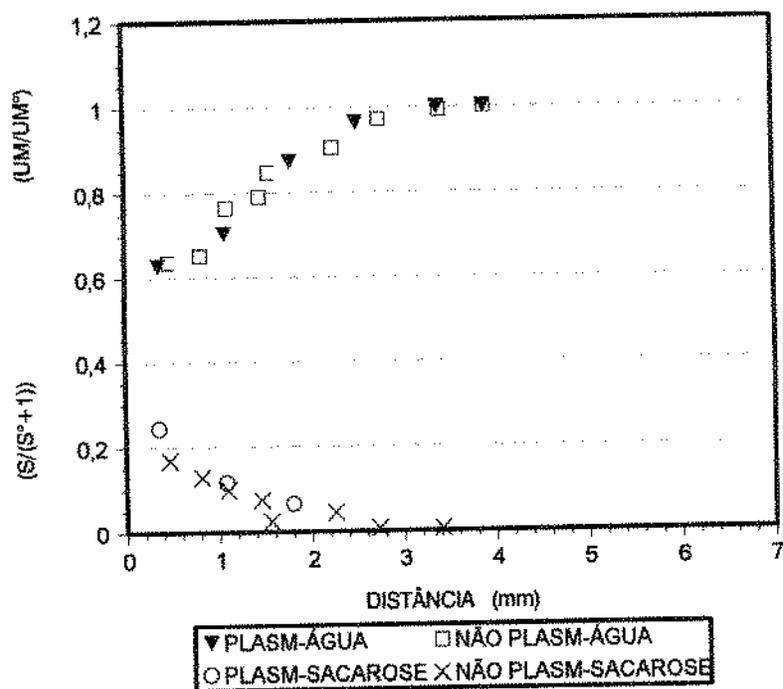


FIGURA 3.2: Perfis normalizados de água e sacarose desenvolvidos em batata imersa em solução de sacarose a 50%, 27°C, por seis horas. Comparação entre batata levada à plasmólise incipiente, e batata fresca.

APÊNDICE 7

Resultados experimentais: perfis de água e sacarose

CONCENTRAÇÕES DE EQUILÍBRIO:

UMIDADE (%)	SACAROSE (%)
51,82	47,25

TABELA AP7.1

3 HORAS					
DISTÂNCIA MÉDIA (mm)	UMIDADE (%)	AC. RED. (%)	AC. TOTAIS (%)	SACAROSE (%)	DENSIDADE (g/cm ³)
0,51	52,57	0,10	14,41	13,60	1,17770
1,63	70,42	0,08	2,24	2,05	1,14653
2,63	79,14	0,06	0,17	0,11	-
3,63	80,53	0,05	0,15	0,10	-
BATATA UTILIZADA:					
AMIDO (%)	UMIDADE (%)	AÇ. RED. (%)	AC. TOTAIS (%)	SAC. (%)	
16,57	79,61	0,05	0,10	0,05	
FIBRAS (%)	CINZAS (%)	PROTEÍNA (%)			
0,59	0,64	2,06			

TABELA AP7.2

3 HORAS					
DISTÂNCIA MÉDIA (mm)	UMIDADE (%)	AÇ. RED. (%)	AÇ. TOTAIS (%)	SACAROSE (%)	DENSIDAD (g/cm ³)
0,92	68,27	0,05	5,83	5,49	1,1186
2,46	81,36	-	-	-	1,0939
3,52	83,13	-	-	-	1,0789
4,41	82,70	-	-	-	1,0739
BATATA UTILIZADA:					
AMIDO (%)	UMIDADE (%)	AÇ. RED. (%)	AÇ. TOTAIS (%)	SACAROSE (%)	DENSIDADE (g/cm ³)
12,70	83,83	0,05	0,24	0,23	1,06128

TABELA AP7.3

3 HORAS					
DISTANCIA MÉDIA (mm)	UMIDADE (%)	AÇ. RED. (%)	AÇ. TOTAIS (%)	SACAROSE (%)	DENSID. (%)
0,55	60,43	0,17	11,04	10,33	1,1646
1,73	77,52	0,12	1,09	0,92	1,1027
2,83	82,60	0,09	-	-	1,0901
3,77	83,16	0,11	0,82	0,68	1,0928
4,69	83,27	-	-	-	1,1021
BATATA UTILIZADA:					
AMIDO (%)	UMIDADE (%)	AÇ. RED. (%)	AÇ. TOTAIS (%)	SACAROSE (%)	DENSIDADE (g/cm ³)
14,27	81,68	0,05	0,10	0,05	1,0662

TABELA AP7.4

6 HORAS					
DISTÂNCIA MÉDIA (mm)	UMIDADE (%)	AÇ. RED. (%)	AÇ. TOTAIS (%)	SACAROSE (%)	DENSIDADE (g/cm ³)
1,46	65,12	0,05	8,03	7,58	1,1867
2,76	80,20	0,03	0,17	0,13	1,1308
3,76	83,03	0,03	0,12	0,08	1,1044
4,76	83,61	0,04	-	-	-
BATATA UTILIZADA					
AMIDO (%)	UMIDADE (%)	AÇ. RED. (%)	AÇ. TOTAIS (%)	SACAROSE (%)	
13,77	82,39	0,03	0,07	0,04	

TABELA AP7.5

6 HORAS					
DISTÂNCIA MÉDIA (mm)	UMIDADE (%)	AC. RED. (%)	AC. TOTAIS (%)	SACAROSE (%)	DENSIDADE (%)
0,82	53,78	0,23	13,86	12,95	1,1377
2,26	74,68	0,23	4,95	4,48	1,1424
3,42	81,80	0,12	0,82	0,67	1,0972
4,46	83,26	0,16	0,67	0,49	1,0832
5,45	83,81	0,11	-	-	1,0735
BATATA UTILIZADA					
AMIDO (%)	UMIDADE (%)	AÇ. RED. (%)	AÇ. TOTAIS (%)	SACAROSE (%)	DENSIDADE (g/cm ³)
14,01	82,52	0,05	0,37	0,30	1,0594

TABELA AP7.6

6 HORAS					
DISTANCIA MEDIA (mm)	UMIDADE (%)	AÇ. RED. (%)	AÇ. TOTAIS (%)	SACAROSE (%)	DENSIDADE (g/cm ³)
1,10	62,87	0,04	10,49	9,9237	1,1680
2,74	82,66	0,04	0,86	0,7752	1,1160
3,73	83,60	-	-	-	1,1036
4,65	83,48	-	-	-	1,0956
BATATA: UTILIZADA					
AMIDO (%)	UMIDADE (%)	AÇ. RED. (%)	AÇ. TOTAIS (%)	SACAROSE (%)	DENSIDADE (g/cm ³)
14,16	82,16	0,04	0,17	0,16	1,0646

TABELA AP7.7

6 HORAS					
DISTANCIA MEDIA (mm)	UMIDADE (%)	AC. RED. (%)	AC. TOTAIS (%)	SACAROSE (%)	DENSIDADE (%)
0,47	51,62	0,13	17,87	16,85	1,2042
1,56	68,72	0,09	2,74	2,52	1,1451
2,77	79,12	0,08	0,63	0,52	1,1073
3,86	82,29	0,07	-	-	1,0957
4,85	82,79	-	-	-	1,0937
BATATA: UTILIZADA					
AMIDO (%)	UMIDADE (%)	AÇ. RED. (%)	AÇ. TOTAIS (%)	SACAROSE (%)	DENSIDADE (%)
14,82	81,02	0,04	0,20	0,15	1,0725

TABELA AP7.8

12 HORAS					
DISTANCIA MEDIA (mm)	UMIDADE (%)	AC.RED. (%)	AC.TOTAIS (%)	SAC. (%)	DENSIDADE (%)
0,82	51,90	0,18	24,16	22,78	1,1968
2,28	65,60	0,20	8,21	7,61	1,1268
3,47	83,21	0,16	0,39	0,22	1,0800
4,45	85,61	0,08	0,76	0,65	1,0824
BATATA UTILIZADA:					
AMIDO (%)	UMIDADE (%)	AÇ.RED. (%)	AÇ.TOTAIS (%)	SACAROSE (%)	DENSIDADE (%)
12,24	84,51	0,10	0,30	0,19	1,0447

TABELA AP7.9

12 HORAS					
DISTANCIA MEDIA (mm)	UMIDADE (%)	AC.RED. (%)	AC.TOTAIS (%)	SAC. (%)	DENSID. (%)
0,98	53,73	-	16,98	16,13	1,1960
2,80	76,61	-	2,26	2,15	1,1338
4,05	83,22	-	2,26	2,15	1,1100
5,03	83,01	-	0,70	0,67	1,0867
6,10	83,20	-	-	-	1,1026
BATATA UTILIZADA:					
AMIDO (%)	UMIDADE (%)	AÇ.RED. (%)	AÇ.TOTAIS (%)	SAC. (%)	DENSIDADE (g/cm ³)
12,62	83,80	0	0,06	0,06	1,0622

TABELA AP7.10: Valores de entrada utilizados no esquema de resolução, dados em concentrações volumétricas adimensionais como função da distância

<u>ÁGUA</u>				<u>SACAROSE</u>		
DISTÂNCIA (mm)	3 HORAS	6 HORAS	12 HORAS	3 HORAS	6 HORAS	12 HORAS
0,4		0,295			0,572	
0,6	0,526			0,746		
0,8			0,282			0,425
1,0	0,660	0,606	0,335	0,874	0,757	0,592
1,4		0,615			0,819	
1,6	0,889	0,766		0,950	0,942	
1,8	0,954			0,980		
2,2		0,941	0,606		0,898	0,822
2,4	1,000					
2,8		1,000	0,942		0,998	0,950
3,4			0,999			0,999
4,0			1,000			

ANEXO 1

Equação de fluxo

A equação de fluxo por difusão da espécie A, num sistema binário A-B, em termos de fração mássica, é dada por (SLATTERY, 1972):

$$\bar{j}_A = -\left(\frac{c}{RT}\right) M_A M_B D_{AB} \omega_A \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial \omega_B}\right)_{T,P} \bar{V} \omega_B \quad (\text{AN1.1})$$

onde μ_A é o potencial químico da espécie A, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura, c é a densidade molar da mistura,

$$c = c_A + c_B \quad (\text{AN1.2})$$

com

$$c_A = \frac{\rho_A}{M_A} \quad (\text{AN1.3})$$

$$c_B = \frac{\rho_B}{M_B} \quad (\text{AN1.4})$$

sendo que M_A e M_B são os pesos moleculares das espécies A e B.

Define-se M como:

$$M = x_A M_A + x_B M_B = \frac{\rho}{c} \quad (\text{AN1.5})$$

As frações mássicas são dadas segundo

$$\omega_A = \frac{\rho_A}{\rho} \quad (\text{AN1.6})$$

$$\omega_B = \frac{\rho_B}{\rho} \quad (\text{AN1.7})$$

com a densidade igual a

$$\rho = \rho_A + \rho_B \quad (\text{AN1.8})$$

As frações mássicas se relacionam segundo

$$\omega_A = 1 - \omega_B \quad (\text{AN1.9})$$

Portanto, a expressão acima pode ser dada segundo:

$$\bar{j}_A = -\left(\frac{c}{RT}\right) M_A M_B D_{AB} \omega_A \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial \omega_A}\right)_{T,P} \bar{V} \omega_A \quad (\text{AN1.10})$$

A atividade relativa de uma espécie i é definida em função de seu potencial químico μ_i com respeito a um estado de referência μ_i^0 , sendo que os potenciais estão dados em base de massa:

$$a_i = \exp\left[\left(\frac{\mu_i - \mu_i^0}{RT}\right) M_i\right] \quad (\text{AN1.11})$$

Então

$$d \ln a_i = \frac{M_i}{RT} d \mu_i \quad (\text{AN1.12})$$

Além disso,

$$d \ln \omega_A = \frac{1}{\omega_A} d \omega_A \quad (\text{AN1.13})$$

Substituindo-se (AN1.12) e (AN1.13) em (AN1.10), obtém-se:

$$\bar{j}_A = -c M_A M_B D_{AB} \left(\frac{\partial \ln a_A}{\partial \ln \omega_A}\right)_{T,P} \bar{V} \omega_A \quad (\text{AN1.14})$$

A expressão acima pode ser escrita em base molar.

As frações molares são dadas:

$$x_A = \frac{c_A}{c} \quad (\text{AN1.15})$$

$$x_B = \frac{c_B}{c} \quad (\text{AN1.16})$$

Como

$$\omega_A = \frac{x_A M_A}{x_A M_A + x_B M_B} \quad (\text{AN1.17})$$

então

$$\bar{V} \omega_A = \frac{M_A M_B \bar{V} x_A}{(x_A M_A + x_B M_B)^2} = \left(\frac{c}{\rho}\right)^2 M_A M_B \bar{V} x_A \quad (\text{AN1.18})$$

Tomando-se a equação (AN1.13), e substituindo-se as equações (AN1.6), (AN1.18) e mais a equação (AN1.19) dada a seguir

$$d \ln x_A = \frac{1}{x_A} dx_A \quad (\text{ANI.19})$$

obter-se-á

$$d \ln \omega_A = \frac{\rho}{\rho_A} \left(\frac{c}{\rho} \right)^2 M_A M_B dx_A = \frac{c}{\rho} M_B d \ln x_A \quad (\text{ANI.20})$$

Assim, utilizando-se as equações (ANI.18) e (ANI.20), pode-se reescrever a equação (ANI.14) em base molar segundo:

$$\vec{j}_A = - \left(\frac{c^2}{\rho} \right) M_A M_B D_{AB} \left(\frac{\partial \ln a_A^m}{\partial \ln x_A} \right)_{T,P} \vec{V}_{x_A} \quad (\text{ANI.21})$$

Essa equação é comumente apresentada como

$$\vec{j}_A = - \left(\frac{c^2}{\rho} \right) M_A M_B \mathcal{D}_{AB} \vec{V}_{x_A} \quad (\text{ANI.22})$$

onde

$$\mathcal{D}_{AB} \equiv \left(\frac{\partial \ln a_A}{\partial \ln x_A} \right)_{T,P} D_{AB} \quad (\text{ANI.23})$$

Substituindo-se a equação (ANI.18) e (ANI.23) em ANI.22), obtém-se :

$$\vec{j}_A = - \rho \mathcal{D}_{AB} \vec{V}_{\omega_A} \quad (\text{ANI.24})$$

ANEXO 2

Relação entre fluxos difusivos em duas diferentes velocidades de referência

Toma-se a equação (3.11), escrita para a espécie A e cuja velocidade de referência é a velocidade global \bar{v}_β (BIRD *et al.*, 1975):

$$\bar{j}_{A\beta} = \rho_{A\beta} \bar{v}_{A\beta} - \rho_{A\beta} \bar{v}_\beta \quad (\text{AN2.1})$$

Substituindo-se a equação (3.12) na equação acima, e utilizando a equação (3.14), obtém-se:

$$\begin{aligned} \bar{j}_{A\beta} &= \rho_{A\beta} \bar{v}_{A\beta} - \rho_{A\beta} (\omega_{A\beta} \bar{v}_{A\beta} + \omega_{B\beta} \bar{v}_{B\beta} + \omega_{C\beta} \bar{v}_{C\beta}) = \\ &= \rho_\beta \omega_{A\beta} \omega_{B\beta} (\bar{v}_{A\beta} - \bar{v}_\beta) + \rho_\beta \omega_{A\beta} \omega_{B\beta} (-\bar{v}_{B\beta} + \bar{v}_\beta) + \rho_\beta \omega_{A\beta} \omega_{C\beta} (\bar{v}_{A\beta} - \bar{v}_{C\beta}) \end{aligned} \quad (\text{AN2.2})$$

Substituindo-se as equações (3.11) e (3.18) na equação (AN2.2), obtém-se

$$\bar{j}_{A\beta} = \omega_{B\beta} \bar{j}_{A\beta} - \omega_{A\beta} \bar{j}_{B\beta} + \omega_{C\beta} \bar{j}_{A\beta}^C \quad (\text{AN2.3})$$

ou seja,

$$\bar{j}_{A\beta}^C \omega_{C\beta} = \bar{j}_{A\beta} - \omega_{B\beta} \bar{j}_{A\beta} + \omega_{A\beta} \bar{j}_{B\beta} \quad (\text{AN2.3})$$

Com a equação (3.14), pode-se expressar a equação (AN2.3) segundo

$$\bar{j}_{A\beta}^C = \bar{j}_{A\beta} + \frac{\omega_{A\beta}}{\omega_{C\beta}} \bar{j}_{A\beta} + \frac{\omega_{A\beta}}{\omega_{C\beta}} \bar{j}_{B\beta} \quad (\text{AN2.4})$$

ANEXO 3

Teorema da média volumétrica local (SLATTERY, 1972)

Seja Ψ um escalar, um vetor espacial ou um tensor de segunda ordem associado com o fluido. Seja V = volume médio do sistema, delimitado por uma superfície fechada S . Esse volume será deslocado sobre uma curva arbitrária s , um incremento Δs (Figura AN3.1):

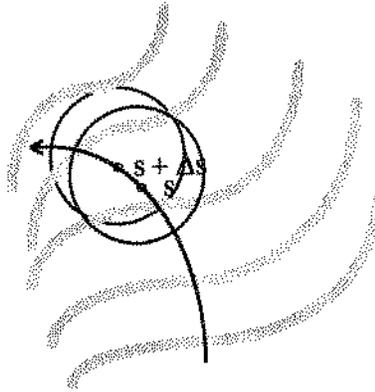


Figura AN3.1: Curva arbitrária através de um meio poroso, onde s é um parâmetro medido ao longo desta curva.

Seja $V(f)$ o volume de poros que contém o fluido ($V(f)$ muda de ponto a ponto no sistema poroso), e $S(f)$ a área das paredes dos poros (S_w), mais a área das entradas dos poros (S_e), isto é:

$$S(f) = S_w + S_e \quad (\text{AN3.1})$$

Supõe-se que o volume V , cujo centróide é s , sofre uma translação sem rotação para $s + \Delta s$. V permanece constante, sendo que $V(f)$ e $S(f)$ mudam de ponto a ponto.

O Teorema Generalizado de Transporte pode ser escrito segundo:

$$\frac{d}{dt} \int_{V(m)} \Psi \, dV = \int_{V(m)} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \, dV + \int_{S(m)} \Psi \bar{v} \cdot \bar{n} \, dS \quad (\text{AN3.2})$$

onde $S(m)$ é a superfície que contorna um volume $V(m)$, e \vec{v} é o vetor velocidade do sistema fictício de partículas.

Se o parâmetro tempo é substituído por s (**FIGURA AN3.1**) no *Teorema Generalizado de Transporte*, tem-se, para os poros contendo o fluido:

$$\frac{d}{ds} \int_{V(f)} \Psi dV = \int_{V(f)} \frac{\partial \Psi}{\partial s} dV + \int_{S(f)} \Psi \frac{d\vec{p}}{ds} \cdot \vec{n} dS \quad (\text{AN3.3})$$

onde \vec{p} é um vetor posição do campo (**FIGURA AN3.2**).

Restringir-nos-emos às quantidades Ψ que são funções explícitas apenas da posição (e tempo):

$$\frac{\partial \Psi}{\partial s} = 0 \quad (\text{AN3.4})$$

o que significa que a quantidade Ψ não varia com respeito a s , para posição e tempo fixos, isto é, dentro de um mesmo $V(f)$.

A área $S(f)$ compreende S_e e S_w . Em S_w , como o sistema artificial de partículas move-se sempre tangente às paredes do poro,

$$\left. \frac{d\vec{p}}{ds} \cdot \vec{n} \right|_{S_w} = \left| \frac{d\vec{p}}{ds} \right| |\vec{n}| \cos 90^\circ = 0 \quad (\text{AN3.5})$$

Introduz-se um vetor \vec{r}_0 localizando o ponto s sobre uma curva arbitrária, e mais um vetor \vec{r} localizando pontos sobre a superfície $S(f)$, relativamente ao ponto s (**FIGURA AN3.2**):

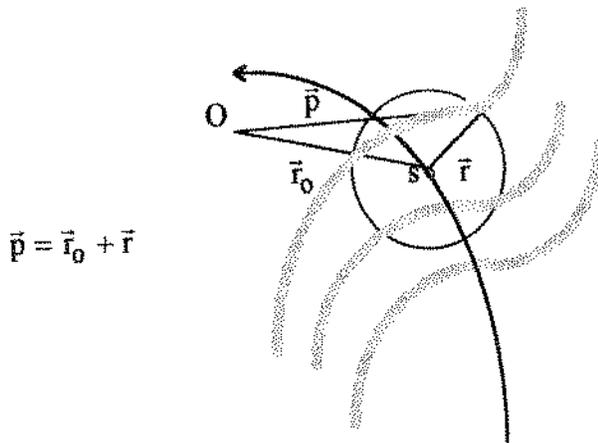


FIGURA AN3.2: O vetor \vec{r}_0 denota a posição do ponto s ao longo da curva; \vec{r} denota a posição sobre $S(f)$ com respeito ao ponto s .

Se S (a superfície fechada) for transladada sem rotação ao longo da curva arbitrária s , então:

$$\frac{d\vec{p}}{ds} = \frac{d\vec{r}_0}{ds} + \frac{d\vec{r}}{ds} = \frac{d\vec{r}_0}{ds}, \quad \text{pois } \frac{d\vec{r}}{ds} = 0 \quad (\text{AN3.6})$$

Portanto, com a substituição das equações (AN3.4), (AN3.5) e (AN3.6) em (AN3.3), obter-se-á:

$$\frac{d}{ds} \int_{V(f)} \Psi \, dV = \int_{S_e} \Psi \frac{d\vec{r}_0}{ds} \cdot \vec{n} \, dS \quad (\text{AN3.7})$$

Mas $\frac{d}{ds} = \frac{d}{d\vec{r}_0} \frac{d\vec{r}_0}{ds}$. Logo,

$$\frac{d}{ds} \int_{V(f)} \Psi \, dV = \frac{d\vec{r}_0}{ds} \frac{d}{d\vec{r}_0} \int_{V(f)} \Psi \, dV = \frac{d\vec{r}_0}{ds} \vec{\nabla} \int_{V(f)} \Psi \, dV \quad (\text{AN3.8})$$

Como $\frac{d\vec{r}_0}{ds}$ é independente da posição de S_e , então o termo sai da integral na equação (AN3.7), e se simplifica com a equação (AN3.8), resultando em:

$$\bar{\nabla} \int_{V(f)} \Psi dV = \int_{S_e} \Psi \bar{n} dS \tag{AN3.9}$$

O teorema da divergência de Gauss-Ostrogradskii diz que o fluxo escalar de um campo vetorial através de uma superfície fechada S é igual à integral da divergência de \bar{v} estendida ao volume V compreendido no interior de S:

$$\int_V \bar{\nabla} \cdot \bar{v} dV = \int_S \bar{n} \cdot \bar{v} dS \tag{AN3.10}$$

Segundo BIRD *et al.* (1975), a relação é válida para escalares:

$$\int_{V(f)} \bar{\nabla} \Psi dV = \int_{S_e + S_w} \Psi \bar{n} dS \tag{AN3.11}$$

A média da grandeza $\bar{\nabla} \Psi$ é dada por:

$$\langle \bar{\nabla} \Psi \rangle = \frac{1}{V} \int_{V(f)} \bar{\nabla} \Psi dV \tag{AN3.12}$$

Substituindo-se (AN3.11) em (AN3.12):

$$\langle \bar{\nabla} \Psi \rangle = \frac{1}{V} \int_{S_e} \Psi \bar{n} dS + \frac{1}{V} \int_{S_w} \Psi \bar{n} dS \tag{AN3.13}$$

Além disso, substituindo (AN3.10) em (AN3.13):

$$\langle \bar{\nabla} \Psi \rangle = \frac{1}{V} \bar{\nabla} \int_{V(f)} \Psi dV + \frac{1}{V} \int_{S_w} \Psi \bar{n} dS \tag{AN3.14}$$

Como $\frac{1}{V} \bar{\nabla} \int_{V(f)} \Psi dV = \bar{\nabla} \frac{1}{V} \int_{V(f)} \Psi dV = \langle \bar{\nabla} \Psi \rangle$, então

$$\langle \bar{\nabla} \Psi \rangle = \bar{\nabla} \langle \Psi \rangle + \frac{1}{V} \int_{S_w} \Psi \bar{n} dS \tag{AN3.15}$$

A equação (AN3.15) representa o teorema do volume médio de um gradiente.

Se Ψ for um vetor espacial ou um tensor de segunda ordem, a equação correspondente será:

$$\langle \vec{\nabla} \cdot \vec{\Psi} \rangle = \vec{\nabla} \cdot \langle \vec{\Psi} \rangle + \frac{1}{V} \int_{S_w} \vec{\Psi} \cdot \vec{n} dS \quad (\text{AN3.16})$$

e será referida como *teorema do volume médio de um divergente*.

Teorema de transporte

No caso de termos do tipo $\frac{\partial \Psi_\beta}{\partial t}$, onde Ψ_β refere-se a uma fase específica, a média da grandeza é:

$$\left\langle \frac{\partial \Psi_\beta}{\partial t} \right\rangle = \frac{1}{V} \int_{V_\beta} \frac{\partial \Psi_\beta}{\partial t} dV \quad (\text{AN3.17})$$

e $\frac{\partial \langle \Psi_\beta \rangle}{\partial t}$ é dado segundo:

$$\frac{\partial \langle \Psi_\beta \rangle}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{V} \int_{V_\beta} \Psi_\beta dV \right) = \frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial t} \int_{V_\beta} \Psi_\beta dV \quad (\text{AN3.18})$$

Aplicando-se o *teorema de transporte* (SLATTERY, 1972), a equação (AN3.18) ficará:

$$\frac{\partial \langle \Psi_\beta \rangle}{\partial t} = \frac{1}{V} \int_{V_\beta} \frac{\partial \Psi_\beta}{\partial t} dV + \frac{1}{V} \int_{V_\beta} \Psi_\beta \vec{\nabla} \cdot \vec{v} dV \quad (\text{AN3.19})$$

Pelo *teorema da divergência* de Gauss-Ostrogradskii, a equação (AN3.19) será dada segundo

$$\frac{\partial \langle \Psi_\beta \rangle}{\partial t} = \frac{1}{V} \int_{V_\beta} \frac{\partial \Psi_\beta}{\partial t} dV + \frac{1}{V} \int_{S_{\beta\sigma} + S_{\sigma\beta}} \Psi_\beta \vec{v} \cdot \vec{n} dS \quad (\text{AN3.20})$$

ou

$$\frac{\partial \langle \Psi_\beta \rangle}{\partial t} = \frac{1}{V} \int_{V_\beta} \frac{\partial \Psi_\beta}{\partial t} dV + \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \beta}}^{\sigma=M} \left(\frac{1}{V} \int_{S_{\beta\sigma}} \Psi_\beta \vec{w}_{\beta\sigma} \cdot \vec{n}_{\beta\sigma} dS \right) \quad (\text{AN3.21})$$

onde $\bar{w}_{\beta\sigma}$ é a velocidade da área interfacial entre cada duas diferentes fases, β e σ , e $\bar{n}_{\beta\sigma}$ é o vetor unitário normal apontando da fase β para a fase σ .

Substituindo-se (AN3.21) em (AN3.17):

$$\left\langle \frac{\partial \Psi_{\beta}}{\partial t} \right\rangle = \frac{\partial \langle \Psi_{\beta} \rangle}{\partial t} - \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \beta}}^{\sigma=M} \left(\frac{1}{V} \int_{S_{\beta\sigma}} \Psi_{\beta} \bar{w}_{\beta\sigma} \cdot \bar{n} dS \right) \quad (\text{AN3.22})$$

Desejando-se escrever a equação de continuidade promediada:

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{\partial \Psi_{\beta}}{\partial t} \right\rangle + \langle \bar{\nabla} \cdot (\Psi_{\beta} \bar{v}_{\beta}) \rangle &= \frac{\partial \langle \Psi_{\beta} \rangle}{\partial t} - \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \beta}}^{\sigma=M} \left(\frac{1}{V} \int_{S_{\beta\sigma}} \Psi_{\beta} \bar{w}_{\beta\sigma} \cdot \bar{n} dS \right) \\ + \bar{\nabla} \cdot \langle (\Psi_{\beta} \bar{v}_{\beta}) \rangle + \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \beta}}^{\sigma=M} \left(\frac{1}{V} \int_{S_{\beta\sigma}} \Psi_{\beta} \bar{v}_{\beta} \cdot \bar{n} dS \right) &= \\ \frac{\partial \langle \Psi_{\beta} \rangle}{\partial t} + \bar{\nabla} \cdot \langle (\Psi_{\beta} \bar{v}_{\beta}) \rangle + \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \beta}}^{\sigma=M} \left(\frac{1}{V} \int_{S_{\beta\sigma}} \Psi_{\beta} (\bar{v}_{\beta} - \bar{w}_{\beta\sigma}) \cdot \bar{n} dS \right) &= \langle r_{\beta} \rangle \end{aligned} \quad (\text{AN3.23})$$

ANEXO 4

Decomposição em termos de média e desvios espaciais

A decomposição das grandezas $\rho_{k\beta}$ e $\bar{v}_{k\beta}$ em médias e desvios espaciais é dada segundo (GRAY, 1975):

$$\rho_{k\beta} = \langle \rho_{k\beta} \rangle^\beta + \tilde{\rho}_{k\beta} \quad (\text{AN4.1})$$

$$\bar{v}_{k\beta} = \langle \bar{v}_{k\beta} \rangle^\beta + \tilde{\bar{v}}_{k\beta} \quad (\text{AN4.2})$$

Então pode-se escrever

$$\begin{aligned} \langle \rho_{k\beta} \bar{v}_{k\beta} \rangle &= \langle (\langle \rho_{k\beta} \rangle^\beta + \tilde{\rho}_{k\beta}) (\langle \bar{v}_{k\beta} \rangle^\beta + \tilde{\bar{v}}_{k\beta}) \rangle = \\ &= \varepsilon_\beta \left[\langle \langle \rho_{k\beta} \rangle^\beta \langle \bar{v}_{k\beta} \rangle^\beta \rangle + \langle \langle \rho_{k\beta} \rangle^\beta \tilde{\bar{v}}_{k\beta} \rangle^\beta \right. \\ &\quad \left. + \langle \tilde{\rho}_{k\beta} \langle \bar{v}_{k\beta} \rangle^\beta \rangle^\beta + \langle \tilde{\rho}_{k\beta} \tilde{\bar{v}}_{k\beta} \rangle^\beta \right] \end{aligned} \quad (\text{AN4.3})$$

Para médias bem comportadas, os desvios promediados se anulam:

$$\langle \tilde{\rho}_\alpha \rangle = \varepsilon_\alpha \langle \tilde{\rho}_\alpha \rangle^\alpha = 0 \quad (\text{AN4.4})$$

$$\langle \tilde{\bar{v}}_\alpha \rangle = \varepsilon_\alpha \langle \tilde{\bar{v}}_\alpha \rangle^\alpha = 0 \quad (\text{AN4.5})$$

Como a média da média intrínseca é a própria média intrínseca, então:

$$\langle \langle \rho_\beta \rangle^\beta \rangle = \langle \rho_\beta \rangle^\beta = \langle \rho_\beta \rangle^\beta \quad (\text{AN4.6})$$

$$\langle \langle \bar{v}_\beta \rangle^\beta \rangle = \langle \bar{v}_\beta \rangle^\beta = \langle \bar{v}_\beta \rangle^\beta \quad (\text{AN4.7})$$

A fase intrínseca é constante em seus volumes médios. Portanto:

$$\langle \langle \rho_\beta \rangle^\beta \langle \bar{v}_\beta \rangle^\beta \rangle = \langle \rho_\beta \rangle^\beta \langle \bar{v}_\beta \rangle^\beta \quad (\text{AN4.8})$$

$$\langle \langle \rho_\beta \rangle^\beta \langle \tilde{\bar{v}}_\beta \rangle^\beta \rangle = \langle \rho_\beta \rangle^\beta \langle \tilde{\bar{v}}_\beta \rangle^\beta = 0 \quad (\text{AN4.9})$$

Logo, com (AN4.4)-(AN4.9), a equação (AN4.3) fica:

$$\langle \rho_{k\beta} \bar{v}_{k\beta} \rangle = \langle \rho_{k\beta} \rangle^\beta \langle \bar{v}_{k\beta} \rangle + \langle \tilde{\rho}_{k\beta} \tilde{\bar{v}}_{k\beta} \rangle \quad (\text{AN4.10})$$

ANEXO 5

Algumas relações úteis para a porosidade ε

Como visto no ANEXO 3,

$$\langle \bar{\nabla} \Psi_\beta \rangle = \bar{\nabla} \langle \Psi_\beta \rangle + \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \beta}}^{\sigma=M} \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \Psi_\beta \bar{n}_{\beta\sigma} dA \quad (\text{AN5.1})$$

e

$$\left\langle \frac{\partial \Psi_\beta}{\partial t} \right\rangle = \frac{\partial \langle \Psi_\beta \rangle}{\partial t} - \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \beta}}^{\sigma=M} \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \Psi_\beta \bar{w}_{\beta\sigma} \cdot \bar{n} dA \quad (\text{AN5.2})$$

Para o caso especial em que $\Psi_\beta = 1$, a equação (AN5.1) se transforma em (GRAY, 1975):

$$\langle \bar{\nabla} 1 \rangle = \bar{\nabla} \varepsilon_\beta \langle 1 \rangle^\beta + \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \beta}}^{\sigma=M} \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} 1 \bar{n}_{\beta\sigma} dA, \text{ ou}$$

$$\bar{\nabla} \varepsilon_\beta = - \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \beta}}^{\sigma=M} \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \bar{n}_{\beta\sigma} dA \quad (\text{AN5.3})$$

Por sua vez, a equação (AN5.2) passa a:

$$\left\langle \frac{\partial 1}{\partial t} \right\rangle = \frac{\partial \varepsilon_\beta \langle 1 \rangle^\beta}{\partial t} - \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \beta}}^{\sigma=M} \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} 1 \bar{w}_{\beta\sigma} \cdot \bar{n} dA = 0, \text{ ou}$$

$$\frac{\partial \varepsilon_\beta}{\partial t} = \sum_{\substack{\sigma=1 \\ \sigma \neq \beta}}^{\sigma=M} \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \bar{w}_{\beta\sigma} \cdot \bar{n} dA \quad (\text{AN5.4})$$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- A.O.A.C. (1970, 1980, 1984) - Official Methods of Analysis, Association of Official Analytical Chemists. 11th ed; 13th ed; 14th ed. Washington D.C.: Association of Official Analytical Chemists.
- AGUILERA, J.M. & STANLEY, D.W. (1990). Microstructural Principles of Food Processing & Engineering. London: Elsevier Applied Science. 343 p.
- AMES, W.F. (1977). Numerical Methods for Partial Differential Equations. New York, New York: Academic Press Inc. 365 p.
- ASP, N.-G., JOHANSSON, C.G., HALLMER, H. & SILJESTRÖM, M. (1983). Rapid enzymatic assay of insoluble and soluble dietary fiber. *J. Agric. Food Chem.* 31:476-482.
- BAKER, D.A. and HALL, J.L. (1988). Solute transport in plant cells and tissues (Monographs and surveys in the biosciences). New York: John Wiley & Sons, Inc. 592.
- BEAR, J. & BACHMAT, Y. (1984). Transport phenomena in porous media - basic equations, in: Fundamentals of Transport Phenomena in Porous Media, edited by J. Bear and M.Y. Corapcioglu. Netherlands, Dordrecht: Martinus Nijhoff Publishers. 1003 p.
- BERISTAIN, C.I., AZUARA, E., CORTÉS, R. & GARCIA, H.S. (1990). Mass transfer during osmotic dehydration of pineapple rings. *International Journal of Food Science and Technology.* 25:576-582.
- BIDWELL, R.G.S. (1979). Plant Physiology. Second Edition. New York: Macmillan Publishing Co., Inc. 726 p.
- BILLOVITS, G.F. & DURNING, C.J. (1989). Polymer material coordinates for mutual diffusion in polymer-penetrant systems. *Chem. Eng. Com.* 82:21-44.
- BIRD, B.R., WARREN, E.S. & LIGHTFOOT, E.N. (1975). Fenómenos de Transporte. Versión española por Fidel Mato Vázquez. Barcelona: Editorial Reverté, S.A.
- BISWAL, R.M., & BOZORGMEHR, K. (1992). Mass transfer in mixed solute osmotic dehydration of apple rings. *American Society of Agricultural Engineers*, 35:257-262.

- BOHUON, P., COLLIGNAN, A., RAOULT-WACK, A.L. & FLICK, D. (1994). Étude et modelisation des transferts de matiere en deshydratation-impregnation par immersion: cas des liquides ternaires a basse temperature. Cahier de l'AFSIA, nº10: La Deshydratation-Impregnation par Immersion. pp 31-36. Montpellier: Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement.
- BRUIN, S. & LYBEN, K.Ch.A.M. (1980). Drying of food materials. A review of recent developments. In: "Advances in Drying". Vol 1:155-215. Edited by A. S. Mujumdar. New York: Hemisphere Publ. Corp. 299 p.
- BULL, H.B. (1944). Adsorption of water vapor by proteins. *J. Am. Chem. Soc.* 66:1499-1507.
- BURG, S.P., BURG, E.A., and MARKS, R. (1964). Relationship of solute leakage to solution tonicity in fruits and other plant tissues. *Plant Physiology*. 39:185-195.
- CARBONELL, R.G. & WHITAKER, S. (1984) Heat and Mass Transfer in Porous Media, in: Fundamentals of Transport Phenomena in Porous Media, edited by J. Bear and M.Y. Corapcioglu. Netherlands, Dordrecht: Martinus Nijhoff Publishers. 1003 p.
- CARPITA, N., SABULARSE, D., MONTEZIMOS, D., and DELMER, D.P. (1979). Determination of the pore size of cell walls of living plant cells. *Science*, 205: 1144-1147.
- CHANDRASEKARAN, S.K., MICHAELS, A.S., CAMPBELL, P.S. & SHAW, J.E. (1976). Scopolamine Permeation through human skin *in vitro*. *A.I.C.h.E. Journal*. 22:828-832.
- CHAPMAN, D. (1994). The role of water in biomembrane structures. *Journal of Food Engineering*. 22:367-380.
- CHIRIFE, J., FERRO FONTAN, C. & BENMERCUI, E.A. (1980). The prediction of water activity in aqueous solutions in connection with intermediate moisture foods. IV. α_w prediction in aqueous non electrolyte solutions. *Journal of Food Technology*. 15:59-70.
- CHUNG, I.S.O. (1979). Tuber and starch characteristics of Alberta grown netted gem potatoes. M.Sc. thesis, Department of Food Science, University of Alberta, Edmonton.
- CONN'S, H. J. (1990). Biological Stains. Edited by M. D. Lillie. Ninth edition, reprinted. St. Louis: Sigma Chemical Company. 692 p.

- CONWAY, J., CASTAIGNE, F., PICARD, G. & VOVAN, X. (1983). Mass transfer considerations in the osmotic dehydration of apples. *Canadian Institute of Food Science and Technology Journal*, 16:25-29.
- CRANK, J. (1975). *The Mathematics of Diffusion*. Second edition. London: Clarendon Press - Oxford. 414 p.
- CRAPISTE, G.H. & ROTSTEIN, E. (1982). Prediction of sorptional equilibrium data for starch-containing foodstuffs. *Journal of Food Science*. 47:1501-1507.
- CRAPISTE, G.H. (1985). *Fundamentals of drying of foodstuffs*. PhD thesis, Planta Piloto de ingeniería Química, Universidad Nacional del Sur, Argentina.
- CRAPISTE, G.H., ROTSTEIN, E. & WHITAKER, S. (1986). A general closure scheme for the method of volume averaging. *Chemical Engineering Science*, 41(2):227-235.
- CRAPISTE, G.H., WHITAKER, S. & ROTSTEIN, E. (1988a). Drying of cellular material-I. A mass transfer theory. *Chemical Engineering Science*, 43(11):2919-2928.
- CRAPISTE, G.H., WHITAKER, S. & ROTSTEIN, E. (1988b). Drying of cellular material-II. Experimental and numerical results. *Chemical Engineering Science*, 43(11):2929-2936.
- CUSSLER, E.L. (1984). *Diffusion - Mass transfer in fluid systems*. Cambridge: Cambridge University Press. 525 p.
- DAINTY, J. (1976). Water relation of plant cells. In "Transport in Plants II. Part A. Cells", eds. U. Lüttge & M. G. Pitman. *Encyclopedia of plant physiology*. New Series; V.2, PART A:12-35. Berlin: Springer-Verlag. 400 p.
- DANIEL, C. & WOOD, F.S. (1980). *Fitting Equations to Data*. 2nd. ed., New York: John Wiley & Sons. 458 p.
- De GROOT, S.R. (1951). *Thermodynamics of Irreversible Processes*. Amsterdam: North-Holland Publishing Company. 242 p.
- DERGAL, S.B. (1981). *Química de los Alimentos*. Mexico: Editorial Alhambra Mexicana, S.A. 430 p.
- DJELVEH, G., MALGORN, Y., & GROS, J.B. (1992). Component flows and interaction in agar gels predicted by linear irreversible thermodynamics. *Journal of Food Science*, 57(2):449-453, 489.

- DO AMARAL SOBRAL, P.J., & ROQUES, M.A. (1992). Elementos de teoria de difusão de solvente em polímeros. *Ciência e Engenharia*. 1(2):147-180.
- DUNLOP, P.J. & GOSTING, L.J. (1955). Interacting flows in liquid diffusion: expressions for the solute concentration curves in free diffusion, and their use in interpreting Gouy diffusimeter data for aqueous three-component systems. *J.Am.Chem.Soc.* 20:5238-5249.
- FAHN, A. (1987). *Plant Anatomy*. Third edition reprinted with corrections. Oxford, England: Pergamon Press. 544 p.
- FALK, S., HERTZ, C.H. & VIRGIN, H.I. (1958). On the relation between turgor pressure and tissue rigidity. I-Experiments on resonance frequency and tissue rigidity. *Physiologia Plantarum*, 11:802-817.
- FIELD, R.J. (1981). A relationship between membrane permeability and ethylene production at high temperature in leaf tissue of *Phaseolus vulgaris* L. *Annals of Botany*, 48:33-39.
- FI EW, S. & WILLENBRINK, J. (1990). Sugar transport and sugar-metabolizing enzymes in sugar beet storage roots (*Beta vulgaris* ssp. *altissima*). *Journal of Plant Physiol.* 137:216-223.
- FUJITA, H. & GOSTING, L.J. (1956). An exact solution of the equations for free diffusion in three-component systems with interacting flows, and its use in evaluation of the diffusion coefficients. *J.Am.Chem.Soc.* 78:1099-1106.
- GLADDEN, J.K. & DOLE, M. (1953). Diffusion in supersaturated solutions. II. Glucose solutions. *Journal of American Chemical Society*. 75:3900-3904.
- GRAY, W.G. (1975). A derivation of the equations for multi-phase transport. *Chemical Engineering Science*. 30:229-233.
- HALSEY, G. (1948). Physical adsorption on non-uniform surfaces. *J. Chem. Phys.* 16:931-937.
- HAWKES, J. & FLINK, J.M. (1978). Osmotic concentration of fruit slices prior to freeze dehydration. *Journal of Food Processing and Preservation*. 2:265-284.
- HENDERSON, S.M. (1952). A basic concept of equilibrium moisture. *Agr. Eng.* 33:29-31.
- HENRION, P.N. (1964). Diffusion in the sucrose + water system. *Transaction Faraday Society*. 60:72-74.

- HOOKE, W. J., Ed. (1986). Compendium of Potato Diseases. American Phytopathological Society, St. Paul, MN.
- HOUGH, G., CHIRIFE, J & MARINI, C. (1993). A simple model for osmotic dehydration of apples. *Lebensmittel-Wissenschaft und - Technologie*, 26:151-156.
- KEDEM, O., & KATCHALSKY, A. (1958). Thermodynamic analysis of the permeability of biological membranes to non-electrolytes. *Biochimica et Biophysica Acta*. 27:229-246.
- KOTYK, A., JANÁČEK, K., and KORYTA, J. (1988). Biophysical Chemistry of membrane functions. Chichester, England: J. Wiley. 377 p.
- KRAMER, P. J. (1983). Water Relations of Plants. San Diego: Academic Press, Inc. 489 p.
- KUNZ, I.D.Jr. & KAUZMANN, W. (1974). Hydration of proteins and polypeptides. *Adv. Protein Chem.* 38:239-345.
- Le MAGUER, M. (1995). Comunicação pessoal durante o I Congresso Ibero-Americano de Engenharia de Alimentos, UNICAMP. 5 a 9 de novembro de 1995. Campinas-São Paulo-Brasil.
- LENART, A. & LEWICKI, P.P. (1988). Energy consumption during osmotic and convective drying of plant tissue. *Acta Alimentaria Polonica*. 14 (1): 65-72.
- LENART, A. & FLINK, J.M. (1984). Osmotic concentration of potato. II. Spatial distribution of the osmotic effect. *Journal of Techonology*. 19:65-89.
- LEWIS, G.N. & RANDALL, M. (1961). Thermodynamics. Second Edition, revised by K. S. Pitzer and L. Brewer. New York: McGraw-Hill Book Company. 723 p.
- LISINSKA, G. & LESZCZYNSKI, W. (1989). Potato Science and Technology. London; New York: Elsevier. 391 p.
- LOZANO, J.E., ROTSTEIN, E. & URBICAIN, M.J.(1983). Shrinkage, porosity and bulk density of foodstuffs at changing moisture contentas. *Journal of Food Science*. 48:1497-1502,1553.
- LUIKOV, A.V. (1966). Heat and Mass Transfer in Capillary-Porous Bodies. Oxford: Pergammon Press.

- MAGEE, T.R.A., HASSABALLAH, A.A. & MURPHY, W.R. (1983). Internal mass transfer during osmotic dehydration of apple slices in sugar solutions. *Irish Journal of Food Science and Technology*, 7:147-155.
- MARCOTTE, M. & Le MAGUER, M. (1991). Repartition of water in plant tissues subjected to osmotic processes. *Journal of Food Process Engineering*. 13:297-320.
- MARCOTTE, M. (1988). Mass transport phenomena in osmotic process: experimental measurements and theoretical considerations. M.Sc. thesis, Department of Food Science, University of Alberta, Edmonton, Canada.
- MARCOTTE, M., & Le MAGUER, M. (1992). Mass transfer in cellular tissues. Part II: Computer simulations vs experimental data. *Journal of Food Engineering*, 17:177-199.
- MARCOTTE, M., TOUPIN, C.J. & Le MAGUER, M. (1991). Mass transfer in cellular tissues. Part I: The mathematical Model. *Journal of Food Engineering*, 13:199-220.
- MARQUARD, D.W. (1959). Solution of nonlinear chemical engineering models. *Chemical Engineering Progress*, 55(6):65-70.
- MAURO, M.A. & MENEGALLI, F.C. (1995). Evaluation of diffusion coefficients in osmotic concentration of bananas (*Musa Cavendish* Lambert). *International of Food Science and Technology*, 30: 199-213.
- MOLZ, F.J. (1976). Water transport through plant tissue: the apoplasm and symplasm pathways. *Journal of Theoretical Biology*.
- MRANI, I. (1997). Comportement thermo-hygro-mécanique de produits fortement déformables. Application à la maîtrise de la qualité lors du séchage. Doctorat d'Etat. Université Montpellier II, Sciences et Techniques du Languedoc.
- MUNCK, L. (Editor).(1989). Fluorescence Analysis in Food. Harlow: Longman Scientific & Technical. 1989. 289 p.
- NARA, S. (1979). On the relationship between specific volume and crystallinity of starch. *Starch/Stärke*. 3:73-75.
- NELSON, N. (1944). A photometric adaptation of the Somogy Method for the determination of glucose. *J. biol. chem.* 153:375-380.

- NILSSON, S.B., HERTZ, C.H. & FALK, S. (1958). On the relation between turgor pressure and tissue rigidity. II-Theoretical calculations on model systems. *Physiologia Plantarum*, 11:818-837.
- NOBEL, P.S. (1991). *Physicochemical and Environmental Plant Physiology*. San Diego: Academic Press, Inc. 635 p.
- NORRISH, R.S.(1966). An equation for the activity coefficients and equilibrium relative humidities of water in confectionery syrups. *Journal of Food Technology*. 1:25-39.
- OCHOA-TAPIA, J.A., STROEVE, P., and WHITAKER, S. (1986). Diffusion and reaction in cellular media. *Chemical Engineering Science*, 41(12):2999-3013.
- OCHOA-TAPIA, J.A., STROEVE, P., and WHITAKER, S. (1991). Facilitated transport in porous media. *Chemical Engineering Science*, 46(2):477-496.
- OCHOA-TAPIA, J.A., STROEVE, P., and WHITAKER, S. (1994). Diffusive transport in two-phase media: Spatially periodic models and Maxwell's theory for isotropic and anisotropic systems. *Chemical Engineering Science*, 49(5):709-726.
- PAPADAKIS, S.E., BAHU, R.E., MCKENZIE, K.A. and KEMP, I.C. (1993). Correlations for the equilibrium moisture content of solids. *Drying Technology*, 11(3):453-553.
- PEACEMAN, D.W., & RACHFORD Jr., H.H. (1955). The numerical solution of parabolic and elliptic differential equations. *Journal of Society Indust. Applied Math. (SIAM,J.)*. 3(1):28-41.
- PONTING, J.D.(1973). Osmotic dehydration of fruits - Recent modifications and applications. *Process Biochemistry*, 8:18-20.
- PONTING, J.D., WATTERS, G.G., FORREY, R.R., JACKSON, R., and STANLEY, W.L. (1966). Osmotic dehydration of fruits. *Food Technology*, 20:125-128.
- QUINTARD, M., & WHITAKER, S. (1993). One- and two-equation models for transient diffusion processes in two-phase systems, in: "Advances in heat transfer". Vol 23:369-465. New York: Academic Press.
- ROSS, K.D. (1975). Estimation of water activity in intermediate moisture foods. *Food Technology*. march. 26-34.

- ROTSTEIN, E. & CORNISH, A.R.H. (1978). Prediction of the sorptional equilibrium relationship for the drying of foodstuffs. *AIChE Journal*, 24(6):956-966.
- ROTSTEIN, E., & CORNISH, R.H. (1978). Influence of cellular membrane permeability on drying behavior. *Journal of Food Science*, 43:926-934.
- RYAN, D., CARBONELL, R.G. and WHITAKER, S. (1980). Effective diffusivities for catalyst pellets under reactive conditions. *Chemical Engineering Science*, 35:10-16.
- RYAN, D., CARBONELL, R.G. and WHITAKER, S. (1981). A theory of diffusion and reaction in porous media. *AIChE Symposium Series 202, Vol 77:46-62*.
- SALISBURY, F.B. & ROSS, C. (1969). *Plant Physiology*. Belmont, California: Wadsworth Publishing Company, Inc. 747 p.
- SALUNKHE, D.K. & DESAI, B.B.(1985). *Postharvest Biotechnology of Vegetables*. Boca Raton, FL: CRC Press. 238 p.
- SLATTERY, J.C. (1972). *Momentum, Energy, and Mass Transfer in Continua*. New York: McGraw-Hill Book Company. 679 p.
- SODDU, A., & GIOIA, F. (1979). Diffusion through living systems: sugar loss from sugar beets. *Chemical Engineering Science*. 34:763-773.
- SOMOGY, M. (1945). A new reagent for the determination of sugars. *J.Biol. Chem.* 160: 61-68.
- STADELMAN, E. J. (1966). Evaluation of turgidity, plasmolysis, and deplasmolysis of plant cells. In: "Methods of Cell Physiology". Vol.2: 143-216. Edited by D. M. Prescott. New York: Academic Press.
- STADELMAN, E.J. & KINZEL, H. (1972). Vital staining of plants cells. In: "Methods in Cells Physiology". V.5, Ch.10. Edited by D.M.Prescott (Ed.). New York: Academic Press.
- STUART, D.M. (1973). Reduction of water permeability in potato tuber slices by cyanide, ammonia, 2,4-dinitrophenol, and oligomycin and its reversal by adenosine 5'-triphosphate and cytidine 5'-triphosphate. *Plant Physiol.*, 51:485-488.
- TALBURT, W.F., & SMITH, O. (1967). *Potato Processing*. Westport, Connecticut: The AVI Publishing Company, Inc. 588 p.

- TAYLOR, J.B. & ROWLINSON, J.S. (1955). The thermodynamic properties of aqueous solutions of glucose. *Trans. Faraday Soc.*, 51:1186-1192
- TENG, T.T. & LENZI, F. (1974). *Journal of Chemical Engineering*. 52:387.
- THEBUD, R., & SANTARIUS, K.A. (1982). Effects of high-temperature stress on various biomembranes of leaf cells *in situ* and *in vitro*. *Plant Physiology*, 70:200-205.
- TOUPIN, C. (1986). Osmotically induced mass transfer in biological systems: the single cell and the tissue behavior. Ph.D. Thesis. Dept. of Food Science. University of Alberta. Edmonton. Alberta, Canada.
- TOUPIN, C.J., & Le MAGUER, M. (1989). Osmotically-induced mass transfer in plant storage tissues: A mathematical model. Part II. *Journal of Food Engineering*. 10:97-121.
- TOUPIN, C.J., MARCOTTE, M. and Le MAGUER, M. (1989). Osmotically-induced mass transfer in plant storage tissues: A mathematical model. Part I. *Journal of Food Engineering*. 10:13-38.
- TYREE, M.T. (1970). The symplast concept: A general theory of symplast transport according to the thermodynamics of irreversible processes. *Journal of Theoretical Biology*. 26:181-214.
- WEIR, F.E. & DOLE, M. (1956). Diffusion in sugar solutions. IV. The Onsager diffusion coefficients for glucose diffusing in sucrose solutions. *J.Am.Chem.Soc.* 80:302-306.
- WHITAKER, S. (1977). Simultaneous heat, mass and momentum transfer in porous media: a theory of drying. *Adv. Heat Transfer*, 13: 119-203.
- WHITAKER, S. (1980). Heat and mass transfer in granular porous media. In "Advances in Drying", Vol.1:23-61. Edited by A.S. Mujumdar. New York: Hemisphere Publ. Corp. 299 p.
- WHITAKER, S. (1983). Diffusion and reaction in a micropore-macropore model of a porous medium. *Latin Am. J. chem. Engng. Appl. Chem.* 13:143-183.
- WHITAKER, S. (1989). Heat transfer in catalytic packed bed reactors. In: *Handbook of Heat and Mass Transfer. Vol. 3: Catalysis, Kinetics & Reactor Engineering. Chapter 10.* Edited by N.P. Cheremisinoff. New Jersey: Gulf Publishers.

- WOLFE, J., & STEPONKUS, P.L. (1981). The stress-strain relation of the plasma membrane of isolated plant protoplasts. *Biochimica et Biophysica Acta*, 643: 663-668.
- WOOLLEY, J.T. (1962). Potato tuber tissue respiration & ventilation. *Plant Physiology*, 37(6): 793-798.
- YAO, Z. & Le MAGUER, M. (1996a). Osmotic dehydration: an analysis of fluxes and shrinkage in cellular structure. *Transactions of ASAE*. 39(6):2211-2216.
- YAO, Z. & Le MAGUER, M. (1996b). Mathematical modelling and simulation of mass transfer in osmotic dehydration processes. Part I: Conceptual and mathematical model. *Journal of Food Engineering*, (29):349-360.
- YAO, Z. & Le MAGUER, M. (1997a). Mathematical modelling and simulation of mass transfer in osmotic dehydration processes. Part II: Simulation and model verification. *Journal of Food Engineering*, (32):21-32.
- YAO, Z. & Le MAGUER, M. (1997b). Mathematical modelling and simulation of mass transfer in osmotic dehydration processes. Part III: Parametric study. *Food Engineering*, (32):33-46.
- ZANOTTI, F. & CARBONELL, R.G. (1984a). Development of transport equations for multiphase systems. I. General development for two-phase systems. *Chemical Engineering Science*. 39:263-278.
- ZANOTTI, F. & CARBONELL, R.G. (1984b). Development of transport equations for multiphase systems. II. Application of one-dimensional axi-symmetric flows of two-phases. *Chemical Engineering Science*. 39:279-297.
- ZANOTTI, F. & CARBONELL, R.G. (1984c). Development of transport equations for multiphase systems. III. Application to heat transfer in packed beds. *Chemical Engineering Science*. 39:299-311.