UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: ENGENHARIA DE PROCESSOS

ANÁLISE TEÓRICO-EXPERIMENTAL DO ENCOLHIMENTO: ESTUDO DA SECAGEM DE BANANA

Autor: Marcel Eiki Katekawa Orientador: Prof^a. Dr^a. Maria Aparecida Silva

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

> Campinas - São Paulo Julho de 2006

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -UNICAMP

K156a	Katekawa, Marcel Eiki Análise teórico-experimental do encolhimento: estudo da secagem de banana / Marcel Eiki Ketekawa Campinas, SP: [s.n.], 2006.
	Orientador: Maria Aparecida Silva Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de
	Campinas, Faculdade de Engenharia Química.
	1. Temperatura de transição vítrea. 2. Ressonância magnética nuclear. 3. Calorimetria. 4. Modelos matemáticos. 5. Secagem – Banana. I. Silva, Maria Aparecida. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Titulo em Inglês: Theoretical-experimental analysis of shrinkage: study of drying of bananas Palavras-chave em Inglês: Glass transition temperature, Nuclear magnetic resonance, Dynamic scanning calorimetry, Unstructured mesh, Mathematical model Área de concentração: Engenharia de Processos Titulação: Doutor em Engenharia Química Banca examinadora: Carlos Alberto Carrasco Altemani, Marlene Rita de Queiroz, Osvaldir Pereira Taranto e Paulo José do Amaral Sobral Data da defesa: 18/07/2006 Tese de Doutorado defendida por Marcel Eiki Katekawa e aprovada em 18 de julho de 2006 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

and auc Prof^a. Dr^a. Maria Aparecida Silva Prof. Dr. Carlos Alberto Carrasco Altemani Prof^a. Dr^a. Marlene Rita de Queiroz Prof. Dr. Osvaldir Pereira Taranto

Prof. Dr. Paulo José do Amaral Sobral

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química.

Profe. Dra Maria Aparecida/Silva

Aos Meus Pais

AGRADECIMENTOS

Eu começo agradecendo à Professora Maria Aparecida Silva, pela orientação e pela paixão pela ciência que eu acho inspiradora.

Ao Professor Patrick Perré, pelo acolhimento no seu laboratório em Nancy e pelas discussões a respeito da resolução numérica.

Ao Professor Ronaldo Nogueira de Morais Pitombo, da FCF/USP, pelo empréstimo do equipamento de RMN e ao Dr. Guilherme A. M. R. Lima, pela ajuda nos experimentos.

À Professora Sandra Cristina dos Santos Rocha, pelo empréstimo da estufa a vácuo.

À Professora Ângela Maria Moraes, pelo empréstimo das instalações do seu laboratório em diversas ocasiões.

Aos Professores da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, pela participação fundamental na minha formação desde a graduação e, em especial, à Professora Meuris Gurgel Carlos da Silva.

Ao técnico do Laboratório de Calibração e Planta Piloto "Prof. Dr. Rahoma Sadeg Mohamed" do DTF/FEQ, Celso Camargo, pela ajuda na obtenção de dados experimentais.

Ao Eduardo Novais de Azevedo, que gentilmente cedeu os dados experimentais de sua dissertação.

À FAPESP, pela bolsa concedida.

Aos colegas de laboratório e de faculdade, que me auxiliaram durante o desenvolvimento deste trabalho: Adalto, Ana Paula, Carlo, Marcilio, Marina, Miriam, Samira, Wanda e a todos que eu possa ter cometido o erro de não mencionar.

Às minhas amigas Érika e Lílian, que começaram esta jornada comigo na graduação em 1997 e sempre se mantiveram presentes, mesmo quando a gente estava em lados diferentes do mundo.

À minha amiga Karina, pela ajuda em diversas questões que não aparece diretamente no resultado final do trabalho, mas que foi imprescindível. À Juliana pela disposição em acudir nos momentos mais difíceis. À Grínia, pelo carinho imenso e pelo seu jeito louco que melhora o humor de qualquer um. Ao Anderson, pelo companheirismo e compreensão, além das hospedagens nas minhas viagens à São Paulo.

A minha família, pelo apoio e pelo carinho.

À la rigueur, c'est assez facile de choisir entre *mais* et *et*. C'est déjà difficile d'opter entre *et* et *puis*. La difficulté grandit avec *puis* et *ensuite*. Mais, assurement, ce qu'il y a de plus difficile, c'est de savoir s'il faut mettre *et* ou s'il ne faut pas.

Albert Camus

PREFÁCIO

A obra que segue é o fruto de um trabalho que se iniciou em 1997, com o ingresso do autor no curso de graduação de Engenharia Química da Unicamp. É o ápice e o fim deste caminho de quase dez anos.

A intenção do autor em escrever esta tese é um pouco mais recente. O gosto pela pesquisa nasceu nos meados do ano de 2000, quando o autor ainda estava no meio do quarto ano da graduação e ainda no primeiro ano de iniciação científica. Foram horas de trabalho nos ambientes inóspitos do laboratório que não conseguiram afogar o sentimento de estar descobrindo algo novo.

Este sentimento foi crescendo e já no final da graduação, a ciência já se tornara o objetivo de vida do autor. Foi nessa época que surgiu a proposta de desenvolver este trabalho de doutorado direto. Seriam necessários alguns sacrifícios, algumas mudanças que foram tachadas, mesmo que jocosamente, de "traição". Mas a oportunidade era muito boa e foi aceita quase que prontamente. O projeto foi enviado para a FAPESP no dia vinte de dezembro de 2001, pouco mais de um mês antes da colação de grau.

Depois de alguns entraves burocráticos, o desenvolvimento desta obra teve início. E, desde o início, o trabalho tomou rumos que não estavam inicialmente previstos. Essas digressões ocorreram primeiramente devido à inexperiência do autor, que deixou sua curiosidade e sua obstinação o levarem. Mas, sob um outro ponto de vista, pode-se dizer que o trabalho tomou justamente o rumo que fez os olhos do autor brilharem.

A natureza lacônica do autor o impede de dizer mais. Ele assume que as falhas do trabalho são inúmeras, mas que para corrigi-las, existirão outros trabalhos.

RESUMO

O processo de secagem de sólidos induz efeitos colaterais no material seco, sendo que a redução de volume é um destes efeitos. O objetivo deste estudo é investigar as características do processo de encolhimento e propor uma estratégia para inclusão destes efeitos na simulação da secagem. Escolheu-se a banana como objeto de estudo devido a sua importância para o Brasil e à existência de alguns estudos sobre o encolhimento desta fruta. Estudou-se inicialmente o processo de encolhimento durante a secagem e os efeitos das condições de processo sobre o comportamento dimensional do material. Fatias de banana encolhem linearmente no início da secagem, mas esse comportamento não é observado para baixos teores de umidade. Como a banana possui uma estrutura potencialmente anisotrópica, o efeito do comportamento dos diferentes tecidos da fruta teve que ser levado em consideração através do estudo da transição vítrea de cada fase durante a secagem. Um dos tecidos, o mesocarpo, possui temperatura de transição vítrea de 46°C quando seco e pode sofrer transição durante a secagem convectiva e afetar o volume final da amostra seca. Além disso, estudou-se como a umidade é compartimentalizada no interior de cada tecido pela técnica de RMN e a influência sobre o encolhimento da amostra. O mesocarpo é seco mais rapidamente, mesmo possuindo uma quantidade de umidade livre menor que o endocarpo. Finalmente, desenvolveu-se uma resolução de equações de balanço de massa e energia utilizando-se malhas não estruturadas para poder melhor adaptar o encolhimento na modelagem.

Palavras-chave: transição vítrea, ressonância magnética nuclear, malha não-estruturada.

ABSTRACT

The drying process may induce collateral effects in the dry material, such as the volume reduction. The objectives of this study are to investigate the characteristics of the shrinking process and to consider a strategy for inclusion of these effects in a drying simulation. Banana was chosen as a case study due to its importance in Brazil and to the existence of some studies on the shrinking process of this fruit during drying. Initially the effects of the drying conditions on the dimensional behavior of the material were analyzed. Banana slices shrink linearly in the beginning of the drying process, though some deviation of this behavior is observed for low moisture content. As banana possesses a potentially anisotropic structure, the behavior of the different tissues from the edible fruit had to be taken into consideration through the study of the glass transition of each phase. One of the tissues, the mesocarp, has a glass transition temperature of 46°C when totally dry and may undergo glass transition during convective drying, which affects the final volume of the dried sample. Moreover, moisture compartmentalization in the interior of each tissue was analyzed and related to the differential behavior during drying. The mesocarp is more easily dried even though it possesses a higher concentration of unbound moisture. Finally, a resolution of mass and energy balance equations using unstructured meshes in order to allow a better inclusion of the shrinkage effects in drying was developed.

Key-words: glass transition, nuclear magnetic resonance, unstructured mesh.

SUMÁRIO

LI	STA DE TABELAS	vii
LI	STA DE FIGURAS	ix
N	OMENCLATURA	xiii
1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
	2.1 Modelos matemáticos de secagem que incluem o encolhimento	5
	2.1.1 Balanço de umidade	7
	2.1.2 Balanço de energia	12
	2.1.3 Encolhimento	16
	2.1.4 Técnicas de solução	20
	2.2 Ressonância Magnética Nuclear	22
	2.2.1 Princípios básicos	22
	2.3 Banana	27
	2.3.1 Estrutura e desenvolvimento do fruto	29
	2.3.2 Composição centesimal	31
3	SECAGEM E ENCOLHIMENTO	33
	3.1 Secagem em estufa	33
	3.2 Secagem no DVS	36
	3.3 Modelagem do encolhimento	37
	3.4 Resultados Experimentais	39
	3.4.1 Curvas de secagem	39
	3.4.2 Porosidade e encolhimento volumétrico - fatias	41
	3.4.3 Períodos de secagem	46
	3.4.4 Densidade aparente	50
4	RELAÇÕES SÓLIDO-ÁGUA NA BANANA	53
	4.1 Análises térmicas	54
	4.2 Resultados Experimentais	56
5	COMPARTIMENTALIZAÇÃO DA UMIDADE – RESSONÂNCIA MAG	NÉTICA
	NUCLEAR	63
	5.1 Tempo de relaxação transversal	64

5.2 Evolução das diferentes frações de umidade	70
5.3 Encolhimento	
6 MODELO MATEMÁTICO E RESOLUÇÃO NUMÉRI	CA 75
6.1 Modelo matemático	75
6.1.1 Equações específicas – secagem de banana	93
6.2 Resolução numérica	96
6.3 Discretização das equações	99
6.4 Estruturação dos dados	101
6.5 Resultados	103
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS	107
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109
ANEXO A: Equivalência de taxas de secagem	129
ANEXO B: Resultados experimentais adicionais	133
ANEXO C: Incertezas experimentais	137
ANEXO D: Análise termo-mecânica	141
ANEXO E: Geometria das malhas não-estruturadas	143
ANEXO F: Método de Newton-Raphson	147
ANEXO G: Teste da resolução numérica	149

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Considerações estruturais para elaboração de um modelo conceitual de
	secagem
Tabela 2.2	Equações de balanço de umidade8
Tabela 2.3	Equações de densidade de fluxo de umidade9
Tabela 2.4	Equações de balanço de energia13
Tabela 2.5	Equações de densidade de fluxo de calor15
Tabela 2.6	Variação de domínio17
Tabela 2.7	Encolhimento total como resultado de encolhimento livre e
	contribuições mecânicas
Tabela 2.8	Brasil: Banana – produção, área colhida e rendimento médio – 1990 a
	2004. (MAPA, 2005)
Tabela 2.9	Composição centesimal (%) de banana nanica (NEPA, 2006)31
Tabela 2.10	Evolução da composição de amido e açúcares da parte comestível de
	banana (Musa Cavendishii) correlacionada com a cor da casca (Lii et
	al., 1982)
Tabela 3.1	Condições de secagem utilizada no DVS para secagem de fatias de
	banana
Tabela 3.2	Comparação das taxas iniciais de secagem – Estuva vs. DVS41
Tabela 3.3	Volume final reduzido para secagem no DVS de fatias de banana45
Tabela 4.1	Parâmetros do modelo de Gordon-Taylor para os valores de
	temperatura de transição vítrea para mesocarpo e endocarpo de banana56
Tabela 4.2	Parâmetros de GAB para isotermas de dessorção de fatias de banana a
	diferentes temperaturas
Tabela 5.1	Parâmetros da análise de ressonância magnética nuclear de banana
	utilizando a seqüência CPMG63
Tabela 5.2	Tempos de relaxação transversal para amostra cilíndrica de banana em
	função do teor de umidade, determinados pela análise multi-
	exponencial65
Tabela 5.3	Tempos de relaxação transversal para mesocarpo de banana em função
	do teor de umidade, determinados pela análise multi-exponencial67

Tabela 5.4	Tempos de relaxação transversal para endocarpo de banana em função		
	do teor de umidade, determinados pela análise multi-exponencial67		
Tabela 6.1	Comparação entre as diferentes estratégias para construção dos		
	volumes de controle de malhas não-estruturadas97		
Tabela C.1	Incertezas dos equipamentos de medida utilizados, baseadas na		
	precisão fornecida pelo fabricante137		
Tabela C.2	Incertezas dos equipamentos de medida utilizados, obtida por análise		
	estatística		
Tabela C.3	Propagação de erros para os cálculos efetuados		

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Relaxação do sinal de RMN após um pulso de 90° (Adapt	
	RUAN & CHEN, 1998)25
Figura 2.2	Resultado de um experimento utilizando a seqüência CPMG.
	Adaptado de RUAN & CHEN (1998)26
Figura 2.3	Desenvolvimento da banana partenocárpica, cultivar. Pisang lilin.
	Adaptado de RAM et al. (1962) - evolução temporal do topo para
	baixo e da direita para a esquerda30
Figura 3.1	Fotografia do porta-amostra telado, utilizado na secagem em estufa34
Figura 3.2	Fotografia da balança hidrostática para medida de volume. (a)
	componentes individuais; (b) montagem sobre a balança analítica35
Figura 3.3	Diagrama esquemático do equipamento de sorção de água pelo método
	dinâmico. Adaptado de DVS (2002)
Figura 3.4	Curvas de secagem para fatias de banana – secagem em estufa
Figura 3.5	Curvas de secagem de fatias de banana - secagem no DVS a 40° C e
	diferentes valores de umidade relativa40
Figura 3.6	Porosidade de fatias de bananas em função do teor de umidade -
	secagem em estufa
Figura 3.7	Coeficiente de encolhimento de fatias de banana em função do teor de
	umidade – secagem em estufa
Figura 3.8	Volume de cada fase relativo ao volume de sólidos, em função do teor
	de umidade, para experimento a 50°C. Eixo à direita relativo à fase
	gasosa – secagem em estufa44
Figura 3.9	Taxas de secagem de fatias de banana, a 40°C – secagem no DVS47
Figura 3.10	Densidade de fluxos de secagem de fatias de banana, a 40°C48
Figura 3.11	Volume da fase gasosa e densidade de fluxos de secagem (linhas
	contínuas) de fatias de banana em função do teor de umidade e
	condições de secagem49
Figura 3.12	Densidade aparente de fatias banana em função do teor de umidade em
	diferentes condições de secagem50
Figura 4.1	Foto da seção transversal de uma banana <i>in natura</i>

Figura 4.2	Fotografia de uma fatia de banana seca a vácuo	54
Figura 4.3	Corte de uma fatia de banana seca a vácuo	54
Figura 4.4	Termogramas para amostras de tecidos diferentes de banana; com teor	
	de umidade de 0,02 g/g	57
Figura 4.5	Dados de temperatura de transição vítrea, experimentais e ajustados	
	pelo modelo de Gordon-Taylor, para o mesocarpo e endocarpo de	
	banana	58
Figura 4.6	Variação da atividade de água da banana e da temperatura de transição	
	vítrea do mesocarpo, em função do teor de umidade	60
Figura 4.7	Relação entre encolhimento e Tg, secagem de banana a 30°C e 0% de	
	UR	62
Figura 5.1	Distribuição de tempos de relaxação (ms). Amostras cilíndricas de	
	banana com teor de umidade (b.s.): (a) 2,8 g/g; (b) 1,1 g/g; (c) 0,56	
	g/g; (d) 0,45 g/g; (e) 0,28 g/g; (f) 0,27 g/g	66
Figura 5.2	Distribuição de tempos de relaxação (ms) - mesocarpo. Amostras com	
	teor de umidade (b.s.): (a) 3,05 g/g; (b) 1,40 g/g; (c) 0,77 g/g; (d) 0,62	
	g/g; (e) 0,61 g/g; (f) 0,28 g/g	68
Figura 5.3	Distribuição de tempos de relaxação (ms) - endocarpo. Amostras com	
	teor de umidade (b.s.): (a) 4,06 g/g; (b) 2,66 g/g; (c) 1,77 g/g; (d) 1,15	
	g/g; (e) 1,26 g/g; (f) 0,53 g/g	69
Figura 5.4	Cinética de secagem dos diferentes tecidos de banana: (a) mesocarpo,	
	(b) endocarpo	71
Figura 5.5	Encolhimento durante a secagem dos diferentes tecidos de banana: (a)	
	mesocarpo, (b) endocarpo	73
Figura 6.1	Malha de triângulos gerada pelo software Easymesh	97
Figura 6.2	Diferentes estratégias para a construção dos volumes de controle	98
Figura 6.3	Elemento triangular – aproximação linear	100
Figura 6.4	Diagrama de Blocos simplificado	102
Figura 6.5	Domínio de cálculo utilizado para simulação de secagem de banana	103
Figura 6.6	Evolução da temperatura em pontos selecionados do domínio -	
	resultados numéricos para secagem de banana	104
Figura 6.7	Evolução do teor de umidade em pontos selecionados do domínio -	
	resultados numéricos para a secagem de banana	105

Figura 6.8	Evolução dos perfis de teor de umidade – resultados numéricos para a	
	secagem de banana10	6
Figura A.1 Curvas de secagem para fatias de banana a 30°C e 40°C e difere		
	valores de umidade relativa – secagem no DVS12	9
Figura A.2	2 Taxa de secagem em função do teor de umidade para fatias de banana	
	a 30°C e 40°C13	0
Figura A.3 Curvas de secagem para fatias de banana a 30°C e 40°C e diferen		
	valores de umidade relativa – secagem no DVS13	1
Figura B.1	Curvas de secagem de fatias de banana no DVS a 50°C13	3
Figura B.2	Curvas de secagem de fatias de banana no DVS a 30°C13	3
Figura B.3 Volume de cada fase relativo ao volume de sólidos, em função do te		
	de umidade - experimento a 40°C13	4
Figura B.4	Volume de cada fase relativo ao volume de sólidos, em função do teor	
	de umidade - experimento a 30°C13	4
Figura B.5	Densidade de fluxos de secagem de fatias de banana, a 50°C13	5
Figura B.6	Densidade de fluxos de secagem de fatias de banana, a 30°C13	5
Figura D.1	Resultados da análise termo-mecânica14	-1
Figura D.2	Relação entre módulo de Young aparente, Tg e teor de umidade14	-2
Figura E.1	Não-ortogonalidade14	4
Figura E.2	Não-conjuncionalidade145	
Figura G.1	Perfis de teor de umidade determinados por RMN (AZEVEDO, 2005)	
	e obtidos pela resolução numérica – dados para zeólita	0

NOMENCLATURA

a	Área de transferência	[m ²]
A _{ml} ; A _{mt}	Coeficientes de migração líquida e termo-migração	$[m^2 s^{-1}]$
A_w	Atividade de água	
В	Intensidade do campo magnético	[T]
c	Capacidade calorífica	
С	Concentração volumétrica	$[g m^{-3}]$
C _G	Constante na equação de GAB	
C _p	Calor específico a pressão constante	[J kg ⁻¹ K ⁻¹]
d	Matriz constitutiva	
D	Difusividade mássica	$[m^2 s^{-1}]$
D	Tensor de difusividade mássica	$[m^2 s^{-1}]$
e	Energia interna específica	[J kg ⁻¹]
E	Módulo de Young	[MPa]
E _B	Energia associada ao campo magnético	[J]
e _x	Vetor unitário paralelo à direção coordenada x	
e _y	Vetor unitário paralelo à direção coordenada y	
f	Função arbitrária	
\mathbf{F}_{b}	Força de corpo resultante, por unidade de volume	$[N m^{-3}]$
g	Aceleração da gravidade	$[m s^{-2}]$
G	Escalar genérico	
h	Entalpia interna específica	[J kg ⁻¹]
h^{o}_{sp}	Entalpia de sorção	$[J kg^{-1}]$
$h^{ m o}_{ m vap}$	Entalpia de vaporização	[J kg ⁻¹]
Н	Coeficiente de transporte convectivo	
Ι	Matriz unidade	
j	Fluxo difusivo	$[\text{kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}]$
J	Fluxo da propriedade q	
JAC	Matriz jacobiana, método de Newton-Raphson	
k	Constante na equação de Gordon-Taylor	

K	Tensor permeabilidade	[m ²]
k _G	Constante na equação de GAB	
\mathbf{k}_{SB}	Constante de Stefan-Boltzman	$[kJ m^2 K s^{-1}]$
L	Coeficiente fenomenológico	
m	Massa	[kg]
М	Magnetização	
M_k	Massa molecular	[kg]
n	Vetor normal à superfície S	
n	Vértices do triângulo, Figura 6.3	
Р	Pressão	[Pa]
Рор	População de determinado tempo de relaxação	[%]
q	Fluxo de calor	$[W m^{-2}]$
Q	Aquecimento volumétrico por unidade de volume	$[W m^{-3}]$
R	Constante universal dos gases	$[J mol^{-1} K^{-1}]$
\mathbf{R}^2	Coeficiente de correlação de um ajuste	
S	Entropia	
S	Vetor normal à superfície S	$[m^2]$
S	Superfície	$[m^2]$
$\mathbf{S}_{\mathbf{V}}$	Magnitude do encolhimento volumétrico	
t	tempo	[s]
Т	temperatura	[K]
Т	Tensor total de "stress" interno	[N m ⁻²]
T_1	Tempo de relaxação longitudinal	[ms]
T_2	Tempo de relaxação transversal	[ms]
TD	Tensor taxa de deformação	
Tg	Temperatura de transição vítrea	[°C]
u	Velocidade de deslocamento da superfície S	$[m s^{-1}]$
UR	Umidade relativa	[%]
v	Velocidade	$[m s^{-1}]$
V	Volume	[m ³]
W	Fração mássica	
x	Direção coordenada	

Х	Teor de umidade, base seca	[(kg água)(kg sólido
		seco) ⁻¹]
$\mathbf{X}_{\mathbf{m}}$	Constante na equação de GAB. Às vezes referido	[(kg água)(kg sólido
	como teor de umidade da camada monomolecular	seco) ⁻¹]
У	Direção coordenada	
Y	Umidade absoluta do ar	[(g água)(kg ar seco) ⁻¹]
Z	Fração molar na fase gasosa	

Letras Gregas

α	Coeficiente de ajuste, Eq. 3.5	
β	Coeficiente de expansão hídrica ou coeficiente de	
	encolhimento	
χ	Coeficiente de ajuste, Eq. 3.5	
δ	Incerteza	
Δ	Coeficiente de ajuste, Eq 6.82	
ε	Porosidade	
ε	Tensor deformação, com componentes ε_{ij}	
ε _i	Fração volumétrica da fase i	
φ	Ajuste linear de uma propriedade	
$\Phi_{\rm A}$	Fonte ou sumidouro da espécie A	$[\text{kg m}^{-3} \text{ s}^{-1}]$
$\Phi_{\rm e}$	Fonte ou sumidouro interno de calor	[W m ⁻³]
Φ_{ϕ}	Geração da função q por unidade de volume e tempo	
γ	Razão geomagnética	$[MHz T^{-1}]$
Г	Vetor de equações, método de Newton-Raphson	
η	Viscosidade	$[\text{kg cm}^{-1} \text{ s}^{-1}]$
φ	Propriedade ou função geral	
$\boldsymbol{\phi}_i$	Propriedade ou função geral, relativa à fase i	
θ	Coeficiente de ajuste, Eq. 6.77	
λ	Condutividade térmica	$[W m^{-1} K^{-1}]$
λ_1	Primeiro coeficiente de Lamé	

λ_2	Segundo coeficiente de Lamé	
μ	Potencial químico	
$\mu_{\rm B}$	Momento magnético	
θ	Propriedade genérica independente	
ρ	Concentração mássica	$[\text{kg m}^{-3}]$
σ	Área superficial específica	$[m^2 kg^{-1}]$
σ	Stress	[Pa]
τ	Tensor de deformações	
τ	Tempo entre os ecos na seqüência CPMG	[ms]
υ	Coeficiente relativo à energia de sorção	
ω	Critério de mudança de fase	
Ω	Freqüência de precessão	[MHz]
ξ	Critério de mudança de fases de Luikov	
Ξ	Coeficiente termogradiente	$[K^{-1}]$
ψ	Coeficiente de ajuste, Eq. 6.77	
ζ	Coeficiente de ajuste, Eq. 6.77	

Super e Subscritos

∞	Valor no seio da fase fluida
0	Valor inicial
А	Espécie
a	Ar seco
b	Fase adsorvida
c	Centróide
С	Relativo ao gradiente de concentração
CS_V	Relativo aos gradientes de concentração e de encolhimento
СТ	Relativo aos gradientes de concentração e de temperatura
DIF	difusivo
eff	Valor efetivo
eq	Valor no equilíbrio

i	Fase i, com i = b, l ou g
Ι	Contador para os volumes de controles
int	Propriedade intrínseca
j	Fase j, com j = b, l ou g
g	Fase gasosa
k	Componente
1	Fase líquida
livre	Encolhimento livre, sem restrições termomecânicas
m	Mássico
Μ	Mecânico
0	Valor <i>bulk</i>
r	Propriedade relativa
R	Referência
S	Fase sólida
S	Superfície
sat	Saturação
sp	Sorção
Т	Relativo ao gradiente de temperatura
TC	Relativo aos gradientes de temperatura e concentração
TS_{V}	Relativo aos gradientes de temperatura e encolhimento
term	Térmico
V	Vapor
V	Volume
х	Direção coordenada
XT	Relativo aos gradientes de teor de umidade e de temperatura
W	Água
у	Direção coordenada

1 INTRODUÇÃO

O processo de secagem de materiais sólidos é uma operação unitária que tem sido utilizada para facilitar o armazenamento e transporte de diversos materiais. É importante o conhecimento das propriedades físicas e mecânicas do material a fim de prever seu comportamento durante a secagem. O encolhimento de materiais durante este processo pode ser prejudicial à qualidade do produto final, devido a alterações de forma e volume potencialmente indesejáveis, além de danos mecânicos como fraturas e fissuras.

A redução de volume do material durante a secagem é comumente atribuída ao desequilíbrio mecânico causado pela remoção de água. O material úmido pode ser considerado como uma mistura de, no mínimo, duas fases: a matriz sólida e a água líquida, em equilíbrio mecânico. Quando a água é removida do interior da matriz sólida, a diferença entre a pressão externa e a pressão interna leva ao aparecimento de tensões que podem causar a redução de volume do material. Por esta razão, processos de secagem do material sob vácuo minimizam alterações na estrutura sólida ao criar uma diferença menor entre a pressão externa e a pressão interna.

Dependendo das características do material e das condições de operação, estas tensões de secagem podem não ser uniformes. Tensões localizadas levam a um encolhimento maior de algumas regiões do material, causando não só a redução do volume global mas também alterações na forma do material. Em casos extremos, a diferença das tensões em regiões do material pode levar ao aparecimento de fissuras na superfície e até mesmo à quebra da estrutura sólida.

A inclusão destes efeitos em estratégias de modelagem matemática da secagem levaria a melhores resultados e possibilitariam a descrição e previsão destes efeitos secundários ao processo. Assim, nos dias de hoje, o conhecimento aprofundado das propriedades físicas dos materiais e de suas alterações durante a secagem são requisitos fundamentais para a otimização desse processo.

Este trabalho propõe o estudo teórico-experimental do processo de encolhimento de um material deformável. Os objetivos específicos deste trabalho são:

 estudar o processo de encolhimento e/ou deformação durante a secagem, com ênfase na análise das influências das condições de processo sobre a redução de volume da amostra;

estudar a relação entre a temperatura de transição vítrea e o encolhimento;

 analisar a distribuição de umidade no material, através de ressonância magnética nuclear;

 desenvolver uma descrição matemática dos fenômenos de transferência durante a secagem e formular a resolução numérica das equações obtidas utilizando uma estratégia apropriada;

 fazer uma revisão sobre as estratégias de incorporação dos efeitos do encolhimento e selecionar a estratégia mais apropriada.

Bananas de variedade Musa acuminata, subgrupo Cavendish, ou Musa AAA, foram escolhidas como caso de estudo. A seleção foi baseada na importância que esta fruta possui no Brasil e na existência de alguns estudos de secagem com encolhimento desta fruta existentes na literatura (por exemplo, QUEIROZ, 1994; LIMA *et al.*, 2002; BOUDHRIOUA *et al.*, 2002).

Este trabalho está dividido em sete capítulos. Após este capítulo de introdução, o segundo capítulo traz uma breve revisão bibliográfica focalizando os modelos matemáticos de secagem que incluem os efeitos do encolhimento e ainda traz algumas notas sobre a técnica de Ressonância Magnética Nuclear e sobre a estrutura do fruto de banana. Os três capítulos seguintes trazem informações sobre a metodologia experimental utilizada e os resultados experimentais obtidos e discutidos. O sexto capítulo apresenta o modelo matemático da secagem e a resolução numérica aplicada. Finalmente, o último capítulo apresenta as conclusões deste trabalho e as sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Conforme os objetivos do trabalho, apresenta-se neste capítulo uma breve revisão bibliográfica dos processos de secagem com encolhimento, incluindo as estratégias de modelagem desse processo e as relações entre o encolhimento e a temperatura de transição vítrea. Apresenta-se também uma descrição da técnica de ressonância magnética nuclear de baixa resolução.

A descrição clássica do processo de secagem contempla a existência de dois períodos distintos, um primeiro período quando a superfície do material está saturada e a taxa de secagem é constante e um segundo período quando a difusão interna é importante e a taxa de secagem é decrescente. No período de taxa constante, a umidade no interior do material está presente essencialmente na forma líquida e a taxa de secagem é influenciada pelas condições externas. No entanto, esta descrição não é adequada à secagem de materiais deformáveis. A secagem deste tipo de material raramente apresenta um período de taxa de secagem constante.

MAY & PERRÉ (2002) demonstraram que a existência do período de taxa de secagem constante está condicionada a duas restrições: a pressão na superfície igual à pressão de saturação e uma área de transferência constante. Como durante a secagem de materiais deformáveis a segunda condição não é satisfeita, o período de taxa constante pode não ser observado. Os autores consideraram a redução do volume do material e, conseqüentemente, a redução de sua área superficial, e mostraram que a razão entre a taxa de secagem e a área superficial se mantém constante durante o primeiro período de secagem. Esta razão, que define a densidade de fluxo mássico de umidade, é dependente apenas das condições externas. Assim, a descrição do primeiro período de secagem utilizando o conceito de densidade de fluxo mássico constante é mais adequada. Com este resultado, os autores defendem fortemente a consideração do processo de encolhimento na modelagem da secagem de materiais deformáveis.

Um dos fatores que determinam a magnitude do encolhimento do material é a quantidade de água removida. Quando seu teor de umidade inicial é alto, o material úmido exibe um comportamento borrachoso e assim sua matriz sólida possui uma maior mobilidade. Ademais, a água está presente dentro da matriz sólida quase exclusivamente na fase líquida e seu transporte durante a secagem ocorre por capilaridade. Neste estágio da secagem, a redução de volume compensa total ou quase totalmente o volume de água líquida removida e o encolhimento é dito ideal (MERCIER *et al.*, 2002).

À medida que o processo de secagem evolui e o teor de umidade diminui, o material se torna vítreo com uma menor mobilidade e a taxa de encolhimento é reduzida. A redução do volume do material não compensa a remoção de água e inicia-se a formação dos espaços "vazios" no interior da matriz sólida e o encolhimento é dito não ideal. Neste estágio, o transporte interno de umidade deixa de ser exclusivamente por escoamento líquido e outros mecanismos como a difusão pela fase gasosa começam a ocorrer. No decorrer da secagem, estes mecanismos se tornam dominantes (ACHANTA *et al.*, 1997).

A relação entre a taxa de encolhimento e a mobilidade da matriz sólida é freqüentemente explicada através da teoria da temperatura de transição vítrea. Segundo esta teoria, o material não sofre encolhimento se o processo de secagem ocorre abaixo da temperatura de transição vítrea, quando ele apresenta comportamento vítreo. Em contrapartida, quanto maior for a temperatura do material durante a secagem em relação à temperatura de transição vítrea, maior será o encolhimento (RAHMAN, 2001).

A temperatura de transição vítrea é uma propriedade do material que é função do teor de umidade e aumenta no decorrer da secagem. Quando o material apresenta alto teor de umidade, no início da secagem, a sua temperatura de transição vítrea é baixa e, conseqüentemente, a matriz possui uma maior mobilidade. À medida que a umidade é removida do material, há um aumento da temperatura de transição vítrea e, caso essa temperatura ultrapasse o valor de processo, a mobilidade da matriz é reduzida. Existem diferentes exemplos de materiais que quando úmidos exibem comportamento borrachoso, gradativamente se tornando vítreos no decorrer da secagem (BANASZAK & KOWALSKI, 2002).

A taxa de secagem também pode apresentar influência sobre a magnitude do encolhimento. Quando um material é exposto a condições que favorecem uma taxa de secagem mais elevada, como altas temperaturas, a superfície é rapidamente seca e pode perder sua mobilidade formando uma crosta. Este comportamento ocorre porque a superfície seca primeiro e atinge o estado vítreo enquanto o interior do material ainda está úmido e borrachoso (RATTI, 1994). A partir deste ponto, se esta crosta se mantiver intacta,

a remoção de umidade é compensada pela formação de poros internos e o produto final seco é um sólido altamente poroso (RAHMAN, 2001).

A situação oposta é encontrada quando a taxa de secagem é baixa. Neste caso, o gradiente interno de teor de umidade não é pronunciado e todo o material mantém sua mobilidade durante a maior parte da secagem. O resultado é um sólido denso (ACHANTA *et al.*, 1997).

2.1 Modelos matemáticos de secagem que incluem o encolhimento

Nesta seção, uma breve revisão das formulações mais utilizadas para a modelagem da secagem com encolhimento é apresentada, incluindo as equações que descrevem estas formulações. Uma versão mais completa desta revisão encontra-se em KATEKAWA & SILVA (2006).

Existem diversos trabalhos na literatura comparando resultados de simulações levando ou não em conta o encolhimento (por exemplo, ROSSELLÓ *et al.*, 1997; SIMAL *et al.*, 1998; QUEIROZ & NEBRA, 2001; ISLAM & MUJUMDAR, 2003). Analisando-se estes trabalhos concluiu-se que uma descrição eficiente do processo de secagem só é atingida considerando o encolhimento do material, principalmente nas áreas de alimentos, produtos agrícolas, madeira e cerâmicas, nas quais o encolhimento é um aspecto chave no processo de desidratação.

Na maioria dos trabalhos publicados, no entanto, o encolhimento não é levado em conta nas equações de balanço. As equações utilizadas são comumente emprestadas de uma situação sem encolhimento e aplicadas à situação com encolhimento. A variação do volume do material é simulada através de artifícios numéricos, como a alteração do domínio de computação. Neste caso, o domínio é considerado fixo durante cada passo de tempo e é atualizado continuamente.

Segundo BEAR (1991), o primeiro passo no processo de modelagem é uma descrição verbal do sistema de interesse ou, como o autor o denomina, a construção do modelo conceitual. Este modelo conceitual é então traduzido no modelo matemático, que deve ser resolvido para a obtenção dos resultados desejados. A primeira parte do modelo conceitual consiste na descrição física do sistema, como dimensionalidade e composição. A

Tabela 2.1 lista algumas considerações estruturais necessárias para a construção do modelo de secagem e as conseqüências delas. Alguns autores, no entanto, não passam por esta etapa, construindo um modelo genérico e tratando de considerações simplificadoras em cada caso.

Tabela 2.1 - Considerações estruturais para elaboração de um modelo conceitual de

secagem

Considerações	Implicações				
Mistura binária (fase	Apenas uma equação de balanço para umidade é				
sólida e água líquida)	necessária.				
	O encolhimento volumétrico é linear. Não há formação				
	de poros.				
	Um balanço de momento não é necessário para o caso unidimensional.				
Mistura ternária (fases	Uma equação de balanço para a fase gasosa é necessária				
sólida, líquida e gasosa)	O encolhimento volumétrico pode ser não linear. A				
Solian, Infalan e Bussea)	formação de poros pode ser considerada.				
5 I I I I I					
Material homogêneo	Necessariamente mistura binária.				
	O modelo de difusão líquida é aplicável.				
Matarial hatara aînce. Cada face nada con tratada como umo face ham					
formado por fases	Necessita de relações para as interfaces				
contínuas					
Material heterogêneo	Não requer consideração de mistura binária .				
formado por fases	Teoria da difusão líquida não é aplicável. Um coeficiente				
descontínuas	efetivo e/ou uma forma da Lei de Darcy deve ser usado.				
Isotronia	Coeficientes de transporte são escalares				
Isotiopiu	conteiences de transporte suo escutares.				
Anisotropia Pelo menos um coeficiente de transporte dev					
	tensor.				
	Simulação no mínimo bidimensional.				

Fonte: KATEKAWA & SILVA, 2006

A segunda parte do modelo conceitual consiste no processo de transferência em si, desde a seleção das variáveis utilizadas até a escolha da formulação para a descrição do processo de secagem. Ao se considerar a existência de duas ou mais fases, a aplicação das equações de balanço macroscópicas mão pode ser direta, apesar de muitos autores não considerarem esta restrição. A saída é muitas fezes utilizar médias volumétricas das variáveis em um elemento representativo (BEAR, 1991), que possibilita o tratamento do meio descontínuo como um *continuum*. Apesar disso, existem alguns autores que, mesmo tratando o material seco como um meio contínuo, computam as influências das interfaces nas propriedades de transporte, utilizando o que se chama de problema *closure* (vide, por exemplo, MAURO, 1998).

2.1.1 Balanço de umidade

A Tabela 2.2 apresenta exemplos de equações de balanço de massa encontradas na literatura e utilizadas para descrever processos de secagem com encolhimento. A equação (2.1) é a forma mais encontrada, sendo que existem variações quanto à variável dependente empregada.

COMPOSADA *et al.* (1998) procuraram levar em conta a influência da redução da área de seção perpendicular à direção de transferência, em casos de encolhimento bidimensional. O resultado é a equação (2.2), com um termo adicional à direita da equação que depende da geometria do material.

MAJUMDAR *et al.* (1995) escreveram a equação (2.3) para água líquida apenas, adicionando um termo para a adsorção/dessorção de água. TSUKADA *et al.* (1991) seguem o mesmo procedimento para água líquida e vapor, chegando à peculiar equação (2.4).

KOWALSKI (2000) faz uma série de considerações teóricas sobre um termo adicional à equação (2.4), que se torna então a equação (2.5). Este termo adicional representa a evaporação interna de umidade e é análogo ao critério de mudança de fase de Luikov. Apesar de existir um procedimento experimental para sua determinação (BENET. & JOUANNA, 1982), o autor o desconsidera na resolução das equações de balanço.

As equações (2.6-2.9) apresentam um termo referente ao transporte convectivo de umidade. Este termo representa os efeitos da velocidade de encolhimento do sólido. Na equação (2.7), uma representação baseada em coordenadas materiais é utilizada. Nas equações (2.8- 2.9), os autores consideram umidade em fases líquida, vapor e ligada.

Equação de balanço de umidade		Referência
$\frac{\partial X}{\partial t} = -div\mathbf{j}_{\mathbf{m}}$	(2.1)	FUSCO et al., 1991
$\frac{\partial X}{\partial t} = -div\mathbf{j}_{\mathbf{m}} + f(X)$	(2.2)	COMPOSADA et al., 1998
$\frac{\partial X}{\partial t} = -div\mathbf{j}_{\mathbf{m}} + \frac{\partial X_b}{\partial t}$	(2.3)	MAJUMDAR et al., 1995
$\frac{\partial C}{\partial t} = -div\mathbf{j}_{\mathbf{m}} + \boldsymbol{\xi}\frac{\partial C}{\partial t}$	(2.4)	TSUKADA et al., 1991
$\frac{\partial X_i}{\partial t} = -div \mathbf{j}_{\mathbf{m}} \pm \omega \left(\frac{\mu_v}{T_v} - \frac{\mu_l}{T_l}\right) \qquad i = 1, g$	(2.5)	KOWALSKI, 2000
$\frac{\partial \langle \boldsymbol{\rho}_l \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\langle \boldsymbol{\rho}_l \rangle \langle \mathbf{v}_s \rangle^s \right) = -div \mathbf{j}_{\mathbf{m}}$	(2.6)	JOMAA & PUIGGALI, 1991
$\frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{X}{1 + \beta X} \right] + div \left[\frac{X \cdot \mathbf{v}_s}{1 + \beta X} \right] = -div \mathbf{j}_{\mathbf{m}}$	(2.7)	AZZOUZ et al., 2002
$\frac{\partial}{\partial t} \left(\varepsilon_{l} \rho_{l} + \varepsilon_{v} \langle \rho_{v} \rangle^{g} + \langle \rho \rangle_{b} \right) $ + $\nabla \cdot \left(\rho_{v} \mathbf{y}_{i} + \langle \rho_{v} \rangle^{g} \mathbf{y}_{i} + \langle \rho_{v} \mathbf{y}_{i} \rangle \right) = -div\mathbf{i}$	(2.8)	PERRÉ & PASSARD, 2004
$\frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_{i=l,b,g} \varepsilon_i \langle \rho_i \rangle^i \right) + \nabla \cdot \left[\sum \varepsilon_i \langle \rho_i \rangle^i \left(\langle \mathbf{v}_i \rangle^i - \langle \mathbf{v}_s \rangle^s \right) + \right] = -div \mathbf{j}_{\mathbf{m}}$	(2.9)	SILVA, 2000

Tabela 2.2 - Equações de balanço de umidade

Para expressar a densidade de fluxo de umidade nas equações de balanço, algumas hipóteses sobre os mecanismos de transferência precisam ser feitas. Exemplos de expressões utilizadas em modelos de secagem com encolhimento são encontrados na

Tabela 2.3. A situação mais simples é admitir transporte de umidade por difusão molecular, de modo que a primeira lei de Fick seja válida. No entanto, MISRA & YOUNG (1980) afirmam que o uso da lei de Fick está atrelado à hipótese de uma resistência homogênea à densidade de fluxo de massa. A equação (2.10) é a forma da lei de Fick apresentada por BIRD *et al.* (2002); no entanto, a forma mais utilizada em secagem é a equação (2.11).

O coeficiente D relacionado à difusão molecular é fortemente dependente da temperatura e do teor de umidade, apesar de alguns autores utilizarem um valor médio sobre o tempo de secagem simulado. A dependência em relação à temperatura é usualmente

representada por uma equação do tipo Arrhenius, enquanto que a dependência em relação ao teor de umidade é representada por uma variedade de formas. Para materiais anisotrópicos quanto ao transporte de umidade, o coeficiente D possui característica tensorial.

A influência direta do encolhimento no valor do coeficiente de difusão foi relatada por diversos autores (por exemplo, QUEIROZ & NEBRA, 2001). De acordo com ISLAM & MUJUMDAR (2003), este efeito é esperado devido à redução do caminho de difusão dado a redução das dimensões do material. Na equação (2.12), os autores fizeram uma adaptação ao coeficiente de difusão para descrever a dependência em relação à redução de volume.

Equação de densidade de fluxo de umidade		Referência
$\mathbf{j}_{\mathbf{m}} = -\boldsymbol{\rho}_{s} \mathbf{D} \cdot \mathbf{grad} \left(\frac{C}{\boldsymbol{\rho}_{s}} \right)$	(2.10)	ISLAM et al., 2003
$\mathbf{j}_{\mathbf{m}} = -\mathbf{D} \cdot \mathbf{grad} X$	(2.11)	SUAREZ & VIOLLAZ, 1991
$\mathbf{j}_{\mathbf{m}} = -\frac{\mathbf{D}}{\left(1 + \beta X\right)^2} \cdot \mathbf{grad} X$	(2.12)	CHEMKI <i>et al.</i> , 2004
$\mathbf{j}_{\mathbf{m}} = -\frac{\rho_g}{1-z} \frac{\varepsilon \cdot \rho_s}{\rho_o} \frac{M_l}{M_a} \mathbf{D} \cdot \mathbf{grad} y$	(2.13)	ROMAN et al., 1983
$\mathbf{j_m} = - \left\langle oldsymbol{ ho}_g ight angle^g \mathbf{D}_{e\!f\!f}^g abla rac{\left\langle oldsymbol{ ho}_l ight angle^g}{\left\langle oldsymbol{ ho}_g ight angle^g}$	(2.14)	PERRÉ & PASSARD, 2004
$\mathbf{j}_{\mathbf{m}} = -\frac{\mathbf{K}}{g} \cdot \mathbf{grad}P$	(2.15)	MAJUMDAR et al., 1995
$\mathbf{j}_{\mathbf{m}} = -arepsilon_l \frac{\mathbf{K}}{\eta_l} \cdot \left(E \cdot \mathbf{grad} arepsilon_l + arepsilon_l \mathbf{grad} (arepsilon_l \eta_o) ight)$	(2.16)	ACHANTA et al. 1997
$egin{aligned} \mathbf{j_m} &= -\mathbf{L} \cdot \mathbf{grad} \mu \ \mu_i &= \mu_i ig(arepsilon_{ij}, T_R, X ig) \end{aligned}$	(2.17)	KOWALSKI, 2000
$\mathbf{j}_{\mathbf{m}} = -\mathbf{L} \cdot \mathbf{grad} X - \Xi \mathbf{L}_{XT} \cdot \mathbf{grad} T$	(2.18)	IRUDAYARAJ & HAGHIGHI, 1993
$\mathbf{j}_{\mathbf{m}} = -\mathbf{L}_{C} \cdot \mathbf{grad}C - \mathbf{L}_{CT} \cdot \mathbf{grad}T - \mathbf{L}_{CS_{V}} \cdot \mathbf{grad}S_{V}$	(2.19)	FURUTA & HAYAKAWA, 1992a

Tabela 2.3 - Equações de densidade de fluxo de umidade

No entanto, quando o coeficiente de difusão é medido a partir de dados experimentais de secagem, os efeitos do teor de umidade e do encolhimento não podem ser separados. Neste caso, quando o coeficiente de difusão é correlacionado com o teor de umidade, o efeito do encolhimento está embutido. FRÍAS *et al.* (2002), usando ressonância magnética nuclear, observaram que apesar do processo de secagem de arroz levar a apenas 5% de encolhimento radial, o encolhimento da matriz de amido influenciou o valor do coeficiente de difusão. Há algumas tentativas de correlacionar o coeficiente de difusão com a distribuição do tamanho de poros para uma matriz rígida (van der ZANDEN *et al.*, 1996a; van der ZANDEN *et al.*, 1996b), mas nenhuma referência a trabalhos incluindo o efeito da variação de dimensão ou mesmo porosidade foi encontrada

A difusão líquida pode não ser o único mecanismo responsável pelo transporte de umidade no material seco. O emprego da lei de Fick é criticado por muitos autores, segundo FORTES & OKOS (1980). Além da difusão, BRUIN & LUYBEN (1980) listam a capilaridade e a difusão de superfície como mecanismos de transporte de umidade na forma líquida, Os mesmos autores ainda apresentam a possibilidade de transporte de umidade na fase gasosa através de difusão de Knudsen, difusão de Stefan, difusão mútua, escoamento de Poiseuille e evaporação-condensação. WAANANEN *et al.* (1993) fizeram uma extensa revisão da literatura e listam diversos trabalhos sobre modelagem matemática da secagem com os mecanismos considerados em cada um.

A equação (2.13) é um exemplo de expressão para a densidade de fluxo de umidade na forma vapor considerando o mecanismo de difusão em um meio estagnado. A equação (2.14) representa o transporte de umidade por difusão de vapor.

A complexidade de se considerar todos os mecanismos de transporte em um modelo torna a solução impraticável. Ademais, freqüentemente na maioria das situações apenas o efeito de alguns mecanismos citados são significativos. A fim de considerar a existência de mais de um mecanismo de transporte, diversos autores atribuem todos os efeitos a um coeficiente de difusão efetivo. Tal coeficiente foi descrito pela primeira vez por Luikov (KEEY, 1972). Existem algumas tentativas de predizer a evolução deste coeficiente de difusão efetivo durante a secagem (vide, por exemplo, SILVA *et al.*, 2000),

A primeira lei de Fick é substituída por alguns autores pela lei de Darcy na descrição do transporte de umidade na secagem, como por exemplo nas equações (2.15-

2.16). A forma mais simples da lei de Darcy expressa a proporcionalidade da velocidade do escoamento de um fluido e o potencial de escoamento, que engloba o gradiente de pressão existente e a contribuição da gravidade. Apesar de ter uma origem empírica, a lei de Darcy possui derivação teórica (vide, por exemplo, WHITAKER, 1986) e pode ser utilizada em vez da equação de balanço de momentum para as fases fluidas (BEAR, 1991). Para secagem isotérmica de um sistema binário, desconsiderando os efeitos da gravidade, o gradiente de pressão se reduz a um gradiente de teor de umidade (ou equivalente) e a expressão matemática da lei de Darcy se torna idêntica à da lei de Fick. Neste caso, o coeficiente de permeabilidade adquire a forma de um coeficiente de pseudo-difusão (PERRÉ & MAY, 2001).

A lei de Darcy é aplicável a misturas multifásicas, ao contrário da lei de Fick que é limitada a sistemas homogêneos. ACHANTA *et al.* (1997) argumentam que, por essa razão, a primeira é preferível. A aplicação direta da lei de Darcy a sistemas deformáveis é questionável; uma modificação para levar em conta a viscosidade da matriz sólida é proposta por ACHANTA & CUSHMAN (1994) e ACHANTA *et al.* (1994), na forma da equação (2.16). PREZIOSI & FARINA (2002) mencionam que modificações na lei de Darcy devem ser feitas para considerar também os efeitos da transferência de massa entre a fase sólida e as fases fluidas.

Alternativamente, em vez de considerar um determinado mecanismo, alguns autores escolhem adotar uma formulação fenomenológica. Nesta formulação, vista nas equações (2.17-2.18), a densidade de fluxo de umidade é expresso como função de forças termodinâmicas, que podem ser um gradiente de teor de umidade (ou equivalente) e um gradiente de temperatura. LUIKOV (1975) define uma terceira força termodinâmica, o gradiente de pressão, que foi alterado para gradiente de magnitude de encolhimento para ser empregado a materiais deformáveis por FURUTA & HAYAKAWA (1992a), resultando na equação (2.19). Esta abordagem foi utilizada também por ITAYA *et al.* (1995). Relações lineares entre a densidade de fluxo de umidade e a força termodinâmica são empregadas por satisfazerem a inequação de entropia e representar bem dados experimentais (de GROOT & MAZUR, 1984).

Ainda seguindo uma formulação fenomenológica, alguns autores (por exemplo, ZHANG & MUJUMDAR, 1992) relacionam o coeficiente de difusão mássica ao coeficiente de termo-difusão, como na equação (2.17), via um coeficiente "termogradiente", seguindo os trabalhos de LUIKOV (1966), que por sua vez fez uma adaptação das relações de ONSAGER (1931a,b). De qualquer maneira, o emprego das relações de Onsager a meios descontínuos e mesmo a necessidade da aplicação da termodinâmica de processos irreversíveis à secagem são controversos. WHITAKER (1988) critica abertamente esta formulação, enquanto que ROSE (2000) afirma que as relações de Onsager devem ser utilizadas ao invés da lei de Darcy, a não ser que existam evidências experimentais contrárias. BIOT (1962), por sua vez, diz que a lei de Darcy e as relações de Onsager estão intimamente ligadas. SARMENTO *et al.* (2004) argumentam que uma relação fenomenológica não tem fundamento físico e deve ser evitada.

Além das aplicações freqüentemente utilizadas em engenharia, referências sobre transporte de umidade em meios porosos são abundantes em física de solos. NOVAK & COULMAN (1975) detectaram uma falta de comunicação entre estas duas áreas. O movimento de umidade em referências sobre física dos solos comumente seguem o trabalho clássico de PHILIP & de VRIES (1957), no qual o transporte de umidade líquida é descrito por uma formulação Darciniana e o transporte de vapor por uma lei Fickiana. A teoria da consolidação é igualmente utilizada para descrever as relações entre transporte de umidade e deformações, levando à utilização do gradiente de tensões como força motriz ao transporte de umidade na lei de Darcy (SHISHIDO *et al.*, 1992).

2.1.2 Balanço de energia

Quanto ao balanço de energia, três hipóteses podem ser feitas sobre o processo de secagem. No decorrer do processo, pode-se admitir que o material mantém uma temperatura constante; alternativamente, admite-se que o material exiba um perfil de temperaturas uniforme ou não-uniforme. No primeiro caso, o processo é dito isotérmico pois a energia fornecida ao material é totalmente consumida na evaporação de umidade. Exemplos de trabalhos que consideram a secagem isotérmica são MISRA & YOUNG (1980); ROSSELLÓ *et al.* (1997); DI MATTEO *et al.* (2003). A secagem pode ser considerada isotérmica quando fica restrita ao primeiro período ou quando o material possui baixo teor de umidade inicial.

Quando a possibilidade da existência de um perfil de temperatura no material é admitida, uma equação de balanço de energia é necessária. A Tabela 2.4 apresenta

exemplos de referências com diferentes formulações empregadas, bem como as equações resultantes.

Balanço de energia		Referências
$mC_{P}\frac{dT}{dt} = Ha(T_{\infty} - T) + k_{SB}(T_{R}^{4} - T^{4}) + h_{vap}^{o}\frac{d\overline{X}}{dt}$	(2.20)	DUFOUR et al., 2004
$\rho C_{P} \frac{\partial T}{\partial t} = -div\mathbf{q}$	(2.21)	HASATANI et al., 1992
$\rho C_P \frac{\partial T}{\partial t} = -div\mathbf{q} + \rho Q$	(2.22)	SANGA et al., 2002
$\rho C_{P} \frac{\partial T}{\partial t} = -div\mathbf{q} + \rho Q + h_{vap}^{o} \xi \frac{\partial C}{\partial t}$	(2.23)	HASATANI & ITAYA, 1996
$\rho_s \frac{\partial s(\varepsilon_{ij}, T_R, \mu_i)}{\partial t} T = -div\mathbf{q} + \rho Q$	(2.24)	KOWALSKI, 2003
$\rho C_{P,s} \frac{\partial T}{\partial t} = h_{sp}^{o} \frac{\partial X}{\partial t} - div \mathbf{q} + C_{P,t} \cdot \mathbf{j}_{\mathbf{m}} \cdot \mathbf{grad}T$	(2.25)	MAJUMDAR et al., 1995
$\langle \rho C_P \rangle \frac{\partial \langle T \rangle}{\partial t} + \left(\langle \rho C_P \rangle \langle \mathbf{v}_s \rangle^s - C_{P,l} \mathbf{j}_m \right) \cdot \mathbf{grad} \langle T \rangle = -div\mathbf{q}$	(2.26)	MERCIER et al., 2002
$\frac{\partial}{\partial t} \left[\rho_s \left(h_o + X \cdot h_l \right) \right] + \nabla \cdot \left(\rho_l h_l \mathbf{j}_{m,l} \right) = -div\mathbf{q} + \rho Q$	(2.27)	PERRÉ & MAY, 2001
$\frac{\partial}{\partial t} \left(\varepsilon_{l} \rho_{l} h_{l} + \varepsilon_{g} \left(\left\langle \rho_{v} \right\rangle^{g} h_{v} + \left\langle \rho_{a} \right\rangle^{g} h_{a} \right) + \left\langle \rho_{b} h_{b} \right\rangle + \rho_{o} h_{s} - \varepsilon_{g} P_{g} \right)$	(2.28)	PERRÉ & PASSARD, 2004
$+\nabla \cdot (\rho_{l}h_{l}\mathbf{v}_{l} + (\langle \rho_{v} \rangle^{s}h_{v} + \langle \rho_{a} \rangle^{s}h_{a})\mathbf{v}_{s} + h_{b}\langle \rho_{b}\mathbf{v}_{b}\rangle) = -div\mathbf{q}$		
$\frac{\partial}{\partial t} \left[\varepsilon_{l} \rho_{l} h_{l} + \varepsilon_{g} \left[\left\langle \rho_{v} \right\rangle^{s} h_{v} + \left\langle \rho_{a} \right\rangle^{s} h_{a} \right] + \left\langle \rho_{b} h_{b} \right\rangle \right] \\ + \nabla \cdot \left[\sum \varepsilon_{i} \left\langle \rho_{i} h_{i} \right\rangle^{i} \left[\left\langle \mathbf{v}_{i} \right\rangle^{i} - \left\langle \mathbf{v}_{s} \right\rangle^{s} \right] \right] = -div\mathbf{q}$	(2.29)	SILVA, 2000
$\left(i=\overline{b,l},g\right)$		

Tabela 2.4 -	Equações	de balanço	de energia
--------------	----------	------------	------------

"A resistência à transferência de calor é desprezível", "a condutividade térmica do material é infinita", "transferência de calor ocorre a uma velocidade significativamente maior que a transferência de umidade" são afirmações equivalentes utilizadas para justificar a hipótese de um perfil uniforme de temperatura. Esta situação difere da anterior na medida em que a temperatura é admitida constante no espaço e variável no tempo. A equação (2.20) representa uma forma mais completa do balanço de energia nesta situação. Nesta equação, o primeiro termo à direita é um termo de transporte convectivo na superfície do
material, o segundo termo refere-se ao calor fornecido por radiação e o último leva em conta o calor latente de vaporização da umidade. Em alguns trabalhos, o termo referente à radiação é desprezado face aos demais (por exemplo, MABROUK & BELGHITH, 1995).

Quando estas hipóteses não são válidas, o material exibirá um perfil de umidade não-uniforme durante a secagem. Um balanço diferencial de energia é necessário. A equação (2.21) é a forma mais freqüentemente encontrada na literatura de secagem. Na equação (2.22), o termo adicional refere-se ao aquecimento volumétrico, que também aparece nas equações (2.23, 2.24, 2.27).

Naturalmente, existem diversas formas possíveis para a equação de balanço de energia (vide BIRD *et al.*, 2002; SLATTERY, 1972). PERRÉ & MAY (2001) argumentam que a forma mais apropriada é aquela escrita em termos da entalpia de cada componente, considerando não somente a condução de calor mas também os efeitos convectivos. As equações (2.28, 2.29) são escritas em termos de entalpia. Os termos convectivos são levados em conta diretamente nas equações (2.25 - 2.29).

Por outro lado, KOWALSKI (2003) escreve a equação do balanço de energia em termos da entropia de cada constituinte na equação (2.24). Ao fazer isto, o autor expressa os efeitos cruzados entre os fenômenos de transferência de calor, massa e transformações mecânicas.

Como no caso do balanço de umidade, diversos autores fazem uso de uma versão simplificada do modelo de LUIKOV (1975), desprezando os gradientes internos de pressão. Luikov adota um termo na equação de balanço de energia para representar a evaporação de água no interior do material. Este termo é escrito em função de um parâmetro arbitrário que ficou conhecido como critério de mudança de fases de Luikov e é análogo ao coeficiente termogradiente descrito para as equações de balanço de umidade. Este critério aparece na equação (2.23). No entanto, esta formulação é altamente criticada (MOYNE & PERRÉ, 1991).

Como no caso do balanço de massa, uma equação para a densidade de fluxo de calor precisa ser definida. A Tabela 2.5 apresenta expressões da densidade de fluxo de energia encontradas na literatura. A condução de calor é freqüentemente o único mecanismo de transferência de calor considerado, levando ao uso da lei de Fourier, equação (2.30).

A aplicação da Lei de Fourier passa pelas mesmas discussões apresentadas para a lei de Fick. O coeficiente (ou tensor) de condutividade térmica na equação (2.30) pode representar apenas a condução, ou alternativamente ele pode ser um parâmetro efetivo que engloba os efeitos adicionais da evaporação-condensação. De qualquer forma, este coeficiente é fortemente influenciado pela temperatura e pelo teor de umidade. CHEMKHI *et al.* (2004) levam em conta a redução de volume na equação (2.31), seguindo derivação análoga àquela da equação (2.12) para o coeficiente de difusão.

Equação de densidade de fluxo de calor		Referências
$\mathbf{q} = -\lambda \cdot \mathbf{grad}T$	(2.30)	JIA et al., 2002
$\mathbf{q} = -\frac{\lambda}{\left(1 + \beta X\right)} \cdot \mathbf{grad}T$	(2.31)	CHEMKHI et al. 2004
$\mathbf{q} = -\left(\lambda + \Xi \frac{\xi . h_{vap}^{o} . D}{c_{o}}\right) \cdot \mathbf{grad}T - \left(\frac{\xi . h_{vap}^{o} . D}{c_{o}}\right) \cdot \mathbf{grad}X$	(2.32)	IRUDAYARAJ & HAGHIGHI, 1993
$\mathbf{q} = -\mathbf{L}_T \cdot \mathbf{grad}T - \mathbf{L}_{TC} \cdot \mathbf{grad}C$	(2.33)	ITAYA et al., 1995
$\mathbf{q} = -\mathbf{L}_T \cdot \mathbf{grad}T - \mathbf{L}_{TC} \cdot \mathbf{grad}C - \mathbf{L}_{TS_V} \cdot \mathbf{grad}S_V$	(2.34)	FURUTA & HAYAKAWA, 1992a
$\mathbf{q} = \left\langle \boldsymbol{\rho}_{g} \right\rangle^{g} \mathbf{D}_{eff}^{g} \left(h_{v} \nabla \frac{\left\langle \boldsymbol{\rho}_{v} \right\rangle^{g}}{\left\langle \boldsymbol{\rho}_{g} \right\rangle^{g}} + h_{a} \nabla \frac{\left\langle \boldsymbol{\rho}_{a} \right\rangle^{g}}{\left\langle \boldsymbol{\rho}_{g} \right\rangle^{g}} \right) + \boldsymbol{\lambda}_{eff} \nabla \left\langle T \right\rangle$	(2.35)	SILVA, 2000

Tabela 2.5 - Equações de densidade de fluxo de calor

Alguns autores consideram a densidade de fluxo de calor causado por um gradiente de teor de umidade (ou equivalente), como nas equações (2.32-2.34), o chamado efeito Dufour, que também tem suas raízes nas relações de Onsager (ONSAGER, 1931a, b). FURUTA & HAYAKAWA (1992a,b,c) seguem o mesmo procedimento feito para a equação de balanço de umidade para derivar a equação (2.34), adicionando um terceiro termo que define transferência de calor devido a um "gradiente de encolhimento". Na equação (2.35), o efeito da transferência de calor devido à difusão mássica é considerado em um termo separado do coeficiente de condução térmica.

2.1.3 Encolhimento

No final das contas, como visto nas seções anteriores, o modelo de transferência de calor e massa raramente é relacionado ao comportamento mecânico ou ao encolhimento. Uma exceção foi encontrada nos trabalhos de FURUTA & HAYAKAWA (1992a, b, c).

Diversas maneiras de levar em conta o encolhimento no modelo de secagem são encontradas na literatura. Como o encolhimento pode tornar o problema de secagem em um problema de fronteiras móveis, a maneira de levá-lo em conta traz conseqüências às técnicas de resolução do modelo proposto.

A estratégia mais simples e mais freqüente consiste em considerar que o encolhimento ocorre devido apenas à remoção de água líquida e formular uma expressão para uma ou mais dimensões materiais em função do teor de umidade, que pode ser puramente empírica ou possuir algum fundamento físico. Esta expressão é então utilizada para definir o domínio de resolução do modelo durante o processo simulado a cada instante de tempo, criando um efeito de malha computacional móvel. MAYOR & SERENO (2004) apresentam uma revisão da modelagem do encolhimento durante a secagem.

Normalmente, o encolhimento é considerado como sendo proporcional ao volume de água líquida removida do material durante a secagem. No entanto, para alguns materiais, a porosidade, definida aqui como fração volumétrica de ar no interior do material, não pode ser desprezada. Para incluir o efeito da formação de poros, alguns autores propõem modelos para o encolhimento em função explícita da porosidade ou que apresentam uma não-linearidade entre o volume e o teor de umidade do material. Independentemente da expressão escolhida, nesta estratégia a inclusão do encolhimento no modelo resulta na adição de uma expressão algébrica, o que explica porque esta formulação é preferida. A Tabela 2.6 lista exemplos de trabalhos que utilizam como estratégia a variação de domínio, utilizando uma expressão para definir o encolhimento. A tabela também lista a estratégia de resolução utilizada.

Em vez de redefinir o domínio a cada passo de tempo, pode-se utilizar a velocidade de deslocamento da fase sólida para descrever o encolhimento material. Para casos unidimensionais, a velocidade do sólido é obtida sem a necessidade de um balanço de *momentum* (JOMAA & PUIGGALI, 1991). Esta velocidade deve ser experimentalmente medida (AREGBA *et al.*, 1990) ou calculada a partir de relações de tensão-deformação

(MERCIER *et al.*, 2002). SILVA (2000) utilizou uma superposição de referenciais Euleriano e Lagrangiano para expressar explicitamente a velocidade de encolhimento.

Técnica de solução	Referência
Analítica	DI MATTEO et al., 2003
Diferenças finitas (MF)	AGARAS et al., 1988
Diferenças finitas (MM)	BALABAN & PIGOTT, 1988
Diferenças finitas (CS)	MABROUK & BELGHITH, 1995
Diferenças finitas (V)	KARIM & HAWLADER, 2005
Elementos finitos	BOWSER & WILHELM, 1995
Volumes finitos (V)	AZZOUZ et al., 2002
Volumes finitos (MM)	LIMA et al., 2002

Tabela 2.6 - Variação de domínio

Legenda:

MF – monitoramento da fronteira

MM – malha móvel (malha é atualizada a cada passo de tempo)

CS – coordenadas sólidas

V - esquema baseado na velocidade

Uma segunda estratégia, mais complicada, consiste em descrever o encolhimento durante a secagem como conseqüência dos efeitos mecânicos causados pela remoção de umidade do material. Nesta segunda estratégia, uma equação diferencial parcial é incorporada ao modelo e deve ser resolvida juntamente com as equações de transporte. HASATANI & ITAYA (1996) apresentam uma revisão dessa estratégia. Exemplos de trabalhos que utilizam esta estratégia são apresentados na Tabela 2.7.

Nessa formulação, se nenhuma restrição mecânica existir, o encolhimento é linearmente proporcional à remoção de água líquida, ou seja, o encolhimento é livre. No entanto, ao encolher, a fricção interna ao material pode gerar tensões mecânicas que atuam contra a redução nas dimensões, resultando em uma deformação total que é inferior à deformação livre, como demonstrado na equação (2.36). O segundo termo à direita desta equação representa o efeito adicional da expansão térmica, considerado por alguns autores.

A deformação mecânica pode ser relacionada à tensão pela equação (2.37).

$$\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{d} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{M} \tag{2.37}$$

A matriz **d** é a matriz constitutiva. Ela é expressa de acordo com o tipo de comportamento do material, isto é, elástico, viscoelástico, plástico.

Ademais, uma equação de equilíbrio mecânico deve ser satisfeita:

$$div(\mathbf{\sigma}) + \mathbf{F}_{\mathbf{b}} = \mathbf{0} \tag{2.38}$$

A formulação descrita acima é macroscópica, de modo que as interações entre as fases fluidas e o sólido não são consideradas (COUSSY, 1995). Outras formas de expressar a condição de equilíbrio são o teorema da taxa de trabalho virtual e a minimização da energia potencial.

A formulação baseada nos efeitos mecânicos teve origem na teoria da consolidação da física dos solos, mais especificamente dos trabalhos de Biot, que desenvolveu um modelo para a deformação de um meio poroso elástico preenchido com um fluido viscoso (BIOT, 1941a, b). Em trabalhos posteriores, o autor estendeu o modelo para incluir os efeitos de anisotropia (BIOT, 1955) e viscoelasticidade (BIOT, 1956).

É comum admitir-se a existência de pequenas deformações, de modo que os tensores de tensão de Green-Lagrange são utilizados. Exceções são os trabalhos de PERRÉ & MAY (2001) e PERRÉ & PASSARD (2004), nos quais os autores escolheram uma forma reduzida do segundo tensor de Piola-Kirchoff, apropriado para descrever casos de grandes deformações, obtendo bons resultados.

Expansão térmica	Comportamento mecânico	Técnica de solução	Referência
Não (isotérmico)	Elástico	Elementos finitos	MRANI et al., 1997
Não (isotérmico)	Elastoplástico	Elementos finitos	SHISHIDO et al., 1992
Não (isotármico)	Poroaléstiao	Volumes finitos	COUSSY et al., 1998
Nao (Isoterinico)	Poloelastico	Diferenças finitas	
Não	Elástico	Diferenças finitas	CHEMKI et al., 2004
Não	Elástico, mecano-sorção	Analítica	KANG & LEE, 2002
Não	Elástico, Viscoelástico	Volumes finitos	PERRÉ & PASSARD, 1995
Não	Elástico, Viscoelástico	Elementos finitos	HASATANI & ITAYA, 1996
Não	Elastoplástico	Elementos finitos	YANG et al., 2001
Não	Viscoelástico	CV-FE	PERRÉ & PASSARD, 2004
Circ	Pseudo-Flástico	Elementos finitos	MEDCIED at al. 2002
SIII	r seudo-Elastico	Diferenças finitas	MERCIER <i>et ut.</i> , 2002
Sim	Elástico	Analítica	KOWALSKI & RAJEWSKA, 2002
Sim	Elástico	Elementos finitos	KOWALSKI, 2003
Sim	Elástico, Viscoelástico	Analítica	BANASZAK & KOWALSKI, 2005
Sim	Elástico, Viscoelástico	Diferenças finitas	MIHOUBI et al., 2004
Sim	Elástico, Elastoplástico, Viscoelástico	Elementos finitos	KOWALSKI, 1996
Sim	Viscoelástico	Elementos finitos	JIA et al., 2002

Tabela 2.7 - Encolhimento total como resultado de encolhimento livre e contribuições mecânicas

2.1.4 Técnicas de solução

Durante um longo período, o encolhimento era simplesmente desprezado nos trabalhos sobre secagem devido à complexidade que ele trazia à resolução do modelo matemático. No entanto, este não é mais o caso, já que uma variedade de técnicas de solução foi desenvolvida e são de fácil implementação. Nesta seção os métodos de resolução de modelos de secagem incluindo o encolhimento são descritas. Como ressaltado anteriormente, estes métodos de resolução estão ligados à maneira escolhida para descrever o encolhimento. Exemplos de aplicação das estratégias descritas foram apresentados na Tabela 2.6 e na Tabela 2.7.

Soluções analíticas

Poucas soluções analíticas para problemas de fronteiras móveis são disponíveis (CRANK, 1984). Em conseqüência, soluções analíticas para modelos de secagem com encolhimento são raras. A estratégia mais comumente utilizada consiste em considerar que, para um passo de tempo pequeno, as dimensões e os coeficientes de transporte podem ser considerados constantes, de forma que a solução analítica para a situação sem encolhimento possa ser aplicada. (Vide, por exemplo, DI MATTEO *et al.*, 2003). Utilizando a solução analítica a cada passo de tempo, o valor médio do teor de umidade pode ser determinado. Com esse valor, os coeficientes de transporte e as dimensões materiais são recalculados e são utilizados para o passo de tempo seguinte. Este processo é repetido até o instante de tempo desejado. Este tipo de solução é semelhante à solução numérica utilizando uma malha móvel, que será descrita na próxima seção.

Deve-se notar que para esta estratégia de solução, uma expressão relacionando as dimensões materiais e o teor de umidade médio é necessária. Ademais, essa solução só pode fornecer a evolução temporal do teor de umidade médio. Exemplos de trabalhos que empregam a solução analítica são (AZZOUZ *et al.*, 1998; HERNÁNDEZ *et al.*, 2000; DI MATTEO *et al.*, 2003). O último trabalho faz uma discussão sobre as implicações do uso da solução analítica para descrever a secagem com encolhimento.

Soluções Numéricas

O método de diferenças finitas é extensivamente empregado na solução de equações diferenciais parciais. Para aplicar este método em um problema de fronteiras móveis, estratégias especiais para a discretização no espaço são necessárias.

Uma dessas estratégias é o monitoramento da fronteira. Seguindo esta estratégia, a cada passo de tempo as equações de transporte são resolvidas para um determinado domínio computacional e obtêm-se os valores das variáveis independentes. Com estes valores, a posição da fronteira é calculada, utilizando uma relação entre as dimensões do material e o teor de umidade. A computação é feita com passos de tempo variáveis, de modo que a fronteira móvel sempre coincida com um ponto nodal da malha de computação. A solução é obtida iterativamente pela resolução das equações de transporte utilizando um passo de tempo arbitrário, determinação da posição da fronteira, correção do passo de tempo se a fronteira não coincidir com um ponto da malha. Desse modo, para descrever o encolhimento, o domínio computacional perde um ou mais pontos nodais a cada passo de tempo. A aplicação dessa solução a um problema unidimensional é trivial, enquanto que problemas multidimensionais necessitariam do monitoramento das fronteiras em cada direção. (FUSCO *et al.*, 1991).

Outra estratégia possível é a transformação das coordenadas ou imobilização da fronteira. Neste caso, o número de pontos nodais é mantido constante mas o espaçamento entre eles é variado de acordo com o teor de umidade. A cada passo de tempo, o perfil de teor de umidade (e possivelmente de temperatura) é calculado e utilizado para predizer as dimensões do material. O domínio computacional é então atualizado para coincidir com essas novas dimensões e o perfil de umidade é recalculado. O processo é conduzido dessa maneira até a convergência (AGARAS *et al.*, 1988). Esta estratégia é semelhante a escrever as equações de balanço em coordenadas baseadas no sólido, sendo que neste caso as dimensões seguem quantidades iguais de sólido ao invés de comprimentos iguais.

Uma alternativa à técnica de diferenças finitas é o método de volumes de controle ou volumes finitos (PATANKAR, 1980). As estratégias para a resolução com o método de volumes de controle são as mesmas descritas nos parágrafos anteriores. TURNER & PERRÉ (1997) recomendam este método por ele ser baseado nos fundamentos físicos das equações de conservação. Além dos métodos de diferenças finitas e volumes de controle, outro método freqüentemente utilizado é o método de elementos finitos, no qual uma malha adaptativa é utilizada para simular os deslocamentos materiais. O domínio de cálculo é subdividido em elementos triangulares (ou outro polígono), sobre os quais os perfis das variáveis dependentes são aproximados por uma função de forma. A discretização das equações é feita utilizando uma formulação variacional ou o método de resíduos ponderados de Galerkin. Quando computando tensões e deformações, este método é mais apropriado (PATANKAR, 1980).

Um método de elementos finitos baseado em volumes de controle foi proposto para unir a fundamentação física do método de volumes de controle à flexibilidade espacial do método de elementos finitos (PATANKAR, 1980; PERRÉ & TURNER 1999a, b). Alguns autores utilizaram este método na secagem de materiais deformáveis, obtendo bons resultados (PERRÉ & MAY, 2001; PERRÉ & PASSARD, 2004).

2.2 Ressonância Magnética Nuclear

A técnica de ressonância magnética nuclear é largamente utilizada em análises químicas e possui mesmo uma aplicação clínica, mas a ressonância magnética de baixa resolução não é tão difundida. Esta técnica, também conhecida como ressonância magnética nuclear no domínio do tempo, apresenta um grande potencial na análise de produtos alimentícios (TODT *et al.*, 2006). As grandes vantagens desta técnica na indústria alimentícia são a rapidez, precisão e não-invasividade na análise da qualidade do produto (HICKEY *et al.*, 2006).

2.2.1 Princípios básicos

Apresenta-se nesta seção uma breve revisão sobre os princípios básicos da análise de ressonância magnética nuclear de baixa resolução, adaptada de RUAN & CHEN (1998).

O núcleo de um átomo que possui um número de spin não-nulo, ao ser colocado sob os efeitos de um campo magnético, pode absorver e/ou emitir energia (radiação magnética). A técnica da ressonância magnética nuclear (RMN) está baseada nesse fenômeno. Na análise de umidade em sólidos, é mais comum utilizar a ressonância do núcleo do hidrogênio.

Um núcleo atômico com número de spin não nulo gira em torno de um eixo, o que cria um campo magnético pequeno, ou momento magnético, com dois pólos. Esse dipolo interage e se alinha a um campo magnético estático. No entanto, devido ao campo magnético da Terra, o núcleo não se alinha perfeitamente mas tende a se desalinhar desse campo por um ângulo θ , o que é chamado de precessão. A freqüência de precessão é chamada de freqüência de Larmor e obedece a equação:

$$\Omega = \gamma B \tag{2.39}$$

A orientação dos dipolos no campo magnético estático é quantizada, o que é conhecido como Zeeman *splitting*. Cada uma dessas orientações corresponde a um nível de energia:

$$E_B = -\mu_B B \tag{2.40}$$

Cada próton se alinha na mesma direção ou em direção oposta ao campo magnético estático, dependendo do seu número de spin. Um núcleo alinhado paralelamente a B_0 possui um nível energético menor do que o núcleo alinhado anti-paralelamente. Como o nível energético mais baixo é mais estável, existem mais espécies alinhadas paralelamente ao campo magnético, mesmo que essa diferença seja pequena em números absolutos.

O princípio da RMN é a indução de transição entre esses níveis de energia vizinhos, através da emissão ou absorção de um fóton com a energia apropriada. Essa energia é fornecida através de um campo rotacional, ou pulso de Rádio Freqüência, com freqüência idêntica à freqüência de Larmor e com energia igual à diferença de energia entre os estados dos dipolos. Esse pulso causa absorção ou emissão de energia ressonante – ou a

ressonância magnética nuclear. Em algumas circunstâncias as duas populações se igualam, resultando no desaparecimento do sinal, o que é chamado de saturação.

Como a população de *spins* é diferente, existe um campo magnético resultante, alinhado ao campo magnético estático. Se o sistema de *spins* permanece no campo magnético por um tempo suficiente, o número de *spins* alinhados atinge o equilíbrio e a magnetização líquida é máxima.

Considera-se normalmente um referencial rotacional, com freqüência igual à freqüência de Larmor, para que o efeito da precessão da magnetização seja excluído. Nesse referencial, é possível deslocar a magnetização líquida em um ângulo qualquer, através de aplicação de um pulso de rádio freqüência (RF) com esse ângulo de inclinação. Após um pulso, os *spins* excitados perdem energia e retornam ao estado estável, num processo chamado relaxação. A aplicação de pulsos de RF e observação da relaxação permitem a observação de propriedades características aos núcleos.

Após a aplicação de um pulso de 90°, as magnetizações paralela e perpendicular ao eixo do campo estático (M_z e M_{xy} , respectivamente) se comportam conforme apresentado na Figura 2.1. A magnetização M_z é inicialmente levada a zero pelo pulso de 90° e se recupera exponencialmente até atingir a magnetização original, M_o . A magnetização no plano xy atinge o valor máximo logo após o pulso e decai até zero, também exponencialmente.

Estes dois processos de relaxação são característicos de cada amostra. A relaxação longitudinal refere-se à retomada da magnetização no eixo z e é caracterizada por uma constante de tempo T_1 . A relaxação transversal designa o decaimento da magnetização no plano xy e possui constante de tempo T_2 .

A magnetização no eixo z não pode ser medida diretamente, mas no eixo xy é facilmente medida. No entanto, T_2 não pode ser determinada apenas com um pulso de 90°, pois é altamente influenciada por fatores externos como difusão e não-homogeneidade no campo magnético estático. O valor de T_2 observado com apenas um pulso é significativamente menor que o valor esperado.



Tempo após a aplicação do pulso

Figura 2.1 - Relaxação do sinal de RMN após um pulso de 90° (Adaptado de RUAN & CHEN, 1998)

Para corrigir esse fato, alguns autores propuseram métodos que aplicam outros pulsos após o pulso inicial de 90°. Uma seqüência comum é a seqüência spin-eco de HAHN (1950), que consiste na aplicação de um pulso de 180° , um tempo τ após o pulso inicial. Após o primeiro pulso, o fenômeno da precessão se inicia mas, devido à heterogeneidade do campo magnético estático e à difusão do núcleo em ressonância, os *spins* perdem coerência e o sinal decai mais rapidamente que o esperado. O pulso de 180° após o tempo τ inverte todos os *spins* que continuam a sofrer precessão, mas agora também em sentido oposto. Desse modo, os *spins* voltam a ter coerência em um instante τ após o pulso de 180° .

CARR & PURCELL (1954) propuseram uma seqüência que envolve uma série de pulsos nos tempos τ , 3τ , 5τ ... de modo que os ecos ocorrem nos instantes 2τ , 4τ , 6τ ... MEIBOOM & GILL (1958) propuseram a aplicação de pulsos de 180° ao longo do eixo y, resultando na seqüência CPMG, que é a mais comum na determinação de T₂. Uma análise típica de CPMG é apresentada na Figura 2.2. A linha contínua representa o sinal obtido pelo equipamento, sendo que os picos são os ecos característicos da seqüência. A determinação dos tempos de relaxação é realizada ajustando-se a curva "envelope" dos picos por uma equação de decaimento exponencial, representada pela equação (2.41).



Figura 2.2 - Resultado de um experimento utilizando a seqüência CPMG. Adaptado de RUAN & CHEN (1998)

$$\frac{M}{M_0} = e^{-\frac{1}{T_2}}$$
(2.41)

O valor do tempo de relaxação é específico a cada amostra. Este valor está intimamente ligado à mobilidade molecular da espécie analisada, pois ligações químicas e atração dipolo-dipolo afetam o momento magnético do átomo. Prótons de espécies no estado sólido sofrem relaxação rápida, enquanto a magnetização em uma espécie líquida leva um tempo maior para se dispersar.

Por esse motivo, o próton da água em uma amostra biológica não produz um único valor de T₂, mas sim uma distribuição. Essa distribuição pode dar informações quantitativas

sobre a compartimentalização da água no tecido biológico (HILLS & REMIGEREAU, 1997).

PITOMBO & LIMA (2003) associaram os diferentes tempos de relaxação transversal a diferentes tipos de ligação da água com o tecido biológico. Utilizando amostras de pintado (*Pseudoplatystoma corruscans*), os autores encontraram três tempos de relaxação. O menor tempo de relaxação foi atribuído à água ligada ao material, o segundo valor foi relacionado à água que possui efeito plasticizante no material e, finalmente, a água com maior tempo de relaxação seria a água no estado *bulk*, ou água de solvatação.

RAFFO *et al.* (2005) fizeram uma correlação entre a distribuição de tempos de relaxação transversal com observações estruturais qualitativas do tecido de banana (Musa sp.). Nesse estudo, os autores também encontraram três tempos de relaxação transversal principais e atribuíram o menor valor à água adsorvida na parede celular, o valor intermediário à água presente no citoplasma e o maior valor à água armazenada nos vacúolos.

2.3 Banana

A banana é uma fruta tropical consumida primariamente logo após a colheita. De acordo com PEARCE (2003), a banana é a maior fonte de calorias de diversos países da África Sub-Sahariana, sendo "a fruta predileta do mundo". O Brasil é um dos líderes mundiais na produção e consumo de banana (NOGUEIRA & PARK, 1992).

Os cultivares de banana são classificados de acordo com sua procedência genética a partir das duas espécies selvagens, Musa acuminata (A) e Musa balbisiana (B) (ITAL, 1995). As espécies selvagens produzem frutos que não são comestíveis por possuírem muitas sementes. No entanto, um acidente genético criou plantas com três cromossomos ao invés de dois, cujo fruto possui apenas traços das sementes (PEARCE, 2003). A planta que produz a fruta comestível, por conseqüência, só se reproduz assexuadamente, de modo que todas as bananeiras de uma mesma variedade são geneticamente idênticas e, por conseguinte, suscetíveis a pragas como a Sigatoka Negra e a mal-do-Panamá (FAO, 2003).

De acordo com o Instituto de Economia Agrícola do Estado de São Paulo (IEA-SP), a produção de bananas no Estado de São Paulo em 2003 movimentou R\$ 413,5 milhões (IEA, 2004), sendo cerca de 60% deste montante referente à região do Vale do Ribeira, sul do estado. A Tabela 2.8 apresenta os dados da produção de bananas desde 1990 até 2004, segundo dados compilados pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA, 2005) e estimativas da produção de 2005 (MAPA, 2006 a,b,c). O Estado de São Paulo é o principal produtor, tendo sido responsável por 17,39% da produção nacional em 2003. Em 2005, a projeção de colheita foi de 6660 mil toneladas (MAPA, 2006a). A exportação do produto é restrita, atingindo apenas 105 mil toneladas em 2001 (MAPA, 2006b).

		Brasil		São F	Paulo
Ano	Produção (mil toneladas)	Área colhida (mil hectares)	Rendimento médio (kg/ha)	Produção (mil toneladas)	Área colhida (mil hectares)
1990	5.616	488	11.510	661	43
1991	5.651	491	11.519	754	45
1992	5.736	516	11.120	598	43
1993	5.691	520	10.945	613	41
1994	5.841	516	11.317	556	45
1995	5.690	509	11.170	530	40
1996	5.061	497	10.191	582	45
1997	5.521	533	10.363	553	43
1998	5.429	518	10.471	643	49
1999	5.588	519	10.775	653	52
2000	5.777	525	11.008	599	57
2001	6.177	510	12.105	1106	54
2002	6.689	503	13.300	1152	56
2003	6.801	510	13.346	1183	57
2004^{1}	6.607	490	13.477	1061	49
2005^{2}	6.660	492	13.530	-	-

Tabela 2.8 - Brasil: Banana – produção, área colhida e rendimento médio – 1990 a 2004. (MAPA, 2005)

¹Estimativa

²Estimativa: MAPA (2006 a,b,c)

A secagem de bananas é utilizada não só para fins de preservação, mas também devido ao valor agregado ao produto seco, como na produção de chips (DEMIREL & TURHAN, 2003) e banana-passa (NOGUEIRA & PARK, 1992). Secagem convectiva de

bananas e plátanos (Musa AAB) foi utilizada em diversos trabalhos encontrados na literatura (JOHNSON *et al.*, 1998; QUEIROZ & NEBRA, 2001; BOUDHRIOUA *et al.*, 2002; DANDAMRONGRAK *et al.*, 2002; LIMA *et al.*, 2002; DEMIREL & TURHAN, 2003). Referências a outros processos de secagem, como secagem por microondas (MASKAN, 2000) e de desidratação osmótica (MAURO, 1992; SANKAT *et al.*, 1996) também foram encontradas.

Enquanto existem diversos estudos na literatura sobre mudanças estruturais de alguns materiais biológicos submetidos à secagem, como, por exemplo, maçã e batata, estudos sobre a banana neste sentido são raros. Notadamente, citam-se os trabalhos de KROKIDA & MAROULIS (1997) e TALLA *et al.*, (2004).

2.3.1 Estrutura e desenvolvimento do fruto

O fruto de banana possui três camadas distintas: o exocarpo, que forma a casca da fruta; o mesocarpo, que é uma camada intermediária relativamente grossa; e o endocarpo, uma camada interna membranosa que é formada pelos lóculos (MAURO, 1992).

A banana comestível é um fruto partenocárpico, ou seja, não precisa do estímulo da polinização. A Figura 2.3 apresenta um diagrama esquemático da seção transversal do fruto durante o desenvolvimento. O crescimento do fruto se dá em dois estágios, primeiramente pelo crescimento, para dentro, do pericarpo que reveste os lóculos internamente e, em seguida, pela expansão do eixo floral central, da placenta e dos septos. No estágio final, a cavidade ovária é substituída por um tecido macio e carnudo, sem que os óvulos tenham se transformado em sementes. Os óvulos desorganizados podem ser identificados no fruto maduro como pequenos pontos pretos no interior da parte comestível (SIMMONDS, 1966).

No fruto maduro, os três lóculos são separados por três septos, que consistem de células de parênquima e conjuntos de canais vasculares e atingem cerca de cinqüenta células de espessura. Estes canais vasculares se estendem tangencialmente (perpendicularmente ao eixo do fruto), desde o eixo floral central até o parênquima externo (RAM *et al.*, 1962).



Figura 2.3 - Desenvolvimento da banana partenocárpica, cultivar. *Pisang lilin*. Adaptado de RAM *et al.* (1962) – evolução temporal do topo para baixo e da direita para a esquerda Legenda: o – óvulo; oc – cavidade ovária; vb – aglomerado de canais vasculares; pi – células iniciadoras da polpa; do – óvulos desorganizados, p – polpa.

Externo aos lóculos e aos septos, encontra-se um esparso tecido vascular que se orienta longitudinalmente no fruto. Células de parênquima ocupam o restante do espaço nessa região. A divisão entre a casca e a polpa não é bem definida, sendo composta por células fracamente unidas e bolhas de ar. Essas bolhas deixam uma impressão na polpa após o descascamento (RAM *et al.*, 1962).

2.3.2 Composição centesimal

A Tabela 2.9 apresenta a composição centesimal, da banana nanica crua (NEPA, 2006). A banana possui teores relativamente elevados de proteína, comparada a outras frutas e uma quantidade de energia de 92 kcal/100g.

Tabela 2.9 – Composição centesimal (%) de banana nanica (NEPA, 2006)

A Tabela 2.10 apresenta a evolução dos teores de amido e de açúcares ao longo do processo de maturação da banana pós-colheita, correlacionada com a cor da casca. Nota-se que o amido é gradativamente convertido em açúcares redutores e sacarose durante este processo. Essa conversão é mais pronunciada entre os estágios 5 e 6. A composição centesimal possui influência direta na temperatura de transição vítrea e, por conseguinte, no encolhimento da parte comestível da banana. Um teor elevado de açúcares leva a uma maleabilização da fruta, o que pode ser constatado pelo fato da fruta ficar "mais mole" ao longo da maturação.

Estágio	Coloração da casca	Amido (%)	Açúcares	Sacarose (%)
			redutores (%)	
1	Verde	61,7	0,2	1,2
2	Verde	58,6	1,3	6,0
3	Verde com traços amarelos	42,4	10,8	18,4
4	Mais verde que amarela	39,8	11,5	21,4
5	Mais amarela que verde	37,6	12,4	27,9
6	Amarelo com ponta verde	9,7	15,0	53,1
7	Amarela	6,3	31,2	51,9
8	Amarela com poucos pontos pretos	3,3	33,8	52,0
9	Amarela com muitos pontos pretos	2,6	33,6	53,2

Tabela 2.10 – Evolução da composição de amido e açúcares da parte comestível de banana

(<i>Musu Cuvchuismi)</i> correlacionada com a cor da casea (En et al., 1962)	(Musa Cavendishii)	correlacionada	com a cor da	a casca (Lii	et al., 1982
---	--------------------	----------------	--------------	--------------	--------------

3 SECAGEM E ENCOLHIMENTO

Os experimentos de secagem foram realizados em dois equipamentos diferentes: em uma estufa de circulação forçada de ar e no DVS (Dynamic Vapor Sorption). O DVS, ao contrário da estufa de circulação de ar, permite o controle da umidade relativa do gás de secagem, bem como acompanhamento *on-line* da massa da amostra. Um estudo sobre a influência das condições de secagem na evolução da massa foi feito à parte e é apresentada no Anexo A.

3.1 Secagem em estufa

Experimentos, visando coletar informações sobre o processo de encolhimento durante a secagem, foram conduzidos em uma estufa com circulação forçada de ar (Marca Quimis, controle de temperatura com resolução de 0,1°C), em temperaturas de 30, 40 e 50°C, para um tempo de secagem de 8, 7 e 6 horas, respectivamente. A umidade relativa do laboratório durante os experimentos foi monitorada utilizando-se um psicrômetro digital (Marca Jenway, modelo 5105, resolução de 0,1%).

Com os experimentos, foi possível acompanhar o comportamento do volume das amostras em função do teor de umidade para cada temperatura. A cada instante de tempo definido, massa, volume e dimensões das amostras foram aferidos. Ao final da secagem, a massa e a densidade do sólido seco também foram aferidas.

Amostras de banana nanica (Musa acuminata, subgrupo Cavendish, ou Musa AAA) foram adquiridas no dia anterior à realização dos experimentos de secagem e mantidas refrigeradas a 10°C. Para padronizar a amostra utilizada e garantir um teor de açúcar não muito elevado, bananas amarelas levemente esverdeadas sem pontos pretos foram adquiridas sempre de um mesmo fornecedor, procedentes de zonas de cultivo no litoral do Estado de São Paulo.

Para a realização dos experimentos de secagem, as bananas foram lavadas e descascadas manualmente. As frutas descascadas foram cortadas perpendicularmente ao eixo principal utilizando um cortador de duas lâminas paralelas, perto do centro da fruta. As

amostras foram preparadas com espessura de cerca de 5 mm. As fatias obtidas foram então cortadas em amostras na forma de discos circulares com um amostrador e apresentaram cerca de 20 mm de diâmetro. As amostras foram selecionadas nestas dimensões para englobar os diferentes tecidos da parte comestível da banana.

As amostras foram colocadas sobre porta-amostras telados de cerca de 38 mm de diâmetro. Estes porta-amostras foram construídos para proporcionar secagem pelas faces inferior e superior e facilitar a remoção da amostra ao evitar que ela ficasse aderida. A Figura 3.1 apresenta uma fotografia do porta-amostra utilizado.



Figura 3.1 - Fotografia do porta-amostra telado, utilizado na secagem em estufa

Os porta-amostras foram então posicionados na estufa regulada na temperatura de secagem desejada. A cada trinta minutos, três amostras foram retiradas de posições aleatórias dentro da estufa e utilizadas nas medições de massa, volume e dimensões. Os cálculos foram realizados utilizando as médias dos valores das propriedades medidas destas três amostras e o desvio padrão foi utilizado para o cálculo das incertezas, conforme discutido no Apêndice C.

A massa da amostra no instante de tempo foi aferida utilizando uma balança analítica (marca AND, resolução de 0,0001 g). O volume da amostra foi calculado determinando-se o peso da amostra no ar e em um líquido de densidade conhecida, conforme procedimento citado por LOZANO *et al.* (1980). Foram testados líquidos como água e alguns solventes orgânicos. O líquido que proporcionou maior rapidez na medida foi

o n-hexano, que foi então selecionado para todos os experimentos. O aparato experimental para medida do volume segundo este método é apresentado na Figura 3.2. Para os experimentos de secagem na estufa, os volumes foram determinados a partir das amostras retiradas da estufa a cada instante de tempo, sendo que o volume inicial corresponde à amostra fresca. Para os experimentos no DVS, o volume inicial não pode ser medido diretamente, pois a medição é destrutiva. Uma segunda amostra foi retirada da mesma fruta e sua densidade foi medida pelo na balança hidrostática; o volume inicial da amostra seca no DVS foi calculado a partir desse valor de densidade e o valor da massa inicial. O volume final foi medido utilizando a amostra retirada do DVS, com mesmo procedimento que para as amostras da estufa.

O diâmetro da amostra foi medido em quatro posições distintas com um paquímetro digital (marca Mitutoyo, resolução 0,01 mm).

Para obtenção da fruta completamente seca, utilizou-se uma estufa a vácuo (Marca LAB-LINE Instruments, modelo SQUARDIO) a 70°C por 24 horas, conforme procedimento padrão (AOAC, 1984). Determinou-se a massa da amostra seca usando a balança já descrita e a densidade absoluta por picnometria a gás Hélio (marca Micromeritics, modelo AccuPyc 1330). O teor de umidade foi calculado a partir do valor de massa seca.



Figura 3.2 - Fotografia da balança hidrostática para medida de volume. (a) componentes individuais; (b) montagem sobre a balança analítica

3.2 Secagem no DVS

Os experimentos de secagem foram realizados paralelamente em um equipamento comercial que emprega o método dinâmico de sorção de vapor de água, o Dynamic Vapour Sorption (DVS 2), fabricado pela SMS – Surface Measurement Systems. Este equipamento, apresentado esquematicamente na Figura 3.3, promove o escoamento de gás pela amostra, com umidade relativa e velocidade controladas, monitorando a alteração de massa. As faixas de trabalho do equipamento são: temperatura de 0-50°C, umidade relativa de 0-98%, vazão do gás de 0-500 scm³/min. A microbalança acoplada ao DVS possui capacidade de 10g e resolução de 1µg. A massa da amostra é registrada a cada 20-30 segundos, o que permite que o cálculo da taxa de secagem seja aproximado pela inclinação da reta entre dois pontos. Para eliminar ruídos, uma média dos pontos a cada cinco minutos é utilizada, no cálculo da taxa de secagem. Devido a maior resolução da balança e a grande quantidade de dados obtidos ao longo do tempo, os estudos de cinética de secagem realizados no DVS possuem grande precisão, comparados com os experimentos em estufa.

A amostra para secagem no DVS é preparada seguindo o mesmo protocolo utilizado para secagem em estufa. No entanto, neste caso, apenas uma amostra é utilizada por experimento.



Figura 3.3 - Diagrama esquemático do equipamento de sorção de água pelo método dinâmico. Adaptado de DVS (2002)

Os valores de temperatura e umidade relativa utilizados nos experimentos são especificados na Tabela 3.1. A velocidade do gás utilizada, de 0,119 m/s, foi a mesma em todos os experimentos. O gás utilizado foi nitrogênio com 99,999% de pureza. O critério utilizado para seleção das condições experimentais da Tabela 3.1 foi o mesmo valor de umidade absoluta do ar nas três temperaturas, simulando o que aconteceria na estufa, partindo-se de ar ambiente nas mesmas condições.

Y (g água	UR (%)		
/kg ar seco)	30°C	40°C	50°C
10,65	40	23,0	13,8
16,11	60	34,5	20,7
21,67	80	46,0	27,5
27,32	100 ^a	57,5	34,4

Tabela 3.1 - Condições de secagem utilizada no DVS para secagem de fatias de banana

^a valor de referência

3.3 Modelagem do encolhimento

Nesta seção, desenvolve-se um modelo fundamental de encolhimento, conforme classificação de MAYOR & SERENO (2004). Esse modelo pode ser utilizado para avaliar os experimentos de secagem. Este desenvolvimento foi apresentado em KATEKAWA & SILVA (2004).

Uma consideração freqüentemente utilizada no desenvolvimento de modelos matemáticos para descrever a densidade aparente e o encolhimento durante a secagem é a aditividade dos volumes das fases que compõem a amostra (MAYOR & SERENO, 2004). TALLA *et al.* (2004) consideraram a banana composta de sólidos secos e água, enquanto KROKIDA & MAROULIS (1997) admitem ainda a presença de ar. Esta segunda estratégia pode ser representada pela equação 3.1.

$$V = V_l + V_a + V_s \tag{3.1}$$

Apesar da fase gasosa possuir um volume significativo na amostra, sua massa pode ser desprezada frente à massa de água e a de sólidos secos. A massa total é expressa então por:

$$m = m_l + m_s \tag{3.2}$$

As equações (3.1) e (3.2) foram utilizadas para a obtenção da densidade aparente. Com algumas transformações simples, empregando a definição de teor de umidade em base seca e considerando porosidade como a fração volumétrica da fase gasosa, a expressão 3.3 para cálculo da densidade aparente pode ser deduzida:

$$\rho = \frac{\rho_s(X+1)}{\left(\frac{\rho_s}{\rho_l}\right) \cdot X + 1} (1 - \varepsilon)$$
(3.3)

Outra propriedade importante na secagem é o coeficiente de encolhimento, definido como a razão entre o volume da amostra em um determinado instante de tempo o seu volume no início do processo. Partindo da equação (3.1) e da definição de porosidade a equação (3.4) é deduzida.

$$\frac{V}{V_0} = \frac{1}{\left(\frac{\rho_s}{\rho_l}\right) \cdot X + 1} \left[1 + X_0 \left(\frac{\rho_s}{\rho_l}\right) \cdot \left(\frac{X}{X_0}\right) \right] \frac{(1 - \varepsilon_0)}{(1 - \varepsilon)}$$
(3.4)

As equações 3.3 e 3.4 podem ser utilizadas para descrever a evolução da densidade e do coeficiente de encolhimento durante a secagem, desde que informações sobre a porosidade sejam conhecidas. Como não existe modelo teórico para descrever a evolução da porosidade na secagem, normalmente uma função polinomial é utilizada para ajustar dados experimentais (RAHMAN, 2001).

3.4 Resultados Experimentais

3.4.1 Curvas de secagem

Durante os experimentos de secagem em estufa, a temperatura ambiente e a umidade relativa do ar no laboratório se mantiveram constantes a 24 °C e 65%, respectivamente. Desse modo, os experimentos foram realizados à umidade absoluta constante. Para este valor de umidade absoluta, os valores das umidades relativas do ar nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C são 45%, 27% e 15%, respectivamente. O teor de umidade inicial das amostras variou entre 72% e 76%, em base úmida. A Figura 3.4 apresenta as curvas de secagem para as três condições experimentais utilizadas.



Figura 3.4 - Curvas de secagem para fatias de banana – secagem em estufa

Os resultados observados na Figura 3.4 são coerentes com as teorias clássicas de secagem. Deve-se notar apenas que as diferenças entre as curvas de secagem são causadas pelas diferenças nas temperaturas e nos valores de umidade relativa nas três condições experimentais.

Os experimentos de secagem foram realizados paralelamente no DVS, de acordo com as condições listadas na Tabela 3.1. A

Figura 3.5 apresenta os resultados para 40°C. Os resultados para as demais temperaturas são apresentados no ANEXO B.



Figura 3.5 - Curvas de secagem de fatias de banana - secagem no DVS a 40°C e diferentes valores de umidade relativa

Amostras secas a cada condição utilizada e posteriormente secas completamente em estufa a vácuo foram analisadas em um picnômetro a gás Hélio para determinação da densidade absoluta dos sólidos secos. O resultado obtido foi de 1437±4 kg m⁻³. A Tabela 3.2 apresenta uma comparação entre os valores de taxa de secagem iniciais no primeiro período, para experimentos na estufa e no DVS, para mesmas condições de temperatura e umidade relativa. Os valores foram determinados a partir da derivada das curvas da Figura 3.4 para a estufa e

Figura 3.5 para o DVS, no início do primeiro período de secagem. No caso da estufa, as curvas de secagem foram ajustados, enquanto que no caso do DVS a curva pode ser considerada contínua devido à grande quantidade de dados.

Condição de	Estufa	DVS
secagem	(g/g)/min	(g/g)/min
30°C, 45% UR	0,0155	0,0043
40°C, 27% UR	0,0251	0,012
50°C, 15% UR	0,0466	0,017

Tabela 3.2 - Comparação das taxas iniciais de secagem - Estufa vs. DVS

3.4.2 Porosidade e encolhimento volumétrico - fatias

A Figura 3.6 apresenta a evolução da porosidade das amostras na forma de disco durante a secagem. Um padrão bem definido é observado para as três condições experimentais. No início da secagem, desde o teor de umidade inicial até um valor próximo a 1,0 (base seca), a porosidade das amostras mantém-se praticamente constante. Abaixo deste valor, à medida que a secagem procede, a porosidade aumenta consideravelmente, semelhante ao reportado por KROKIDA & MAROULIS (1997). A razão deste comportamento pode ser detalhada quando se analisa o comportamento de todas as fases no material, o que será realizado posteriormente. É interessante notar que as amostras frescas apresentam uma porosidade em torno de 6%, que segundo RAM *et al.* (1962) é devido à existência de espaços vazios no mesocarpo do fruto.



Figura 3.6 - Porosidade de fatias de bananas em função do teor de umidade – secagem em estufa

As linhas contínuas na Figura 3.6 representam o ajuste dos dados de 50 e 40°C pela equação (3.5), enquanto que para 30°C é apenas um guia para os olhos. Nota-se que a porosidade final na secagem a 30°C é menor que nos outros dois casos provavelmente pois a amostra é seca até um teor de umidade maior na temperatura mais baixa. O tratamento das incertezas experimentais é apresentado no ANEXO C.

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \left(\alpha + \chi \cdot \left(\ln \frac{X}{X_0}\right)^2\right)^{\frac{1}{2}}$$
(3.5)

O comportamento do volume da amostra está diretamente relacionado com a porosidade. A Figura 3.7 apresenta a evolução do volume reduzido das amostras durante a secagem. As linhas contínuas são os valores ajustados utilizando a equação (3.4).



Figura 3.7 - Coeficiente de encolhimento de fatias de banana em função do teor de umidade – secagem em estufa

A redução de volume durante a secagem é menos pronunciada quanto maior for a temperatura, o que é diferente do comportamento reportado por RAHMAN (2001). Para 30°C, o volume varia linearmente até o final da secagem, mas para 40 e 50°C observa-se um ligeiro desvio da linearidade para valores baixos de teor de umidade. O ajuste para os dados a 30°C é ruim devido à baixa qualidade do ajuste da porosidade nestas condições, provavelmente porque nessa condição a amostra não foi seca até o equilíbrio. É interessante ressaltar que, devido à geometria das amostras, a redução de volume ocorre prioritariamente na direção axial. Enquanto o volume da amostra foi reduzido até aproximadamente 20% do valor original, o diâmetro final foi de 80% do valor inicial. Em contrapartida, amostras inteiras de banana podem encolher até 45% do diâmetro original (QUEIROZ & NEBRA, 2001).

Uma análise mais detalhada da evolução do volume pode ser realizada investigando individualmente o volume de cada fase presente na banana durante a secagem. O volume de água é calculado admitindo-se que a densidade dessa substância no interior do material é igual à densidade da água livre à temperatura de secagem (KROKIDA & MAROULIS, 1997). O volume de sólido é calculado utilizando-se o valor da densidade absoluta e admitido constante. O volume de ar é calculado pela diferença entre o volume total e os volumes de água e sólido. Este estudo é apresentado na Figura 3.8. Nesta figura, a fase sólida foi escolhida como referência, pois é a única cujo volume permanece inalterado no processo. Ainda referente a essa figura, ressalta-se que os dados da fase gasosa são representados no eixo à direita e são os únicos que possuem erros significativos para serem apresentados.



Figura 3.8 - Volume de cada fase relativo ao volume de sólidos, em função do teor de umidade, para experimento a 50°C. Eixo à direita relativo à fase gasosa – secagem em estufa

Devido às próprias considerações admitidas nos cálculos dos volumes de cada fase, o volume de água varia linearmente com o teor de umidade. Para o volume de ar, três diferentes tendências são observadas durante a secagem. Este volume decresce linearmente até um valor de teor de umidade de 1 g/(g sólido seco) acompanhando a redução no teor de umidade na amostra. Prosseguindo a secagem, o volume da fase gasosa é praticamente constante. Finalmente, o volume de ar começa a aumentar com a diminuição do teor de

umidade. Estas três tendências refletem diretamente na evolução da porosidade. A porosidade permanece constante na secagem até teores de umidade próximos a 1 g/(g sólido seco); no segundo estágio aumenta pois o volume de água é reduzido a uma taxa maior que o volume de ar; finalmente no terceiro estágio aumenta drasticamente pois o volume de água diminui enquanto o de ar aumenta. (*cf.* Figura 3.6). Este mesmo comportamento pode ser observado para a condição a 40°C. Para 30°C, o último estágio de aumento brusco da porosidade não é observado, pois devido às condições brandas de secagem, o material não atinge um teor de umidade necessário para que isto aconteça. Os gráficos referentes aos experimentos a 40°C e 30°C são apresentados no ANEXO B.

A Tabela 3.3 apresenta os resultados de volume final reduzido da amostra em função da umidade relativa e temperatura para os experimentos de secagem no DVS. O valor do volume final da amostra foi medido após a amostra atingir a umidade de equilíbrio com a respectiva atmosfera de secagem.

30	°C	40°	40°C 50°		°C
UR (%)	V/V _o	UR (%)	V/V _o	UR (%)	V/V _o
0,0	0,219	0,0	0,189	0,0	0,172
40,0	0,203	23,0	0,192	13,8	0,178
60,0	0,204	34,5	0,192	20,7	0,186
80,0	0,207	46,0	0,192	27,5	0,187
		57,5	0,190	34,4	0,190

Tabela 3.3 - Volume final reduzido para secagem no DVS de fatias de banana

Incerteza em UR= 0.1%

Incerteza em V/ $V_0 = 0.005$

Observa-se que não há influência da umidade relativa sobre o volume final para amostras secas a 30°C e 40°C. Para a secagem a 50°C, aparentemente volumes menores de amostra são obtidos para valores menores de umidade relativa.

No entanto, o volume final da amostra possui uma relação com a temperatura de secagem. Nota-se que as amostras secas a 40°C e 50°C sofrem maior redução de volume

durante a secagem que as amostras secas a 30°C. Este último resultado é o mesmo citado por RAHMAN (2001) e pode ser explicado pela teoria da transição vítrea, o que será feito no capítulo 4. O comportamento diferente do volume da amostra na secagem em estufa pode ter duas razões. A primeira é que as taxas de secagem na estufa são mais elevadas e podem induzir o aparecimento de gradientes de teor de umidade mais elevados no interior da amostra e, eventualmente, a ocorrência do fenômeno de formação de crosta (RATTI, 1994). Ademais, a atmosfera utilizada na estufa é ar, enquanto que no DVS é nitrogênio com 99,999% de pureza, e essa diferença pode influenciar a evolução do encolhimento.

3.4.3 Períodos de secagem

A teoria clássica de secagem divide o processo em três períodos distintos: o período de taxa constante, o primeiro período de taxa decrescente e o segundo período de taxa decrescente. No entanto, para materiais que encolhem, o período de taxa constante pode não ser observado devido à redução da área de transferência. MAY & PERRÉ (2002) observam que neste caso é mais conveniente utilizar densidade de fluxos, calculados com o valor real da área de transferência, para descrever a secagem, de acordo com a equação (3.6). A área de transferência é calculada a partir dos dados de volume em função do teor de umidade, admitindo-se que a amostra mantém uma forma cilíndrica.

Densidade de Fluxo de Secagem =
$$-\frac{1}{\frac{a_o}{a_0}} \frac{d(X_{X_o})}{dt}$$
 (3.6)

~

/

A Figura 3.9 apresenta a evolução dos valores da taxa de secagem em função do teor de umidade para os experimentos a 40°C. Observa-se nesta Figura a não existência de um período de taxa constante, em todas as condições experimentais utilizadas. Este fato pode ser atribuído a uma redução da área disponível de transferência.

A Figura 3.10 apresenta a evolução da densidade de fluxo de secagem, calculado pela razão entre os dados experimentais da Figura 3.9 e o valor da área de transferência. O valor desta área foi determinado utilizando os dados de volume e diâmetro da amostra em função do teor de umidade, considerando que a amostra mantém sua forma cilíndrica. 46

Deve-se ressaltar que o monitoramento da massa utilizado para cálculo das taxas foi realizado nos experimentos no DVS, enquanto que os dados das dimensões para cálculo das áreas foram obtidos na secagem em estufa.



Figura 3.9 - Taxas de secagem de fatias de banana, a 40°C – secagem no DVS

Observa-se que realmente o primeiro período de secagem apresenta um valor de densidade de fluxo constante e não um valor de taxa constante. Os demais períodos de secagem apresentam o mesmo comportamento considerando a área constante ou variável. Pode-se observar um ligeiro aumento do valor da densidade de fluxo no primeiro período em algumas situações, o que foi explicado por MAY & PERRÉ (2002) como conseqüência do aumento do número de Nusselt devido à diminuição das dimensões da amostra. Este efeito pode ser atribuído, no entanto, à maneira como a área de transferência foi calculada e às hipóteses realizadas. A transferência de calor e umidade pela face inferior é restringida pela tela e a densidade de fluxo de secagem seria menor que na face totalmente exposta. A desconsideração desse efeito nos cálculos pode produzir artificialmente um aumento do fluxo de secagem.



Figura 3.10 - Densidade de fluxos de secagem de fatias de banana, a 40°C

Os dados experimentais a 50°C e 30°C apresentam comportamento semelhante ao observado para 40°C. No entanto, nestes dois casos esse aumento do valor da densidade de fluxo no primeiro período não aconteceu. Os gráficos referentes aos experimentos a 50°C e 30°C são apresentados no Anexo B. No entanto, deve-se ressaltar que as variações nos fluxos de secagem, principalmente o aumento ao longo da secagem, pode ser resultado de incertezas no cálculo da área superficial.

O fato de se observar um período de densidade de fluxo constante somente quando a área em função do teor de umidade é considerada evidencia que o processo de encolhimento para amostras de banana com a geometria utilizada nestes estudos é bidimensional. Isto ocorre não somente devido à geometria da amostra, mas também devido à estrutura interna da banana. O mesmo comportamento foi reportado para materiais vegetais (PABIS & JAROS, 2002). Qualquer tentativa de modelar este processo juntamente com a secagem deve levar esta observação em consideração.

Com a melhor definição dos períodos de secagem, pode-se reavaliar o comportamento da porosidade durante a secagem. RAHMAN (2001) indica que em alguns

casos pode haver relação direta entre a formação de poros e o mecanismo de secagem, o que de forma qualitativa pode descrever o comportamento dos dados experimentais obtidos.

Os três padrões diferentes de comportamento do volume de ar no decorrer da secagem, descritos na seção anterior, possuem relação aparente com os três períodos de secagem. Durante o primeiro período de secagem, quando o transporte de água no interior do material ocorre principalmente por capilaridade, o volume de ar decresce linearmente com o teor de umidade, como se o ar (fase gasosa) fosse carregado junto com a água para fora do material. No primeiro período de densidade de fluxo (ou taxa) decrescente, quando o transporte de água ocorre nas fases vapor e líquida, a variação do volume de ar deixa de ser proporcional à remoção de água, ainda que continue a diminuir. No segundo período de densidade de fluxo decrescente, o transporte de umidade é atribuído à difusão de vapor e água ligada somente. Neste caso, o volume de ar aumenta na medida em que a fase gasosa substitui a fase líquida. Estes diferentes mecanismos, nos diferentes períodos de secagem, podem ser observados na Figura 3.11.



Figura 3.11 - Volume da fase gasosa e densidade de fluxos de secagem (linhas contínuas) de fatias de banana em função do teor de umidade e condições de secagem
Ademais, fica evidenciado que, conforme dados da Figura 3.6, a amostra do experimento a 30°C não foi seca completamente e, por esta razão, sua porosidade é significativamente menor que nas outras condições.

3.4.4 Densidade aparente

A evolução da porosidade durante a secagem possui um efeito direto na densidade aparente do material. Os resultados da densidade aparente em função do teor de umidade para as três condições de secagem são apresentados na Figura 3.12.

Os valores de densidade aparente aumentam no decorrer da secagem até baixos valores de teor de umidade, quando começam a diminuir. Resultados semelhantes foram apresentados por LOZANO *et al.* (1980) para amostras de maçã e são relacionados ao aumento drástico da porosidade na mesma faixa de valores de teor de umidade. Além disso, os valores de densidade aparente variam com a temperatura; secagem a temperaturas mais elevadas produz amostras com menores valores de densidade aparente.



Figura 3.12 - Densidade aparente de fatias banana em função do teor de umidade em diferentes condições de secagem

O ajuste dos dados pela equação (3.3) foi bom para os dados obtidos na secagem a 50°C e 40°C, mas não para os dados a 30°C. A explicação é a mesma apresentada para o ajuste aos dados de volume. Os valores apresentados na Figura 3.12 são similares aos apresentados por TALLA *et al.* (2004), embora uma comparação mais completa não seja possível, pois os autores utilizaram condições de secagem diferentes das deste trabalho e não apresentaram qual cultivar de banana foi utilizado. KROKIDA & MAROULIS (1997) obtiveram valores de densidade maiores, o que pode ser atribuído ao maior valor de densidade absoluta da banana utilizada ou à diferença no cultivar utilizado, também não especificado neste caso.

4 RELAÇÕES SÓLIDO-ÁGUA NA BANANA

Neste capítulo, são apresentadas as relações entre a estrutura do fruto de banana e a umidade e como estas relações podem influenciar no processo de encolhimento. Para subsidiar esta discussão, algumas observações visuais sobre o fruto e como ele varia durante a secagem são apresentadas.

Conforme as observações de RAM *et al.* (1962), representadas esquematicamente na Figura 2.3, o fruto de banana possui estruturas distintas. A diferenciação a olho nu do exocarpo da fruta *in natura* é óbvia, mas a separação entre mesocarpo e endocarpo não é tão evidente, conforme a Figura 4.1. O endocarpo tem coloração amarela mais escura, no centro do fruto, enquanto o mesocarpo é amarelo-claro.



Figura 4.1 - Foto da seção transversal de uma banana in natura

Na banana seca, essa diferenciação visual é relativamente mais fácil, conforme observado na Figura 4.2. Observa-se uma estrutura trímera, composta pelo endocarpo de coloração mais escura e separado pelos três septos. As estruturas negras no interior do endocarpo são os óvulos desorganizados. O mesocarpo, de coloração mais clara, engloba a estrutura do endocarpo.



Figura 4.2 - Fotografia de uma fatia de banana seca a vácuo

A Figura 4.3 apresenta um corte de uma fatia de banana, paralelo ao eixo original do fruto. A deformação durante a secagem fica evidente. As extremidades são compostas pelo mesocarpo, que cessa de encolher e fica com uma espessura final maior do que a do endocarpo. O endocarpo, no interior da amostra, encolhe mais livremente e, por esta razão, apresenta espessura menor no final do processo.



Figura 4.3 - Corte de uma fatia de banana seca a vácuo

4.1 Análises térmicas

Nesta seção são apresentadas as análises de determinação de temperatura de transição vítrea, em função do teor de umidade, e das isotermas de sorção. Estes dois conjuntos de dados são relacionados ao processo de encolhimento durante a secagem.

Análises termomecânicas foram realizadas em caráter qualitativo e são apresentadas no ANEXO D.

A temperatura de transição vítrea foi medida por Calorimetria Diferencial de Varredura (Differential Scanning Calorimetry, em inglês), em um aparelho DSC-50 (Shimadzu Coorporation®). As amostras analisadas foram equilibradas a valores determinados de umidade relativa do ar para que elas apresentassem teor de umidade na faixa desejada. Dois procedimentos para preparação das amostras foram utilizados. Inicialmente, as amostras foram trituradas e homogeneizadas e uma porção representativa foi selecionada por quarteamento. No segundo procedimento, regiões distintas das amostras foram selecionadas e trituradas para a análise. Uma porção representativa da amostra selecionada foi cortada e selada em um cadinho de alumínio para evitar perda de umidade durante a análise.

A partir da temperatura ambiente, as amostras foram resfriadas a -50°C utilizando nitrogênio líquido como agente refrigerante. Em seguida, a amostra foi aquecida a 60°C, a uma taxa de 10°C/min, determinada em testes preliminares. O programa de resfriamento/aquecimento foi imediatamente repetido.

A transição vítrea é caracterizada pela flutuação na densidade de fluxo de calor e ocorre por uma faixa de temperatura, cujo tamanho depende da taxa de aquecimento (ROOS, 1995). O valor de temperatura considerado foi o valor no início da transição.

As isotermas de sorção foram determinadas no DVS, usando a mesma metodologia de preparação de amostras na forma de disco apresentada no item 3.1. As amostras foram colocadas na câmara de secagem alimentada por gás com temperatura e umidade relativa controlada. Quando a umidade de equilíbrio era alcançada, a umidade relativa do gás era diminuída a um novo valor, mantendo-se a temperatura constante. Procedendo a sucessivos passos dessa maneira, os teores de umidade de equilíbrio foram determinados para valores de umidade relativa de 90% a 0%. O procedimento foi realizado para temperaturas de 30, 40 e 50°C.

4.2 **Resultados Experimentais**

Uma análise dos termogramas de DSC indica a possibilidade da existência de duas faixas de transição vítrea para a banana. Como pode ser observado na Figura 4.4, existe um desvio da linha base no sinal por volta de -10° C e um outro em torno de 40° C. Este comportamento já foi descrito na literatura para outras frutas (vide, por exemplo, SOBRAL *et al.*, 2001) e ocorre porque a fruta é composta por mais de uma fase. No caso da banana, a fase com menor valor de temperatura de transição é o tecido do endocarpo, enquanto o tecido do mesocarpo é responsável pelo maior valor. Para a secagem convectiva com aquecimento, apenas o valor mais alto de temperatura de transição vítrea é significativo. O estado da outra matriz amorfa permanece inalterado durante a secagem.

A relação entre teor de umidade e temperatura de transição vítrea foi ajustada pelo modelo de Gordon-Taylor, apresentado na equação (4.1) (vide, por exemplo, ROOS, 2002), utilizando-se -135°C para a temperatura de transição vítrea da água. A Figura 4.5 apresenta os resultados experimentais e os ajustes, enquanto a Tabela 4.1 apresenta os valores dos parâmetros de ajuste. A temperatura de transição mais elevada determinada experimentalmente foi de 46°C, que está de acordo com valores apresentados por BOUDHRIOUA *et al.* (2002).

$$Tg = \frac{w_s Tg_s + k w_w Tg_w}{w_s + k w_w}$$
(4.1)

Tabela 4.1 - Parâmetros do modelo de Gordon-Taylor para os valores de temperatura de transição vítrea para mesocarpo e endocarpo de banana

-	Tg _s	k	R^2
Tg superior (mesocarpo)	46 ± 1	1.6 ± 0.2	0.972
Tg inferior (endocarpo)	0 ± 1	0.9 ± 0.1	0.915



(a) endocarpo



(b) mesocarpo

Figura 4.4 - Termogramas para amostras de tecidos diferentes de banana; com teor de umidade de 0,02 g/g



Figura 4.5 - Dados de temperatura de transição vítrea, experimentais e ajustados pelo modelo de Gordon-Taylor, para o mesocarpo e endocarpo de banana

Os resultados da temperatura de transição vítrea podem ser correlacionados com a composição centesimal da banana e cada um dos tecidos. O mesocarpo possui uma temperatura de transição vítrea mais elevada devido provavelmente ao maior teor de sacarose neste tecido, enquanto que o endocarpo pode conter uma quantidade maior de glicerídeos. Para efeito de comparação, SIMPELRER (2006) reporta as temperaturas de transição vítrea de sacarose e glicose medidas por DSC como 60°C e 23°C.

As isotermas de dessorção foram correlacionadas utilizando a equação (4.2), isto é, o modelo de Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB), comumente empregado para frutas (vide, por exemplo, SOBRAL *et al.*, 2001). Os parâmetros X_m , k_G , e C_G foram determinados para diferentes temperaturas e são apresentados na Tabela 4.2.

$$X = \frac{(X_m C_G k_G) A_w}{(1 - k_G A_w) (1 + (C_G - 1) k_G A_w)}$$
(4.2)

	30°C	40°C	50°C
X_m	0.074	0.065	0.057
k_{G}	0.92	0.94	0.964
C_{G}	18	16	14

Tabela 4.2 - Parâmetros de GAB para isotermas de dessorção de fatias de banana a diferentes temperaturas

Incerteza máxima para $X_m = 0.002$

Incerteza máxima para $k_G = 0.02$

Incerteza máxima para $C_G = 3$

A Figura 4.6 mostra a relação entre temperatura de transição vítrea, a atividade de água a diferentes temperaturas e o teor de umidade. Para a secagem a 50°C, a temperatura da amostra tende a esta temperatura no final da secagem e é sempre maior que a temperatura de transição vítrea, ou seja, o material permanece em estado borrachoso. Para o experimento a 40°C, as amostras que atingem o equilíbrio no final da secagem ainda estão em um estado borrachoso, em todos os casos exceto no experimento a 0% de umidade relativa. Observando especificamente o experimento a 23% de umidade relativa, a construção na Figura 4.6 (b) mostra que a temperatura de transição vítrea no final da secagem seria em torno de 28°C, enquanto que a amostra estaria a 40°C e, conseqüentemente, em estado borrachoso.

Observações semelhantes podem ser feitas para os experimentos a 30°C (vide construção na Figura 4.6 (c) para 40% de umidade relativa). Deste modo, exceto nos experimentos a 0% de umidade relativa, as amostras permanecem no estado borrachoso durante todo o processo de secagem, para todas as condições experimentais. Assim, para uma temperatura constante, o volume final seria função do teor de umidade apenas. A 30°C, a diferença no teor de umidade final, resultante dos diferentes valores de umidade relativa utilizados, não é significativa o suficiente para induzir uma diferença mensurável no volume final, conforme observado na Tabela 3.3.



Figura 4.6 - Variação da atividade de água da banana e da temperatura de transição vítrea do mesocarpo, em função do teor de umidade

O mesmo é observado a 40°C. Para os experimentos a 0% de umidade relativa, evidência da transição vítrea é vista nos dados de volume da amostra em função do teor de umidade, apresentados na Figura 4.7. No experimento apresentado nesta Figura, as dimensões de uma única amostra de banana foram medidas ao longo da secagem. Durante a secagem a 30°C e 0% de umidade relativa, a amostra pára de encolher quando a temperatura de transição vítrea é elevada até o valor da temperatura do sólido.

Os resultados da Tabela 3.3 indicam que a magnitude do encolhimento aumenta à medida que a temperatura aumenta. A diferença de temperatura não é suficiente para induzir uma transição vítrea nas condições experimentais (exceto a 0% de umidade relativa). No entanto, uma temperatura mais elevada leva a uma maior mobilidade da matriz sólida, o que é resultado da diminuição da viscosidade de um sólido amorfo acima da temperatura de transição vítrea com o aumento de T-Tg.

As exceções ao comportamento descrito no parágrafo anterior são os experimentos utilizando um agente de secagem com umidade relativa próxima a 0%. De acordo com a Figura 4.6, as amostras secas a 30 e 40°C necessariamente sofrem transição vítrea e se tornam vítreas antes de atingirem o equilíbrio com o agente secante. A temperatura final das amostras nestes casos é significativamente abaixo de 30°C e ligeiramente abaixo de 40°C, respectivamente.

A 40°C, é possível que a transição não tenha ocorrido ou ocorra muito perto do final do processo para que uma diferença significativa no volume final seja observável.

O comportamento excepcional a 0% de umidade relativa também é observado no comportamento da densidade de fluxo de secagem (cf. Figura 3.10, Figura B.5 e Figura B.6). Para todos os experimentos exceto aqueles com umidade relativa de 0%, existe um período de densidade de fluxo constante, evidenciando que a amostra mantém sua forma e também que os valores de área de transferência e volume são funções do teor de umidade apenas.

Para os experimentos a 0% de umidade relativa, em todas as temperaturas utilizadas, não existe um período claro de densidade de fluxo constante. Nestes experimentos, após um pequeno período de crescimento, a densidade de fluxo de secagem decresce lentamente. Esta pode ser uma evidência da formação de uma crosta, quando a superfície sofre transição vítrea e o encolhimento volumétrico é restringido. Como o

encolhimento é desacelerado, a porosidade começa a se formar no interior da amostra e o mecanismo dominante de transferência de massa muda gradualmente de capilaridade para difusão de vapor, o que se traduz em um decréscimo da densidade de fluxo de secagem.



Figura 4.7 - Relação entre encolhimento e Tg, secagem de banana a 30°C e 0% de UR

O fenômeno da formação da crosta é mais evidente quanto menor for a razão entre área de transferência e volume da amostra. Com um baixo valor dessa razão, o perfil de umidade no interior da amostra é mais pronunciado e, por esta razão, a formação da crosta é mais significativa.

Enquanto este comportamento é esperado para os experimentos a 30 e 40°C, a secagem a 50°C não induziria uma transição de fase, de acordo com a Figura 4.6. Nesta temperatura, a densidade de fluxo de secagem a 0% de umidade relativa é reduzida de forma a se tornar menor que a densidade de fluxo de secagem a 13,8% de U.R. (*cf.* Figura B.5). A densidade de fluxo de secagem exibe uma tendência crescente a 13,8% de umidade relativa, o que pode indicar uma temperatura inicial do sólido abaixo da temperatura de bulbo úmido.

5 COMPARTIMENTALIZAÇÃO DA UMIDADE – RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

As análises de ressonância magnética nuclear de baixa resolução foram realizadas no espectômetro MARAN (Resonance Instruments), na Faculdade de Saúde Púlblica da USP. O tempo de relaxação transversal (T₂) foi medido usando uma seqüência CPMG com os parâmetros da Tabela 5.1.

Parâmetro	Valor
Temperatura	35°C
Freqüência	20 MHz
P90 (duração do pulso de 90°)	4,7 µs
P180 (duração do pulso de 180°)	9,4 µs
DEAD1 (tempo morto da sonda)	3 µs
DEAD2 (tempo morto do receptor)	5 µs
NECH (número de ecos)	592-8128
NS (número de repetições)	128
τ (tempo entre os pulsos de 90° e 180°)	35 µs

Tabela 5.1 - Parâmetros da análise de ressonância magnética nuclear de banana utilizando a seqüência CPMG

As amostras utilizadas foram cortadas de frutos no estágio de maturação utilizado ao longo deste trabalho. Amostras foram preparadas de duas maneiras diferentes: no primeiro ensaio, amostras cilíndricas foram cortadas do fruto de modo a conter tecido do endocarpo e do mesocarpo; em um segundo ensaio, amostras em forma de paralelepípedo foram cortadas de cada tecido: endocarpo e mesocarpo. As amostras foram secas em uma estufa a 50°C e retiradas em instantes de tempo determinados. As amostras foram pesadas imediatamente e acondicionadas em tubos de ensaio de 10 mm de diâmetro interno. Os tubos foram selados com filme de PVC e armazenados em um refrigerador até a análise. As dimensões das amostras foram medidas antes e depois da secagem para permitir acompanhamento da evolução do encolhimento.

Os valores de T_2 foram determinados ajustando-se os dados de magnetização transversal em função do tempo por curvas de decaimento exponencial. O *software* WinFit (Resonance Instruments) permite o ajuste multi-exponencial, ajustando o decaimento da magnetização por um número definido de equações de decaimento exponencial. Os dados para cada amostra foram ajustados por uma equação exponencial (Equação 2.3) utilizando de um a quatro tempos de decaimento e o melhor ajuste foi escolhido. A desvantagem desta análise é a hipótese da existência de valores discretos de T_2 , o que elimina efeitos da variabilidade biológica (SNAAR & van AS, 1992).

A análise de distribuição de exponenciais, possível com o *software* WinDXP (Resonance Instruments), admite a existência de uma distribuição populacional de valores de T₂, o que reflete uma distribuição populacional de estados da água no tecido biológico.

5.1 Tempo de relaxação transversal

A Tabela 5.2 apresenta os tempos de relaxação encontrados pelo ajuste do decaimento da magnetização por equações multi-exponenciais. O ajuste por quatro exponenciais foi mais adequado apenas para a amostra *in natura*. Isto indica a existência de umidade com alta mobilidade, que é removida rapidamente durante a secagem.

Uma segunda fração de água, correspondente ao T_{22} , existiria com um tempo de relaxação transversal inicial em torno de 200 ms, que seria referente à umidade com maior mobilidade molecular, ou àquela presente nos vacúolos, segundo RAFFO *et al.* (2005). O valor de T_2 para esta fração de umidade diminui drasticamente durante a secagem, o que é um indicativo do encolhimento da amostra e, mais especificamente, dos próprios vacúolos. Observa-se ainda que esta fração de água aumenta em população proporcionalmente.

	T ₂₁	Pop ₂₁	T ₂₂	Pop ₂₂	T ₂₃	Pop ₂₃	T ₂₄	Pop ₂₄	2	
X (g/g)	(ms)	(%)	(ms)	(%)	(ms)	(%)	(ms)	(%)	ľ	
2,8	406,581	33,04	224,127	16,01	129,477	2,16	0,7597	48,8	0,948	
1,1			185,188	33,81	31,978	34,53	0,5066	31,67	0,994	
0,56			50,916	27,59	21,45	49,97	1,513	22,45	0,997	
0,45			25,666	31,23	14,222	44,8	3,161	23,98	0,988	
0,28			19,904	35,52	7,335	25,19	2,115	39,29	0,975	
0,27			12,91	57,31	10,03	11,96	1,982	30,73	0,991	

Tabela 5.2 - Tempos de relaxação transversal para amostra cilíndrica de banana em funçãodo teor de umidade, determinados pela análise multi-exponencial

A terceira fração (T_{23}) corresponderia à água do citoplasma das células. Novamente nota-se um decréscimo no valor do tempo de relaxação transversal, indicando que a redução de volume afeta também o citoplasma celular.

Finalmente, existe uma porção de água que estaria presente adsorvida na parede celular, com tempo de relaxação transversal (T_{24}) da ordem de 1 ms. Segundo CHOI & KERR (2003), este valor seria referente à água adsorvida em grânulos de amido. O valor de T_2 não apresenta tendência definida como o das outras frações, ou seja, não seria afetada pelo encolhimento.

A Figura 5.1 apresenta os resultados da análise de distribuição de tempos de relaxação. Os resultados são semelhantes aos obtidos pela análise multi-exponencial. Observam-se três populações distintas de prótons, sendo que as populações com maiores tempos de relaxação, ou maior mobilidade molecular, tendem a diminuir durante a secagem. Nota-se também a diminuição dos tempos de relaxação de todas as populações exceto da água com menor mobilidade.

Nas distribuições da Figura 5.1, observa-se a existência de picos duplos ou de picos alongados por uma faixa longa de tempos de relaxação transversal. Este fato pode ser devido à variabilidade esperada em um tecido biológico ou mesmo pelo fato da parte comestível da banana ser constituída por tecidos com características diferentes.

A Tabela 5.3 apresenta os resultados da análise multi-exponencial para amostras preparadas apenas com o mesocarpo da banana, enquanto que a Tabela 5.4 apresenta os resultados para as amostras do endocarpo. Os resultados das análises de distribuição de

tempos de relaxação transversal são apresentados na Figura 5.2 para o mesocarpo e na Figura 5.3 para o endocarpo.



Figura 5.1 - Distribuição de tempos de relaxação (ms). Amostras cilíndricas de banana com teor de umidade (b.s.): (a) 2,8 g/g; (b) 1,1 g/g; (c) 0,56 g/g; (d) 0,45 g/g; (e) 0,28 g/g; (f) 0,27 g/g

Existe uma diferença clara entre os dois tecidos, já que a análise multi-exponencial fornece quatro tempos de relaxação transversal no início da secagem para o mesocarpo e apenas três tempos para o endocarpo ao longo de todo o processo.

Tabela 5.3 - Tempos de relaxação transversal para mesocarpo de banana em função do teorde umidade, determinados pela análise multi-exponencial

$\mathbf{V}(q q)$	$\mathbf{T}_{\mathbf{r}}(\mathbf{m}_{\mathbf{r}})$	Pop ₂₁	T ₂₂ (ms)	Pop ₂₂	$\mathbf{T}_{\mathbf{a}}(\mathbf{m}_{\mathbf{a}})$	Pop ₂₃	$\mathbf{T}_{\mathbf{r}}(\mathbf{m}_{\mathbf{r}})$	Pop ₂₄	r ²
A (g/g)	121(1118)	(%)		(%)	1 23(1118)	(%)	1 24(1115)	(%)	I
3,05	507,112	54,95	162,627	28,05	4,718	1,45	2,9096	15,56	0,998
1,40	108,693	36,17	78,151	28,45	32,354	23,59	1,34	11,78	0,994
0,77			36,81	37,8	19,82	29,3	1,756	32,9	0,978
0,62			27,501	38,15	18,071	25,84	1,118	36	0,991
0,61			21,979	36,59	12,486	34,99	1,469	28,42	0,976
0,28							1,073	100	0,944

A umidade com maior mobilidade está presente em maior porcentagem no endocarpo fresco do que no mesocarpo fresco (71% contra 55%, vide Tabela 5.3 e Tabela 5.4). No entanto, a umidade com maior mobilidade é rapidamente removida do mesocarpo, provavelmente devido à existência de grande quantidade de espaços vazios neste tecido (RAM *et al.*, 1962), o que levaria a uma maior porosidade. No endocarpo, a água mais livre permanece durante a maior parte do processo.

Tabela 5.4 - Tempos de relaxação transversal para endocarpo de banana em função do teor de umidade, determinados pela análise multi-exponencial

X (g/g)	T ₂₁ (ms)	Pop ₂₁ (%)	T ₂₂ (ms)	Pop ₂₂ (%)	T ₂₃ (ms)	Pop ₂₃ (%)	\mathbf{r}^2
4,06	422,478	71,36	55,876	20,33	5,056	8,31	0,998
2,66	295,127	42,59	83,716	32,00	0,7429	25,41	0,994
1,78	176,122	31,83	53,449	38,75	0,6653	29,42	0,998
1,15	78,505	44,18	33,324	45,02	1,906	10,8	0,999
1,26	64,192	34,79	26,059	53,84	0,9846	11,37	0,999
0,53			12,805	76,49	1,295	23,51	0,944



Figura 5.2 - Distribuição de tempos de relaxação (ms) - mesocarpo. Amostras com teor de umidade (b.s.): (a) 3,05 g/g; (b) 1,40 g/g; (c) 0,77 g/g; (d) 0,62 g/g; (e) 0,61 g/g; (f) 0,28 g/g



Figura 5.3 - Distribuição de tempos de relaxação (ms) - endocarpo. Amostras com teor de umidade (b.s.): (a) 4,06 g/g; (b) 2,66 g/g; (c) 1,77 g/g; (d) 1,15 g/g; (e) 1,26 g/g; (f) 0,53 g/g

Em ambos os casos, a porcentagem de água com maior mobilidade diminui durante a secagem. No entanto, as amostras dos dois tecidos diferem quando se comparam as frações com menor mobilidade. No mesocarpo, as porcentagens das frações intermediárias não variam significativamente com o teor de umidade, o que indica que a cinética de secagem destas frações é similar à cinética global do processo. No endocarpo, a fração intermediária cresce em importância durante a secagem e é a forma de ligação da água dominante no final do processo.

Os dois tecidos diferem também quanto à fração de água com menor mobilidade. No experimento com o mesocarpo, a fração de umidade mais ligada cresce em importância ao longo do processo e é a única restante no final da secagem, enquanto que no endocarpo no final do processo apenas 24% da água está nesta forma.

Novamente as análises de distribuição de tempos de relaxação apresentam resultados semelhantes aos observados pela análise multi-exponencial. Nota-se que também nesta análise o mesocarpo aparenta possuir água em quatro (ou até cinco) formas diferentes e que isso ocorreu também em uma das amostras de endocarpo (Figura 5.3(b)).

5.2 Evolução das diferentes frações de umidade

A Figura 5.4 apresenta a evolução da massa das diferentes frações de umidade nas amostras de mesocarpo e endocarpo. Observa-se a possibilidade de reorganização da água nas diferentes formas, principalmente entre as frações com menor mobilidade.

Nota-se que os dois tecidos possuem teores de umidade iniciais diferentes, mas essa diferença não é muito grande considerando os valores em base úmida (75% para o mesocarpo, 80% para o endocarpo). A umidade é mais facilmente removida do mesocarpo; a secagem de uma maneira geral se procede mais rapidamente. Este fato pode fornecer informações importantes sobre o processo de secagem de uma fruta inteira ou de amostras que contém os dois tecidos.

Os dados da Figura 5.4 refletem as observações referentes aos dados de tempo de relaxação. A umidade livre é a primeira a ser removida, sendo que tanto a quantidade percentual como a quantidade absoluta são significativamente reduzidas no início da secagem, para ambos tecidos comestíveis da banana. As frações de umidade com mobilidade intermediária seguem este comportamento.



Figura 5.4 - Cinética de secagem dos diferentes tecidos de banana: (a) mesocarpo, (b) endocarpo

A evolução da umidade ligada é diferente quando se compara a secagem dos dois tecidos. No mesocarpo a quantidade desta fração de água praticamente não se altera durante

o processo. No endocarpo, esta fração é inicialmente presente em maior quantidade e é reduzida com a secagem.

5.3 Encolhimento

A Figura 5.5 apresenta a evolução do encolhimento durante a secagem. Os símbolos cheios representam o encolhimento global observado, enquanto os símbolos vazios representam a redução de volume que equivale à remoção da água livre. Estes dados foram calculados considerando a densidade da água livre das amostras igual à densidade da água pura e utilizando os dados da Figura 5.4 para a água livre. As linhas tracejadas são guias para os olhos.

A diferença de comportamento dos dois tecidos é evidente. Enquanto o endocarpo sofre uma redução de volume linear (encolhimento ideal), o mesocarpo só encolhe até um determinado valor de teor de umidade, a partir do qual seu volume se estabiliza. Isto demonstra que a redução de volume, ou mais precisamente a não-idealidade na redução de volume, é controlada pelo mesocarpo da fruta, o que está de acordo com os resultados das análises de transição vítrea. A semelhança da Figura 5.5 com a Figura 4.7 demonstra que o mesocarpo possui influência dominante na evolução do volume durante a secagem, devido a sua mobilidade reduzida pela transição vítrea durante a secagem.

HILLS & REMIGEREAU (1997) afirmam que para amostras do tecido pericárdico de maçã, o encolhimento é diretamente relacionado com a remoção de água dos vacúolos, ou água com maior mobilidade, durante a secagem. Os dados da Figura 5.5 mostram que esta afirmação não é possível para a banana, em nenhum dos tecidos.

No caso do mesocarpo, o encolhimento relativo à remoção de água livre é responsável por apenas uma fração da redução global de volume. Se a afirmação de HILLS & REMIGEREAU (1997) fosse válida para o mesocarpo da banana, a amostra encolheria em uma menor extensão e por uma faixa menor de teores de umidade.

No caso do endocarpo, o encolhimento relativo à água livre corresponde totalmente ao encolhimento global durante um período inicial do processo, mas ao longo da secagem esta relação deixa de ser verdade.







Figura 5.5 - Encolhimento durante a secagem dos diferentes tecidos de banana: (a) mesocarpo, (b) endocarpo

6 MODELO MATEMÁTICO E RESOLUÇÃO NUMÉRICA

Neste capítulo, são apresentadas as etapas do desenvolvimento do modelo matemático da secagem, seguido pela aplicação deste modelo utilizando malhas nãoestruturadas para a simulação de secagem de banana e embebição de zeólita.

6.1 Modelo matemático

SILVA (2000) desenvolveu um modelo matemático genérico para fronteiras móveis, considerando a superposição instantânea de um volume de controle móvel (referencial Lagrangeano) sobre um volume de controle estacionário (referencial Euleriano), resultando em um volume de controle com o ponto central estacionário e as fronteiras móveis. A derivação completa de todas as equações do modelo está reportada no trabalho de SILVA (2000) e as etapas principais são apresentadas nesta seção.

Considerando φ como uma propriedade genérica dos fenômenos de transporte em um volume de controle V, tem-se:

Fluxo na superfície: $\oint_{S} \mathbf{J} \cdot d\mathbf{s}$

Geração no volume: $\int_{V} \Phi_{\varphi} dV$

Taxa de variação no volume: $\frac{d}{dt} \int_{V} \varphi dV$

A equação geral da conservação pode ser enunciada como "a taxa de variação no volume é igual ao fluxo líquido na superfície mais a geração" (BRODKEY, 1995), resultando na equação (6.1). É importante notar que a equação (6.1) é independente do referencial. Esta particularidade é denominada por SLATTERY (1999) como o princípio de indiferença do referencial.

$$\frac{d}{dt} \int_{V} \varphi dV = -\oint_{S} \mathbf{J} \cdot d\mathbf{s} + \int_{V} \Phi_{\varphi} dV$$
(6.1)

O primeiro termo da equação (6.1) pode ser desenvolvido através da regra de Leibniz para a diferenciação de uma integral definida, utilizando em particular a adaptação apresentada na equação (6.2), proposta por BIRD *et al.*(2002).

$$\frac{d}{dt} \int_{V} \varphi dV = \int_{V} \frac{\partial \varphi}{\partial t} dV + \oint_{S} (\varphi \mathbf{v}) \cdot d\mathbf{s}$$
(6.2)

Fisicamente, a equação (6.2) expressa que a variação da somatória da propriedade φ em todos os elementos do volume de controle é igual à soma das variações de φ em todos os elementos de volume adicionada ao fluxo através da fronteira do volume de controle, o qual ocorre devido à variação da posição da fronteira. SLATTERY (1972) derivou a equação (6.2) denominando-a de teorema generalizado do transporte. Assim como a equação (6.1), esta equação é independente do referencial. Ao se considerar um referencial Lagrangeano, a velocidade v_s do elemento ds se torna a velocidade do volume de controle, enquanto no referencial Euleriano esta velocidade é nula. O terceiro termo da equação (6.2) pode ser reescrito utilizando o teorema de Gauss, apresentado na equação (6.3).

$$\int_{V} (\nabla \cdot \boldsymbol{\varphi}) dV = \oint_{S} \boldsymbol{\varphi} \cdot d\mathbf{s}$$
(6.3)

Aplicando a equação geral de conservação a um sistema de referencial Lagrangeano e utilizando as equações (6.2) e (6.3), de modo que $v_s = v$, obtém-se a equação (6.4).

$$\int_{V} \left[\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \nabla \cdot \varphi \mathbf{v} + \nabla \cdot \mathbf{J} - \Phi_{\varphi} \right] dV = 0$$
(6.4)

Se a equação (6.4) for válida no volume de controle, o integrando também deve ser nulo. Considerando ainda que o fluxo difusivo **J** é positivo para a entrada, a equação (6.4) pode ser reescrita como

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \nabla \cdot \varphi \mathbf{v} - \nabla \cdot \mathbf{J} - \Phi_{\varphi} = 0 \tag{6.5}$$

A equação (6.5) é a equação geral de conservação aplicada a um volume de controle com referencial Lagrangeano.

Considerando agora um sistema com referencial Euleriano, a equação (6.2) fica reduzida aos dois primeiros termos. Utilizando o mesmo desenvolvimento realizado para o caso de referencial Lagrangeano, obtém-se a equação (6.6).

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} - \nabla \cdot \mathbf{J} - \Phi_{\varphi} = 0 \tag{6.6}$$

Apesar de matematicamente diferentes, as equações (6.5) e (6.6) representam o mesmo sistema físico. Na expressão para o referencial Lagrangeano, o fluxo através da superfície é a soma do fluxo devido ao movimento do volume de controle V e o fluxo devido ao movimento de espécies com velocidade diferentes da velocidade do volume V, que são representados pelo segundo e terceiro termos da equação (6.5). Assim:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \nabla \cdot \varphi \mathbf{v} - \nabla \cdot \mathbf{J}_{DIF} - \Phi_{\varphi} = 0$$
(6.7)

Na descrição Euleriana, o fluxo através da superfície está representado pelo segundo termo na equação (6.6), que engloba tanto o fluxo devido ao escoamento com velocidade média \mathbf{v} através da superfície como o fluxo difusivo, devido ao movimento de elementos com velocidade diferente de \mathbf{v} , análogo ao fluxo difusivo no referencial Lagrangeano. Explicitando cada termo da equação (6.6):

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} - \nabla \cdot \mathbf{J}_{DIF} + \nabla \varphi \mathbf{v} - \Phi_{\varphi} = 0$$
(6.8)

Para descrever um volume de controle com fronteiras móveis, SILVA (2000) propôs uma "superposição instantânea de um volume móvel com velocidade v_s sobre um volume estacionário com uma velocidade de corrente v". Desta maneira, para o volume móvel, a regra de Leibniz se torna:

$$\frac{d}{dt} \int_{V} \varphi dV = \int_{V} \frac{\partial \varphi}{\partial t} dV + \int_{V} \nabla \cdot (\varphi \mathbf{v}_{s}) dV$$
(6.9)

Aplicando a equação (6.9) na equação (6.7) ou (6.8):

$$\frac{d}{dt} \int_{V} \boldsymbol{\varphi} dV = \int_{V} \left(\nabla \cdot \mathbf{J}_{DIF} - \nabla \cdot \left(\boldsymbol{\varphi} \mathbf{v} \right) + \Phi_{\boldsymbol{\varphi}} \right) dV + \int_{V} \nabla \cdot \left(\boldsymbol{\varphi} \mathbf{v}_{s} \right) dV$$
(6.10a)

Rearranjando:

$$\frac{d}{dt} \int_{V} \varphi dV = \int_{V} \left(\nabla \cdot \mathbf{J}_{DIF} - \nabla \cdot \varphi (\mathbf{v} - \mathbf{v}_{s}) + \Phi_{\varphi} \right) dV$$
(6.10b)

Para um referencial Euleriano, a partir da equação (6.2), é válido afirmar que

$$\frac{d}{dt} \int_{V} \varphi dV = \int_{V} \frac{\partial \varphi}{\partial t} dV$$
(6.11)

Combinando as equações (6.10b) e (6.11) e considerando o integrando contínuo, tem-se que, para cada instante:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} - \nabla \cdot \mathbf{J}_{DIF} + \nabla \cdot \varphi (\mathbf{v} - \mathbf{v}_s) - \Phi_{\varphi} = 0$$
(6.12)

A equação (6.12) é a representação da equação geral de conservação aplicada a um volume de controle com centro estacionário e fronteira móvel. A velocidade da superfície de contorno está explicitada no terceiro termo da equação (6.12). Se esta velocidade for nula, a equação reduz-se à forma para volumes de controle com fronteiras fixas representada nas equações (6.7) e (6.8).

As equações de balanços de massa, momentum, energia e espécies podem ser obtidas a partir desta forma da equação geral de conservação, através das substituições adequadas da propriedade φ e das expressões do fluxo difusivo e do termo de geração.

O balanço global de massa pode ser obtido substituindo a propriedade φ pela densidade ρ . Neste caso, não há fluxo difusivo nem geração, pode-se obter a expressão da equação da continuidade para o sistema considerado.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho (\mathbf{v} - \mathbf{v}_s) = 0 \tag{6.13}$$

A equação da conservação de momentum pode ser derivada substituindo a propriedade φ pelo momentum ρv . O fluxo difusivo de momentum é expresso pelo tensor tensão **T** e a geração de momentum é a força resultante que atua sobre o volume de controle.

$$\frac{\partial \rho \mathbf{v}}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{v} (\mathbf{v} - \mathbf{v}_s) = \nabla \cdot \mathbf{T} + \mathbf{F}_b$$
(6.14)

A equação da conservação de energia é obtida substituindo a propriedade φ pela energia interna ρ e na equação (6.12). O fluxo difusivo de calor é expresso por **q**, enquanto

o termo fonte pode ser dividido em duas partes: os trabalhos associados a forças que atuam sobre todo o volume e àqueles associados a forças de superfície (BRODKEY, 1995).

$$\frac{\partial \rho e}{\partial t} + \nabla \cdot \rho e (\mathbf{v} - \mathbf{v}_s) = -\nabla \cdot \mathbf{q} + \mathbf{T} : \nabla \mathbf{v} + \Phi_e$$
(6.15)

Finalmente, substituindo-se a concentração de uma espécie ρ_A na equação (6.12), obtém-se uma expressão para a conservação de espécies. O fluxo difusivo de uma espécie é expresso por **j**_A, enquanto s_A é o termo referente à geração de uma espécie.

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \nabla \cdot \rho_A (\mathbf{v} - \mathbf{v}_s) = -\nabla \cdot \mathbf{j}_A + \Phi_A$$
(6.16)

Uma última equação, chamada por DEMIRDZIC *et al.* (1997) de equação de conservação de espaço, é necessária para a resolução de problemas de fronteiras móveis. Esta equação é obtida com a substituição $\varphi = 1$ na equação (6.2).

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{V} dV = \oint_{S} \mathbf{v}_{s} \cdot d\mathbf{s}$$
(6.17)

As equações desenvolvidas até este ponto são aplicáveis a um meio contínuo e não podem ser aplicadas diretamente à situação descontínua do meio poroso. Para contornar este problema, WHITAKER (1977) sugeriu a utilização de propriedades médias volumétricas em substituição às propriedades absolutas presentes nas equações de conservação.

BACHMAT & BEAR (1986) apresentam o conceito de média volumétrica com maior fundamentação. Inicialmente, os autores definem um meio poroso como um meio multifásico, onde pode ser escolhido um elemento de volume representativo em qualquer ponto tal que este elemento contenha a fase sólida e um espaço ocupado por outras fases.

~

Este elemento de volume representativo, ou REV, deve ter uma dimensão tal que as médias volumétricas das propriedades microscópicas não variem com o aumento ou diminuição desta dimensão.

Assim, o valor da média volumétrica de uma propriedade microscópica no REV é atribuído à propriedade média no centro do REV, independente da fase onde o centro esteja localizado. Esta propriedade é uma função contínua macroscópica. Para descrever os fenômenos de transporte em um meio poroso, é necessário utilizar nas equações de balanço as propriedades médias volumétricas.

A média de volume é definida por:

$$\langle f \rangle = \frac{1}{V} \int_{V} f dV$$
 (6.18)

Como o uso da propriedade média intrínseca a cada fase é mais apropriado, definese:

$$\left\langle f\right\rangle^{i} = \frac{1}{V_{i}} \int_{V} f dV \tag{6.19}$$

de modo que $\varepsilon_i \langle f \rangle^i = \langle f \rangle$ e $\varepsilon_i = \frac{V_i}{V}$.

WHITAKER (1980) e BEAR (1991) demonstraram as seguintes relações:

$$\left\langle \boldsymbol{\varphi}_{i} \mathbf{v}_{i} \right\rangle = \boldsymbol{\varepsilon}_{i} \left\langle \boldsymbol{\varphi}_{i} \right\rangle^{i} \left\langle \mathbf{v}_{i} \right\rangle^{i} + \left\langle \overline{\boldsymbol{\varphi}_{i}} \overline{\mathbf{v}_{i}} \right\rangle$$
(6.20)

$$\left\langle \boldsymbol{\varphi}_{i} \mathbf{v}_{i} \right\rangle = \left\langle \boldsymbol{\varphi}_{i} \right\rangle^{i} \left\langle \mathbf{v}_{i} \right\rangle + \left\langle \overline{\boldsymbol{\varphi}_{i} \mathbf{v}_{i}} \right\rangle \tag{6.21}$$

$$\nabla \cdot \left\langle \boldsymbol{\varphi}_{i} \mathbf{v}_{i} \right\rangle = \nabla \cdot \left(\left\langle \boldsymbol{\varphi}_{i} \right\rangle^{i} \left\langle \mathbf{v}_{i} \right\rangle \right) + \nabla \cdot \left\langle \overline{\boldsymbol{\varphi}_{i}} \overline{\mathbf{v}_{i}} \right\rangle$$
(6.22)

81

$$\frac{\partial \langle \boldsymbol{\varphi} \rangle}{\partial t} = \left\langle \frac{\partial \boldsymbol{\varphi}}{\partial t} \right\rangle + \frac{1}{V} \int_{S_{ij}} \boldsymbol{\varphi} \mathbf{u} \cdot \mathbf{n} dS \tag{6.23}$$

$$\langle \nabla G \rangle = \nabla \langle G \rangle + \frac{1}{V} \int_{S_{ij}} G \mathbf{n} dS$$
 (6.24)

$$\left\langle \nabla \cdot G \right\rangle = \nabla \cdot \left\langle G \right\rangle + \frac{1}{V} \int_{S_{ij}} G \cdot \mathbf{n} dS \tag{6.25}$$

sendo que **u** é a velocidade de deslocamento da superfície S_{ij} , ou seja, a velocidade de deslocamento das interfaces entre as fases.

Para obter uma equação apropriada à aplicação em meios porosos com fronteira fixa, integra-se a equação (6.7) para uma fase i e divide-se pelo volume da fase V_i .

$$\frac{1}{V_i} \int_{V} \left(\frac{\partial \varphi_i}{\partial t} - \nabla \cdot \mathbf{J}_i + \nabla \varphi_i \mathbf{v}_i - \dot{\varphi}_{g,i} \right) dV = 0$$
(6.26)

ou
$$\frac{1}{V_i} \int_V \left(\frac{\partial \varphi_i}{\partial t}\right) dV + \frac{1}{V_i} \int_V \left(-\nabla \cdot \mathbf{J}_i\right) dV + \frac{1}{V_i} \int_V \left(\nabla \varphi_i \mathbf{v}_i\right) dV + \frac{1}{V_i} \int_V \left(-\dot{\varphi}_{g,i}\right) dV = 0$$
(6.27)

Pela definição de média volumétrica intrínseca, equação (6.19),

$$\left\langle \frac{\partial \varphi_i}{\partial t} \right\rangle - \left\langle \nabla \cdot \mathbf{J}_i \right\rangle + \left\langle \nabla \varphi_i \mathbf{v}_i \right\rangle - \left\langle \dot{\varphi}_{g,i} \right\rangle = 0 \tag{6.28}$$

aplicando a relação (6.23) ao primeiro termo da equação (6.28):

$$\left\langle \frac{\partial \varphi_i}{\partial t} \right\rangle = \frac{\partial \langle \varphi_i \rangle}{\partial t} - \frac{1}{V} \int_{S_{ij}} \varphi_i (\mathbf{u} \cdot \mathbf{n}) dS$$
(6.29)

aplicando a relação (6.25) ao segundo e terceiro termos da equação (6.28):

$$\left\langle \nabla \cdot \boldsymbol{\varphi}_{i} \mathbf{v}_{i} \right\rangle = \nabla \cdot \left\langle \boldsymbol{\varphi}_{i} \mathbf{v}_{i} \right\rangle + \frac{1}{V} \int_{S_{ij}} \boldsymbol{\varphi}_{i} \left(\mathbf{v}_{i} \cdot \mathbf{n} \right) dS$$
(6.30)

$$\langle \nabla \cdot \mathbf{J}_i \rangle = \nabla \cdot \langle \mathbf{J}_i \rangle + \frac{1}{V} \int_{S_{ij}} \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{n} dS$$
 (6.31)

e aplicando a relação (6.22) ao termo $\left. \nabla \cdot \left\langle \phi_i v_i \right\rangle \right.$

$$\nabla \cdot \left\langle \boldsymbol{\varphi}_{i} \mathbf{v}_{i} \right\rangle = \nabla \cdot \left(\left\langle \boldsymbol{\varphi}_{i} \right\rangle^{i} \left\langle \mathbf{v}_{i} \right\rangle \right) + \nabla \cdot \left\langle \overline{\boldsymbol{\varphi}}_{i} \mathbf{v}_{i} \right\rangle$$
(6.32)

Combinando a equação (6.28) com as relações (6.29) a (6.32) e transformando as médias volumétricas da propriedade φ em médias volumétricas intrínsecas à fase i:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\varepsilon_i \langle \boldsymbol{\varphi}_i \rangle^i \right) + \nabla \cdot \left(\langle \boldsymbol{\varphi}_i \rangle^i \langle \mathbf{v}_i \rangle^i \right) + \nabla \cdot \langle \boldsymbol{\varphi}_i \mathbf{v}_i \rangle + \nabla \cdot \varepsilon_i \langle \mathbf{J}_i \rangle^i + \varepsilon_i \langle \boldsymbol{\varphi}_{g,i} \rangle + \frac{1}{V} \int_{S_{ij}} [\boldsymbol{\varphi}_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{u}) + \mathbf{J}_i] \cdot \mathbf{n} dS = 0$$

$$(6.33)$$

A equação (6.33) é a forma apropriada das equações (6.7) ou (6.8) para aplicação em sistemas descontínuos com fronteiras fixas. Para obter uma expressão para sistemas descontínuos e com fronteiras móveis, o mesmo desenvolvimento detalhado para transformar a equação (6.8) na equação (6.33) deve ser aplicado à equação (6.12).

Comparando a equação (6.12) com a equação (6.8), a primeira possui o termo extra referente à velocidade \mathbf{v}_s , $-\nabla \cdot \boldsymbol{\phi} \mathbf{v}_s$. Integrando este termo e dividindo pelo volume da fase i obtém-se:

$$-\left\langle \mathbf{\nabla}\cdot\boldsymbol{arphi}_{i}\mathbf{v}_{s}
ight
angle$$

Aplicando a relação (6.25), levando em conta que a velocidade de encolhimento não produz fluxos através das superfícies interfásicas ij:

$$-\left\langle \nabla \cdot \boldsymbol{\varphi}_{i} \mathbf{v}_{s} \right\rangle = -\nabla \cdot \left\langle \boldsymbol{\varphi}_{i} \mathbf{v}_{s} \right\rangle$$

Aplicando a relação (6.22) e transformando as médias volumétricas em médias volumétricas intrínsecas à fase i:

$$-\langle \nabla \cdot \boldsymbol{\varphi}_i \mathbf{v}_s \rangle = -\nabla \cdot \left(\boldsymbol{\varepsilon}_i \langle \boldsymbol{\varphi}_i \rangle^i \langle \mathbf{v}_s \rangle^s \right) - \nabla \cdot \left\langle \overline{\boldsymbol{\varphi}}_i \overline{\mathbf{v}}_s \right\rangle$$

Este termo é o termo adicional à equação (6.33) que leva em conta as fronteiras móveis. Dessa maneira, a equação geral do balanço apropriada à aplicação em sistemas descontínuos e com fronteiras móveis pode ser escrita como:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\boldsymbol{\varepsilon}_{i} \langle \boldsymbol{\varphi}_{i} \rangle^{i} \right) + \left(\nabla \cdot \left(\langle \boldsymbol{\varphi}_{i} \rangle^{i} \langle \mathbf{v}_{i} \rangle^{i} \right) + \nabla \cdot \langle \boldsymbol{\varphi}_{i} \mathbf{v}_{i} \rangle \right) - \left(\nabla \cdot \left(\boldsymbol{\varepsilon}_{i} \langle \boldsymbol{\varphi}_{i} \rangle^{i} \langle \mathbf{v}_{s} \rangle^{s} \right) + \nabla \cdot \left\langle \overline{\boldsymbol{\varphi}}_{i} \overline{\mathbf{v}}_{s} \rangle \right) \right) + \nabla \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{i} \langle \mathbf{J}_{i} \rangle^{i} - \boldsymbol{\varepsilon}_{i} \langle \dot{\boldsymbol{\varphi}}_{g,i} \rangle + \frac{1}{V} \int_{S_{ij}} \left[\boldsymbol{\varphi}_{i} (\mathbf{v}_{i} - \mathbf{u}) + \mathbf{J}_{i} \right] \cdot \mathbf{n} dS = 0$$

$$(6.34)$$

Na equação (6.34), $\langle \varphi \rangle^i$ significa a função φ à fase i, ou seja, a propriedade está sendo avaliada em relação ao volume da fase i. Substituindo φ por ρ , ρv , ρe , ρ_A , pode-se obter as equações de conservação da massa, momentum, energia e espécies.

Na expressão da conservação da massa, tanto o fluxo difusivo quanto a geração não existem, e os fluxos dispersivos podem ser desprezados frente aos fluxos convectivos, resultando na equação (6.35).

$$\frac{\partial \varepsilon_i \langle \boldsymbol{\rho}_i \rangle^i}{\partial t} + \nabla \cdot \varepsilon_i \Big(\langle \boldsymbol{\rho}_i \rangle^i \langle \mathbf{v}_i \rangle^i \Big) - \nabla \cdot \varepsilon_i \Big(\langle \boldsymbol{\rho}_i \rangle^i \langle \mathbf{v}_s \rangle^s \Big) = -\frac{1}{V} \int_{Sij} \boldsymbol{\rho}_i \big(\mathbf{v}_i - \mathbf{u} \big) \cdot \mathbf{n} dS$$
(6.35)

Na conservação do momentum, os fluxos dispersivos podem ser desprezados. Seguindo as mesmas considerações para a obtenção da equação (6.14), a equação para conservação do momentum de cada fase i em cada direção pode ser expressa por:

$$\frac{\partial \boldsymbol{\varepsilon}_{i} \langle \boldsymbol{\rho}_{i} \mathbf{v}_{i} \rangle^{i}}{\partial t} + \nabla \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{i} \langle \boldsymbol{\rho}_{i} \mathbf{v}_{i} \rangle^{i} \langle \mathbf{v}_{i} \rangle^{i} - \nabla \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{i} \langle \boldsymbol{\rho}_{i} \mathbf{v}_{i} \rangle^{i} \langle \mathbf{v}_{s} \rangle^{s} = -\nabla \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{i} \langle \mathbf{J}_{i} \rangle^{i} + \boldsymbol{\varepsilon}_{i} \langle \mathbf{F}_{bi} \rangle^{i} - \frac{1}{V} \int_{Sij} [\boldsymbol{\rho}_{i} \mathbf{v}_{i} (\mathbf{v}_{i} - \mathbf{u}) + \mathbf{J}_{i}] \cdot \mathbf{n} dS$$

$$(6.36)$$

Na equação da conservação de energia, os efeitos dispersivos são freqüentemente englobados em um coeficiente de fluxo difusivo efetivo. Dessa maneira, a equação de conservação de energia de cada fase é expressa pela equação (6.37).

$$\frac{\partial \varepsilon_{i} \langle \rho_{i} e_{i} \rangle^{i}}{\partial t} + \nabla \cdot \varepsilon_{i} \langle \rho_{i} e_{i} \rangle^{i} \langle \mathbf{v}_{i} \rangle^{i} - \nabla \cdot \varepsilon_{i} \langle \rho_{i} e_{i} \rangle^{i} \langle \mathbf{v}_{s} \rangle^{s} = -\nabla \cdot \varepsilon_{i} \langle \mathbf{J}_{i} \rangle^{i} + \varepsilon_{i} \langle s_{ei} \rangle^{i} - \frac{1}{V} \int_{Sij} [\rho_{i} e_{i} (\mathbf{v}_{i} - \mathbf{u}) + \mathbf{J}_{i}] \cdot \mathbf{n} dS$$
(6.37)

sendo $\mathbf{J}_i = \mathbf{q}_{ei} - (\mathbf{T}_i : \nabla \mathbf{v}_i)$

Como no caso da conservação de energia, na equação da conservação de espécies os efeitos dispersivos são englobados em um coeficiente efetivo de difusão. Além disso, o fluxo difusivo na superfície de cada fase i pode ser considerado desprezível. A equação de conservação de espécies pode ser escrita pela equação (6.38).

$$\frac{\partial \varepsilon_i \langle \boldsymbol{\rho}_A \rangle^i}{\partial t} + \nabla \cdot \varepsilon_i \langle \boldsymbol{\rho}_A \rangle^i \langle \mathbf{v}_i \rangle^i - \nabla \cdot \varepsilon_i \langle \boldsymbol{\rho}_A \rangle^i \langle \mathbf{v}_s \rangle^s = -\nabla \cdot \varepsilon_i \langle \mathbf{J}_A \rangle^i - \frac{1}{V} \int_{Sij} \boldsymbol{\rho}_A (\mathbf{v}_A - \mathbf{u}) \cdot \mathbf{n} dS$$
(6.38)

As equações de (6.35) a (6.38) compõem o modelo completo considerando os fenômenos de transferência de momentum, calor e massa em um meio poroso deformável, para um volume de controle Euleriano com fronteiras móveis. SILVA (2000) aplicou este modelo à secagem de meios porosos considerando que no interior da matriz sólida a água

poderia estar presente em três fases distintas: líquida, gasosa e adsorvida. O autor fez as seguintes hipóteses:

1) A fase sólida, no nível microscópico, mantém seu volume, de modo que:

$$\frac{\partial V_s}{\partial t} = 0$$

- A fase líquida (água) e a fase gasosa (mistura de ar seco e vapor) são imiscíveis, incompressíveis e se comportam como fluidos Newtonianos.
- Para as fases fluidas, os efeitos convectivos inerciais são desprezíveis, o escoamento ocorre em regime estacionário e a viscosidade é constante.
- A taxa de aumento de energia devido ao trabalho realizado produzindo tensão é desprezível, de modo que:

 $\mathbf{T}: \nabla \mathbf{v} = 0$

5) Equilíbrio térmico local dentro do elemento de volume representativo, de modo que:

$$\langle T_i \rangle^i = \langle T \rangle$$
, com i = s, g, l.

- 6) A entalpia de sorção é independente da temperatura.
- O fluxo difusivo na fase gasosa é expresso pela lei de Fick; o fluxo difusivo da umidade adsorvida é expresso utilizando uma equação análoga à lei de Fick.

A partir da hipótese dois, é possível definir uma expressão para as densidades destas fases. Para a água líquida:

$$\langle \boldsymbol{\rho}_l \rangle^l = \mathbf{f}(\mathbf{T})$$
 (6.39)

e considerando ainda a fase gasosa como uma mistura ideal de gases ideais:

$$\langle \rho_i \rangle^g = \frac{M_i \langle P_i \rangle^g}{R \langle T_i \rangle^g} \operatorname{com} i = a, v$$
 (6.40)

$$\left\langle P_{g}\right\rangle^{g} = \left\langle P_{a}\right\rangle^{g} + \left\langle P_{v}\right\rangle^{g}$$
(6.41)

$$\left\langle \rho_{g}\right\rangle^{g} = \left\langle \rho_{a}\right\rangle^{g} + \left\langle \rho_{v}\right\rangle^{g}$$
(6.42)

Ainda a partir da segunda hipótese, pode-se explicitar o tensor tensão total interno para as fases fluidas:

$$\mathbf{T} = -P\mathbf{I} + \boldsymbol{\tau} \tag{6.43}$$

O tensor τ para um escoamento laminar pode ser expresso como a soma do tensor de tensão de cisalhamento viscoso e a deformação *bulk*, conforme a equação (6.44).

$$\boldsymbol{\tau} = 2\lambda_1 \mathbf{T}_{\mathbf{p}} + \lambda_2 (\nabla \cdot \mathbf{v}) \mathbf{I}$$
(6.44)

com o tensor taxa de deformação definido por:

$$\mathbf{T}_{\mathbf{D}} = \frac{1}{2} \left[\nabla \mathbf{v} + \nabla \mathbf{v}^T \right]$$
(6.45)

Se a relação de Stokes é válida, ou seja, a tensão é dependente da deformação mas não depende da taxa de variação da deformação, o tensor tensão pode ser expresso pela equação (6.46) (BRODKEY, 1995).

$$\mathbf{T} = 2\lambda_2 \mathbf{D} - \left(\frac{2}{3}\lambda_2 (\nabla \cdot \mathbf{v}) + P\right) \mathbf{I}$$
(6.46)
A partir das hipóteses dois e três e da equação de conservação de momentum, WHITAKER (1986) deduziu a equação de Darcy. Assim, para as fases líquida e gasosa, as equações de momentum podem ser substituídas pelas equações (6.47) e (6.48).

$$\left\langle \mathbf{v}_{l}\right\rangle^{l} = \frac{1}{\eta_{l}} \frac{\mathbf{K}_{l}}{\varepsilon_{l}} \left(\nabla \left\langle P_{l}\right\rangle^{l} - \left\langle \rho_{l}\right\rangle^{l} \mathbf{g} \right)$$
(6.47)

$$\left\langle \mathbf{v}_{g}\right\rangle^{g} = \frac{1}{\eta_{g}} \frac{\mathbf{K}_{g}}{\varepsilon_{g}} \left(\nabla \left\langle P_{g} \right\rangle^{g} - \left\langle \rho_{g} \right\rangle^{g} \mathbf{g} \right)$$
(6.48)

Os tensores \mathbf{K}_{l} , \mathbf{K}_{g} são os tensores permeabilidade para as fases líquida e gasosa. A permeabilidade global de um fluido através de um sólido poroso depende da estrutura da matriz sólida e do estado de saturação desta matriz. A dependência da permeabilidade em função das características físicas da matriz sólida é expressa pelo tensor permeabilidade intrínseca, enquanto a variação da permeabilidade de um fluido pelo sólido em função do estado de saturação é expressa no tensor permeabilidade relativa. Assim, a permeabilidade global pode ser calculada a partir da equação (6.49).

$$\mathbf{K} = \mathbf{K}_{\text{int}} \cdot \mathbf{K}_r \tag{6.49}$$

Para expressar a velocidade do sólido, SILVA (2000) utilizou duas estratégias diferentes: um valor constante e um valor de velocidade variável com o teor de umidade.

A hipótese cinco não é trivial, mas WHITAKER (1980) demonstra que ela pode ser utilizada para a modelagem do processo de secagem em meios porosos. De acordo com BEAR (1990), tal hipótese é valida se a dimensão do elemento de volume representativo for apropriada em relação à dimensão do sistema. Com uma temperatura definida, é possível expressar as entalpias de cada fase conforme as equações:

$$h_s = C_{p,s} \left(\left\langle T \right\rangle - T_R \right) \tag{6.50}$$

$$h_a = C_{p,a} \left(\left\langle T \right\rangle - T_R \right) \tag{6.51}$$

$$h_{v} = h_{vap}^{o} + C_{p,l} \left(\langle T \rangle - T_{R} \right)$$
(6.52)

$$h_l = C_{p,l} \left(\left\langle T \right\rangle - T_R \right) \tag{6.53}$$

$$h_b(T,\langle \rho_b \rangle) = h_l - h_{sp}^o \tag{6.54}$$

Ainda como conseqüência da hipótese cinco, o fluxo difusivo de calor devido a um gradiente de temperatura pode ser expresso em função do gradiente de temperatura média no elemento de volume representativo conforme equação (6.55).

$$\mathbf{q} = -\boldsymbol{\lambda}_{eff} \nabla \langle T \rangle \tag{6.55}$$

As expressões para os fluxos difusivos a partir da sétima hipótese resultam nas equações (6.56) e (6.57).

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{g} \left\langle \mathbf{j}_{A} \right\rangle = -\left\langle \boldsymbol{\rho}_{g} \right\rangle^{g} \mathbf{D}_{eff}^{g} \nabla \frac{\left\langle \boldsymbol{\rho}_{A} \right\rangle^{g}}{\left\langle \boldsymbol{\rho}_{g} \right\rangle^{g}} \tag{6.56}$$

$$\varepsilon_{s} \langle \boldsymbol{\rho}_{b} \rangle^{s} \langle \mathbf{v}_{b} \rangle^{s} = - \langle \boldsymbol{\rho}_{b} \rangle_{sat}^{s} \mathbf{D}_{b} \nabla \frac{\langle \boldsymbol{\rho}_{b} \rangle^{s}}{\langle \boldsymbol{\rho}_{b} \rangle_{sat}^{s}}$$
(6.57)

Com estas considerações, o modelo matemático constituído pelas equações (6.34) a (6.38) pode ser aplicado à secagem de meios porosos. Cada uma destas equações possui um termo que leva em conta a taxa de transferência da propriedade entre as fases presentes no meio poroso. No entanto, ao se somar todas as equações referentes a cada fase, este termo é cancelado. Assim, é preferível escrever os balanços globais das propriedades ao invés dos balanços em cada fase. A conservação global de ar é expressa a partir da equação (6.38), lembrando que o ar está presente apenas na fase gasosa. Assim, o termo referente à transferência entre fases é nulo, e o balanço total de ar pode ser escrito como:

$$\frac{\partial \varepsilon_{g} \langle \rho_{a} \rangle^{g}}{\partial t} + \nabla \cdot \varepsilon_{g} \langle \rho_{a} \rangle^{g} \left(\langle \mathbf{v}_{g} \rangle^{g} - \langle \mathbf{v}_{s} \rangle^{s} \right) = \nabla \cdot \left(- \left\langle \rho_{g} \right\rangle^{g} \mathbf{D}_{eff}^{g} \nabla \frac{\langle \rho_{a} \rangle^{g}}{\langle \rho_{g} \rangle^{g}} \right)$$
(6.58)

Para desenvolver uma expressão para a conservação de água, é necessário considerar as três fases em que a água pode existir dentro do sólido poroso, de acordo com as considerações do modelo. Utilizando a equação (6.38) para cada fase:

$$\frac{\partial \varepsilon_l \langle \boldsymbol{\rho}_l \rangle^l}{\partial t} + \nabla \cdot \varepsilon_l \langle \boldsymbol{\rho}_l \rangle^l \Big(\langle \mathbf{v}_l \rangle^l - \langle \mathbf{v}_s \rangle^s \Big) = -\frac{1}{V} \int_{Slj} \boldsymbol{\rho}_l \big(\mathbf{v}_l - \mathbf{u} \big) \cdot \mathbf{n} dS$$
(6.59)

 $\operatorname{Com} j = b, g$

$$\frac{\partial \boldsymbol{\varepsilon}_{s} \langle \boldsymbol{\rho}_{b} \rangle^{s}}{\partial t} + \nabla \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{s} \langle \boldsymbol{\rho}_{b} \rangle^{s} \left(\langle \mathbf{v}_{b} \rangle^{s} - \langle \mathbf{v}_{s} \rangle^{s} \right) = -\frac{1}{V} \int_{Sbj} \boldsymbol{\rho}_{b} \left(\mathbf{v}_{s} - \mathbf{u} \right) \cdot \mathbf{n} dS$$
(6.60)

 $\operatorname{Com} j = l, g$

$$\frac{\partial \boldsymbol{\varepsilon}_{g} \langle \boldsymbol{\rho}_{v} \rangle^{g}}{\partial t} + \nabla \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_{g} \langle \boldsymbol{\rho}_{v} \rangle^{g} \left(\langle \mathbf{v}_{g} \rangle^{g} - \langle \mathbf{v}_{s} \rangle^{s} \right) = \nabla \cdot \left(\left\langle \boldsymbol{\rho}_{g} \right\rangle^{g} \mathbf{D}_{eff}^{g} \nabla \frac{\langle \boldsymbol{\rho}_{A} \rangle^{g}}{\langle \boldsymbol{\rho}_{g} \rangle^{g}} \right) - \frac{1}{V} \int_{Sgj} \boldsymbol{\rho}_{v} \left(\mathbf{v}_{g} - \mathbf{u} \right) \cdot \mathbf{n} dS$$

$$(6.61)$$

 $\operatorname{Com} j = b, 1$

Ao se considerar o balanço total de umidade, ou a somatória das equações (6.59), (6.60) e (6.61), deve-se notar que os termos de transferência entre fases se cancelam.

Ademais, de acordo com as hipóteses do modelo, o fluxo difusivo de umidade é explícito somente na fase gasosa. Ao se somar as três equações:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\varepsilon_{1} \langle \boldsymbol{\rho}_{1} \rangle^{1} + \varepsilon_{s} \langle \boldsymbol{\rho}_{b} \rangle^{s} + \varepsilon_{g} \langle \boldsymbol{\rho}_{v} \rangle^{g} \right) + \nabla \left[\varepsilon_{1} \langle \boldsymbol{\rho}_{1} \rangle^{1} - \langle \mathbf{v}_{s} \rangle^{s} \right) + \varepsilon_{s} \langle \boldsymbol{\rho}_{b} \rangle^{s} \left(\langle \mathbf{v}_{b} \rangle^{s} - \langle \mathbf{v}_{s} \rangle^{s} \right) + \varepsilon_{g} \langle \boldsymbol{\rho}_{v} \rangle^{g} \left(\langle \mathbf{v}_{g} \rangle^{g} - \langle \mathbf{v}_{s} \rangle^{s} \right) \right] =$$

$$\nabla \cdot \left[\left\langle \boldsymbol{\rho}_{g} \right\rangle^{g} \mathbf{D}_{eff}^{g} \nabla \frac{\langle \boldsymbol{\rho}_{A} \rangle^{g}}{\langle \boldsymbol{\rho}_{g} \rangle^{g}} \right]$$
(6.62)

Procede-se analogamente para a equação de conservação da energia. No entanto, enquanto a fase líquida é um componente puro, a fase gasosa é uma mistura de ar e vapor de água e a fase sólida é uma mistura da matriz sólida e a umidade adsorvida. Escrevendo a equação (6.37) para cada fase, obtêm-se as equações (6.63) a (6.65).

$$\frac{\partial \varepsilon_{l} \langle \boldsymbol{\rho}_{l} \boldsymbol{h}_{l} \rangle^{l}}{\partial t} + \nabla \cdot \varepsilon_{l} \langle \boldsymbol{\rho}_{l} \boldsymbol{h}_{l} \rangle^{l} \left(\langle \mathbf{v}_{l} \rangle^{l} - \langle \mathbf{v}_{s} \rangle^{s} \right) =$$

$$\nabla \cdot \varepsilon_{l} \langle \mathbf{q}_{l} \rangle^{l} + \varepsilon_{l} \langle \Phi_{e,l} \rangle^{l} - \frac{1}{V} \int_{Slj} [\boldsymbol{\rho}_{l} \boldsymbol{h}_{l} (\mathbf{v}_{l} - \mathbf{u}) + \mathbf{q}_{l}] \cdot \mathbf{n} dS$$
(6.63)

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\varepsilon_{g} \langle \rho_{a} h_{a} + \rho_{v} h_{v} \rangle^{g} \right) + \nabla \cdot \varepsilon_{g} \langle \rho_{a} h_{a} + \rho_{v} h_{v} \rangle^{g} \left(\langle \mathbf{v}_{g} \rangle^{g} - \langle \mathbf{v}_{s} \rangle^{s} \right) = \nabla \cdot \varepsilon_{g} \langle \mathbf{J}_{g} \rangle^{g} + \varepsilon_{g} \langle \Phi_{e,g} \rangle^{g} - \frac{1}{V} \int_{Sgj} \left[\left(\rho_{a} h_{a} + \rho_{v} h_{v} \right) \left(\mathbf{v}_{g} - \mathbf{u} \right) + \mathbf{J}_{g} \right] \cdot \mathbf{n} dS$$

$$(6.64)$$

sendo $\langle \mathbf{J}_{g} \rangle = -\langle \boldsymbol{\rho}_{g} \rangle^{g} \mathbf{D}_{eff}^{g} \left(h_{v} \nabla \frac{\langle \boldsymbol{\rho}_{v} \rangle^{g}}{\langle \boldsymbol{\rho}_{g} \rangle^{g}} + h_{a} \nabla \frac{\langle \boldsymbol{\rho}_{a} \rangle^{g}}{\langle \boldsymbol{\rho}_{g} \rangle^{g}} \right) + \langle \mathbf{q}_{g} \rangle$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\varepsilon_{s} \langle \boldsymbol{\rho}_{s} \boldsymbol{h}_{s} + \boldsymbol{\rho}_{b} \boldsymbol{h}_{b} \rangle^{s} \right) + \nabla \cdot \varepsilon_{s} \langle \boldsymbol{\rho}_{b} \boldsymbol{h}_{b} \rangle^{s} \left(\langle \mathbf{v}_{b} \rangle^{s} - \langle \mathbf{v}_{s} \rangle^{s} \right) =$$

$$\nabla \cdot \varepsilon_{s} \langle \mathbf{q}_{s} \rangle^{g} + \varepsilon_{s} \langle \Phi_{e,s} \rangle^{s} - \frac{1}{V} \int_{Ssj} \left[(\boldsymbol{\rho}_{s} \boldsymbol{h}_{s} + \boldsymbol{\rho}_{b} \boldsymbol{h}_{b}) (\mathbf{v}_{s} - \mathbf{u}) + \mathbf{q}_{s} \right] \cdot \mathbf{n} dS$$
(6.65)

Deve-se notar que a velocidade da fase adsorvida na equação (6.65) pode ser calculada pela equação (6.57). Nas equações (6.63), (6.64) e (6.65), \mathbf{q}_i expressa apenas os fluxos difusivos de energia devido ao gradiente de temperatura, que são definidos pela equação (6.55).

Novamente, na soma das equações para todas as fases os termos de interação interfásica se cancelam, e a equação para a conservação global de energia pode ser expressa pela equação (6.66).

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\varepsilon_{l} \langle \rho_{l} h_{l} \rangle^{l} + \varepsilon_{g} \langle \rho_{a} h_{a} + \rho_{v} h_{v} \rangle^{g} + \varepsilon_{s} \langle \rho_{s} h_{s} + \rho_{b} h_{b} \rangle^{s} \right) +$$

$$\nabla \cdot \left[\varepsilon_{s} \langle \rho_{b} h_{b} \rangle^{s} \left(\langle \mathbf{v}_{b} \rangle^{s} - \langle \mathbf{v}_{s} \rangle^{s} \right) + \varepsilon_{l} \langle \rho_{l} h_{l} \rangle^{l} \left(\langle \mathbf{v}_{l} \rangle^{l} - \langle \mathbf{v}_{s} \rangle^{s} \right) \right] \right] =$$

$$\nabla \cdot \left[\varepsilon_{g} \langle \rho_{a} h_{a} + \rho_{v} h_{v} \rangle^{g} \left(\langle \mathbf{v}_{g} \rangle^{g} - \langle \mathbf{v}_{s} \rangle^{s} \right) \right] + \lambda_{eff} \nabla \langle T \rangle \right] + \langle \Phi_{e} \rangle$$

$$(6.66)$$

As equações de conservação de momentum para as fases líquida e gasosa podem ser substituídas pelas equações (6.47) e (6.48), conforme justificado anteriormente. Deste modo, apenas a equação para a conservação do momentum na fase sólida ainda não foi definida. No entanto, o tensor tensão total interna não é facilmente expresso como no caso das fases líquida e gasosa. Comumente, a equação de conservação de momentum é substituída por uma relação entre a velocidade de encolhimento e o teor de umidade médio no sólido poroso. Outros autores utilizam relações constitutivas disponíveis, admitindo um determinado comportamento do material sob tensão. Modelos comumente utilizados são os modelos elástico, viscoelástico, plástico-elástico e visco-plástico-elástico.

A solução numérica do modelo foi testada para uma situação sem encolhimento. Os resultados desta simulação são apresentados no anexo G.

6.1.1 Equações específicas – secagem de banana

Algumas hipóteses simplificadoras foram feitas para a simulação da secagem da banana:

- A amostra em estudo é composta de uma matriz sólida homogênea na qual a umidade pode estar presente na forma líquida, gasosa ou ligada ao sólido.
- A secagem é realizada em condições brandas, de modo que não existe a formação de um gradiente de pressão total no interior do meio poroso.
- Evaporação pode ocorrer no interior do meio poroso. No entanto, apenas uma taxa líquida de evaporação é considerada no modelo (ver hipótese 4).
- 4) Condução de calor ocorre em cada fase mas é tratada usando um coeficiente efetivo. Este coeficiente engloba ainda o fenômeno de evaporação-condensação. Esta aproximação é necessária porque apenas um coeficiente global de condução térmica é mensurável.
- 5) Equilíbrio térmico local existe em cada volume elementar representativo.

Assim, as equações de transferência de umidade e energia podem ser escritas da seguinte maneira:

- Balanço de umidade:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\varepsilon_{l} \langle \boldsymbol{\rho}_{l} \rangle^{l} + \varepsilon_{s} \langle \boldsymbol{\rho}_{b} \rangle^{s} + \varepsilon_{g} \langle \boldsymbol{\rho}_{v} \rangle^{g} \right) + \nabla \cdot \left[\varepsilon_{l} \langle \boldsymbol{\rho}_{l} \rangle^{l} \left(\langle \mathbf{v}_{l} \rangle^{l} \right) + \varepsilon_{s} \langle \boldsymbol{\rho}_{b} \rangle^{s} \left(\langle \mathbf{v}_{b} \rangle^{s} \right) + \varepsilon_{g} \langle \boldsymbol{\rho}_{v} \rangle^{g} \left(\langle \mathbf{v}_{g} \rangle^{g} \right) \right] =$$

$$\nabla \cdot \left[\left\langle \boldsymbol{\rho}_{g} \right\rangle^{g} \mathbf{D}_{eff}^{g} \nabla \frac{\langle \boldsymbol{\rho}_{A} \rangle^{g}}{\langle \boldsymbol{\rho}_{g} \rangle^{g}} \right]$$
(6.67)

- Balanço de energia:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\varepsilon_{l} \langle \rho_{l} h_{l} \rangle^{l} + \varepsilon_{g} \langle \rho_{a} h_{a} + \rho_{v} h_{v} \rangle^{g} + \varepsilon_{s} \langle \rho_{s} h_{s} + \rho_{b} \overline{h_{b}} \rangle^{s} \right) + \nabla \cdot \left[\varepsilon_{s} \langle \rho_{b} h_{b} \rangle^{s} \langle \mathbf{v}_{b} \rangle^{s} + \varepsilon_{l} \langle \rho_{l} h_{l} \rangle^{l} \langle \mathbf{v}_{l} \rangle^{l} \right] =$$

$$\nabla \cdot \left[\left\langle \rho_{g} \right\rangle^{g} \mathbf{D}_{eff}^{g} \left(h_{v} \nabla \frac{\langle \rho_{v} \rangle^{g}}{\langle \rho_{g} \rangle^{g}} + h_{a} \nabla \frac{\langle \rho_{a} \rangle^{g}}{\langle \rho_{g} \rangle^{g}} \right) + \lambda_{eff} \nabla \langle T \rangle \right]$$
(6.68)

Algumas hipóteses adicionais são necessárias para a expressão dos fluxos de massa e energia e as propriedades de estado.

6) A entalpia de cada fase é uma função linear da temperatura. A temperatura de 273,15K é utilizada como referência para as equações (6.50 – 6.54). Calor de sorção é considerado independente da temperatura na faixa estudada. Desse modo, de acordo com as hipóteses 5 e 6:

$$\overline{h_b}(T,\langle \rho_b \rangle) = h_l - \frac{1}{\varepsilon_s \rho_b} \int_0^{\varepsilon_s \rho_b} h_s d\rho_b$$
(6.69)

- 7) As fases fluidas são contínuas acima do ponto de saturação.
- 8) Migração de umidade ocorre devido a gradientes de teor de umidade e temperatura. Os coeficientes que descrevem este comportamento são considerados constantes acima da saturação e são nulos abaixo deste ponto.

$$\langle \mathbf{v}_l \rangle^l = -\mathbf{A}_{ml} \cdot \mathbf{grad} \langle X \rangle - \mathbf{A}_{mt} \cdot \mathbf{grad} \langle T \rangle$$
 (6.70)

 A força motriz para a migração de umidade ligada é o gradiente de teor de umidade ligada.

$$\langle \mathbf{v}_b \rangle^s = -\mathbf{D}_b \cdot \mathbf{grad} \langle X_b \rangle$$
 (6.71)

- A fase gasosa é uma mistura binária de ar e vapor d'água que se comporta como um gas ideal.
- Acima do ponto de saturação, a pressão de vapor d'água é igual à pressão de saturação e é calculada utilizando uma expressão tipo equação de Antoine (TURNER, 1996). Isto só é possível devido à hipótese 5.

$$\langle P_{\nu} \rangle^{g} = \exp\left(25.5058 - \frac{5204.9}{T(K)}\right)$$
 (6.72)

- 12) Abaixo do ponto de saturação, a pressão de vapor é calculada usando a isoterma de sorção, que é expressa pela equação (4.2).
- 13) Demais coeficientes de transporte são expressos por:

$$\lambda_{eff} = 0.148 + (4.93x10^{-3})X$$
 (KARIM & HAWLADER, 2005) (6.73)

$$D_{eff}^{g} = \tau \left[2.5 \times 10^{-5} \left(\frac{T - T_{R}}{T_{R}} + 1 \right)^{1.81} \right] \quad (\text{TURNER, 1996})$$
(6.74)

$$D_{b} = \frac{vRT}{M_{w}\sigma} \frac{(X_{m}C_{G}k_{G})A_{w}}{(1 + (C_{G} - 1)k_{G}^{2}A_{w}^{2})} \quad (AGUERRE \& SUAREZ, 2004)$$
(6.75)

Finalmente, algumas hipóteses são feitas sobre o material seco:

- 14) A amostra possui porosidade constante, i.e., o volume de frações fluidas permanece constante durante a secagem.
- 15) Inicialmente, a amostra é composta de frações líquida e sólida apenas.
- 16) A simulação é conduzida não considerando a velocidade do sólido, o que é reconhecidamente uma falha na resolução. A expressão dessa velocidade para o caso da banana, utilizando uma estratégia semelhante à apresentada nas equações (2.39 2.41) apresentou diversas dificuldades. A banana, por ser anisotrópica, sofre um processo de encolhimento acompanhado de deformação. A descrição de tal fenômeno passa pela descrição do comportamento mecânico de cada uma das fases, em função da temperatura e teor de umidade, e uma formulação mecânica de grandes deformações. O

desenvolvimento para esta formulação consumiria um tempo muito longo, não disponível para o encerramento deste trabalho e, portanto, é deixado como sugestão para um trabalho futuro.

6.2 Resolução numérica

A formulação da resolução numérica de uma situação bidimensional é semelhante àquela da situação unidimensional e é relativamente simples (PATANKAR, 1980). No entanto, a aplicação a uma malha não-estruturada não é direta e um novo tratamento para as equações de balanço é necessário.

As malhas não estruturadas fornecem uma maior versatilidade na discretização do domínio computacional, podendo ser utilizadas em caso de geometrias complexas. No caso do problema da secagem com encolhimento, as malhas não estruturadas se adaptam com maior facilidade à variação do domínio computacional.

Não existe uma lei de formação para os volumes de controle como no caso de uma malha estruturada (MALISKA, 1995). Assim como no caso de malhas estruturadas, a construção dos volumes de controle pode ser baseada nos nós ou nas fronteiras, com as vantagens e desvantagens de cada prática (PATANKAR, 1980). Alguns autores argumentam que as malhas baseadas em fronteiras são mais eficientes em termos de uso de memória computacional (LEWIS & MALAN, 2005).

A construção destes volumes baseada nos nós é comumente conduzida a partir de malhas de elementos finitos triangulares, nas quais os vértices são tomados como os nós do domínio computacional A Figura 6.1 apresenta um exemplo da malha gerada pelo software *Easymesh* (NICENO, 2005).

A partir da malha de triângulos, pode-se construir os volumes de controles de diversas maneiras. A Figura 6.2 apresenta diferentes estratégias de construção de volumes de controle a partir da mesma malha de triângulos.



Figura 6.1 - Malha de triângulos gerada pelo software Easymesh

A estratégia A consiste em unir os centros de massa dos elementos triangulares aos pontos médios dos seus lados, como apresentado na Figura 6.2 (a). Na Figura 6.2 (b), os volumes de controle foram construídos a partir da união dos ortocentros dos elementos triangulares, construindo os chamados polígonos de Voronoi. Finalmente, na Figura 6.2 (c), os volumes de controle foram construídos pela união dos centros de massa de cada elemento. A Tabela 6.1 apresenta uma comparação entre as três diferentes estratégias para a construção do volume de controle. Uma explicação dos termos referentes à geometria das malhas encontra-se no ANEXO E.

Forma de construção dos volumes de controle	União centróides – ponto médio Figura 6.2 (a)	União dos circuncentro Figura 6.2 (b)	União dos centróides Figura 6.2 (c)
Vantagens	-Centróide é sempre interno	-Ortogonal -Uma interface -Polígono de Voronoi	-Uma interface -Centróide é sempre interno
Desvantagens	-Não-ortogonal -Não-conjuncional -Duas interfaces	-Circuncentro é exterior ao triângulo obtuso	-Não-ortogonal -Não-conjuncional

Tabela 6.1 - Comparação entre as diferentes estratégias para construção dos volumes de controle de malhas não-estruturadas



Figura 6.2 - Diferentes estratégias para a construção dos volumes de controle

A não-ortogonalidade e a não-conjuncionalidade são desvantagens que podem ser corrigidas numericamente, se necessário (EDUSSURIYA *et al.*, 2004). O fato do volume de controle possuir duas interfaces em comum com cada vizinho pode ocasionar o aparecimento de fluxos fisicamente impossíveis, devido à irregularidade dos volumes de controle. O circuncentro pode ser evitado com uma malha apenas de triângulos agudos, o que é possível para uma malha estacionária mas se torna difícil para uma malha adaptativa.

Assim, escolheu-se a estratégia da Figura 6.2(c), que apresenta vantagens das outras duas estratégias e cujas desvantagens são contornáveis através de artifícios numéricos.

6.3 Discretização das equações

A utilização de malhas não-estruturadas requer a elaboração de novas estratégias de discretização no espaço. No caso unidimensional, a discretização dos termos difusivos foi realizada assumindo-se para as variáveis dependentes uma variação linear entre dois nós vizinhos. No entanto, ao utilizar a mesma estratégia para uma malha não-ortogonal induz a um erro que depende do grau de não-ortogonalidade da matriz (TURNER & PERRÉ, 1997).

Uma solução é utilizar a malha de triângulos como base e assumir o perfil linear em duas dimensões para as variáveis dependentes, de forma a obter uma expressão como a equação

$$\phi = \psi . x + \zeta . y + \vartheta \tag{6.76}$$

Uma comparação entre a primeira estratégia (aproximação 2-nós) e a segunda (aproximação 4-nós) é apresentada por TURNER & FERGUSON (1995) para diferentes malhas não-estruturadas. Dessa forma, para cada elemento triangular como o da Figura 6.3, a aproximação linear das variáveis dependentes consiste na resolução do sistema de equações lineares:

$$\phi_i = \psi \cdot x_i + \zeta \cdot y_i + \vartheta \qquad \mathbf{n} = 1,3 \tag{6.77}$$



Figura 6.3 - Elemento triangular – aproximação linear

Desenvolvendo o sistema linear da equação (6.77), obtém-se:

$$\psi = \frac{\left[(y_2 - y_3)\phi_1 + (y_3 - y_1)\phi_2 + (y_1 - y_2)\phi_3 \right]}{\Delta}$$
(6.78)

$$\zeta = \frac{\left[(x_3 - x_2)\phi_1 + (x_1 - x_3)\phi_2 + (x_2 - x_1)\phi_3 \right]}{\Delta}$$
(6.79)

$$\vartheta = \frac{\left[(x_3 y_2 - x_2 y_3)\phi_1 + (x_1 y_3 - x_3 y_1)\phi_2 + (x_2 y_1 - x_1 y_2)\phi_3 \right]}{\Delta}$$
(6.80)

$$\Delta = (y_2 - y_3)x_1 + (y_3 - y_1)x_2 + (y_1 - y_2)x_3$$
(6.81)

O gradiente da propriedade dependente no elemento triangular se resume a:

$$\overrightarrow{\nabla \varphi} = \psi \cdot \mathbf{e}_{x} + \zeta \cdot \mathbf{e}_{y} \tag{6.82}$$

100

Portanto, a discretização dos termos difusivos fica assim:

$$\oint \overline{\nabla \varphi} \bullet \mathbf{n} \cdot dS = \Gamma^{\phi} \boldsymbol{\psi} \cdot \boldsymbol{n}_{x} + \Gamma^{\phi} \boldsymbol{\zeta} \cdot \boldsymbol{n}_{y}$$
(6.83)

Os coeficientes difusivos devem ser avaliados nos pontos médios das interfaces. Desse modo, o problema da não-conjuncionalidade é contornado.

Os termos convectivos são discretizados utilizando um esquema *upwind* (PERRÉ & DEGIOVANNI, 1990):

$$(\rho \mathbf{v})_{i} = \max(\rho_{I} v_{i}, 0) - \max(-\rho_{I-1} v_{i}, 0)$$
(6.84)

6.4 Estruturação dos dados

A escolha da forma de estruturação dos dados é importante em casos de malhas não-estruturadas. Em casos de malhas estruturadas, a estruturação é feita baseada nos volumes de controle (vide PATANKAR, 1980 e MALISKA, 1995). Devido à forma complexa dos volumes de controle em casos não-estruturados, é mais simples fazer a estruturação baseada nos elementos triangulares (TURNER & FERGUSSON, 1995) ou nos seus lados (LEWIS & MALAN, 2005).

Selecionou-se fazer a estruturação por elementos triangulares, seguindo o seguinte algoritmo:

Para cada elemento triangular como o representado na Figura 6.3:

1) Calcular os termos de acúmulo das equações de balanço para os nós N1, N2 e N3.

2) Calcular os gradientes das propriedades dependentes no elemento e os valores nas interfaces, utilizando as equações (6.78 - 6.82).

3) Calcular os fluxos através das interfaces dos volumes de controle. Adicionar ou subtrair estes valores às funções de balanço dos nós envolvidos.

4) Se algum dos lados do elemento coincidir com a fronteira do domínio, adicionar ou subtrair o fluxo devido à condição de contorno.

Ao final do processo, as equações de balanço para todos os volumes de controle terão sido calculadas.

A resolução das equações discretizadas foi feita pelo método de Newton-Raphson. O ANEXO F apresenta detalhes deste método.

A Figura 6.4 apresenta um diagrama de blocos simplificado do programa construído.



Figura 6.4 - Diagrama de Blocos simplificado

6.5 Resultados

Um teste para verificar os perfis numéricos obtidos foi realizado utilizando dados de AZEVEDO (2005) e é apresentado no ANEXO G.

Para a resolução numérica usando as propriedades da banana, foi selecionada uma condição de secagem convectiva com ar a 50°C e 30% de umidade relativa. Foi feita uma simulação bidimensional, com as dimensões apresentadas na Figura 6.5.

As condições inicial e de contorno utilizadas na simulação são expressas como:

C.I.:
$$T_0 = 25^{\circ}C$$
 e $X_0 = 3 g/g$

C.C.: $q = h(T_{\infty} - T_s) \mod T_{\infty} = 50^{\circ} C$

$$j_m = h_m \left(P_{\infty}^v - P_S^v \right) \quad \text{com } P_{\infty}^v = UR \times P^s(T_{\infty}) \quad \text{e} \quad \text{UR} = 30\%$$



Figura 6.5 - Domínio de cálculo utilizado para simulação de secagem de banana

A Figura 6.6 apresenta os resultados obtidos pela resolução numérica para a evolução temporal da temperatura, enquanto que a Figura 6.7 apresenta resultados para o

teor de umidade. Os valores médios nos dois pontos de interesse assinalados na Figura 6.5 são considerados.

Os resultados da Figura 6.6 são esperados pela teoria clássica de secagem. No primeiro período, o material encontra-se à temperatura de bulbo úmido e durante a secagem esta temperatura eleva-se até a temperatura de bulbo seco. Não se distingue a diferença entre as três temperaturas apresentadas porque a transferência de calor no material ocorre rapidamente.



Figura 6.6 - Evolução da temperatura em pontos selecionados do domínio – resultados numéricos para secagem de banana



Figura 6.7 - Evolução do teor de umidade em pontos selecionados do domínio – resultados numéricos para a secagem de banana

Os resultados da Figura 6.7 também estão de acordo com o esperado. O teor de umidade médio decresce a uma taxa constante durante o primeiro período, seguido por uma taxa decrescente até o equilíbrio. O teor de umidade no canto decresce mais rapidamente que o valor médio, enquanto que o valor no centro é sempre superior aos demais.

O comportamento da solução numérica pode ser melhor avaliado a partir dos perfis de teor de umidade, apresentados na Figura 6.8. Os resultados são apresentados para quatro instantes de tempo de secagem simulados.

O comportamento é o esperado novamente, com as faces expostas sendo secas primeiro, até que todo o sólido esteja com teor de umidade igual ao valor de equilíbrio.



Figura 6.8 - Evolução dos perfis de teor de umidade – resultados numéricos para a secagem de banana

A validação para a resolução numérica utilizando os dados de banana apresentou diversas dificuldades. A determinação de perfis de umidade por RMN não foi possível devido à limitação do equipamento, que não permite a obtenção de imagens de uma amostra que encolhe deixando espaços vazios no porta-amostra.

Ademais, as propriedades da banana apresentaram dificuldades não previstas na validação de um modelo mecanístico, dado a anisotropicidade das amostras preparadas, conforme descrito nos capítulos anteriores.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O comportamento do volume da banana durante a secagem é fortemente influenciado pela estrutura do fruto. O fruto inteiro possui simetria axial, mas não apresenta simetria azimutal. Dessa maneira, dependendo do corte, uma amostra retirada da banana apresenta alto grau de anisotropia.

Esta anisotropia é especialmente importante para o processo de secagem porque as duas fases da parte comestível da fruta, o endocarpo e o mesocarpo, apresentam comportamentos diferentes tanto quanto à transferência de massa quanto ao encolhimento.

As diferenças de comportamento quanto à transferência de massa ficam evidentes na distribuição da umidade na amostra – o endocarpo possui uma maior quantidade de água livre enquanto o mesocarpo possui mais água com mobilidade intermediária. No entanto, a estrutura física dos dois tecidos também é diferente, sendo que o mesocarpo apresenta fração inicial de espaços vazios. O resultado é que a secagem do mesocarpo é mais rápida que a do endocarpo para amostras isoladas com geometria idêntica.

Os dois tecidos também apresentam comportamento diferente quanto à mobilidade da matriz sólida e a influência da temperatura. O endocarpo apresenta uma estrutura amorfa com temperatura de transição vítrea abaixo da temperatura ambiente, o que significa que este tecido está sempre no estado borrachoso durante a secagem convectiva com ar quente. Por outro lado, o mesocarpo pode sofrer transição vítrea durante a secagem e passar a apresentar um comportamento vítreo, com menor mobilidade da matriz sólida.

O comportamento diferencial dos dois tecidos induz efeitos colaterais durante a secagem. Como o mesocarpo seca mais rápido e tem um encolhimento restringido, a amostra de banana sofre deformações durante a secagem. No caso da secagem do fruto inteiro, quando o mesocarpo envolve totalmente o endocarpo, a maior resistência mecânica do mesocarpo pode significar a formação de uma crosta que restringe não só o encolhimento global da fruta como também a remoção de umidade. Em casos extremos, pode ocorrer o colapso do endocarpo.

As condições de secagem só afetarão o processo de encolhimento na medida em que elas afetem o comportamento mecânico do material. A temperatura do gás de secagem

influencia o encolhimento positivamente porque induz uma mobilidade maior da amostra nos experimentos no DVS. A umidade relativa do agente secador influencia o volume final da amostra apenas porque influencia o valor do teor de umidade de equilíbrio. Porém, em casos de condições drásticas de secagem, a umidade relativa leva à formação de crosta que restringe o encolhimento.

O desenvolvimento de um modelo matemático para a secagem de banana deve incluir estes efeitos. Desenvolveu-se uma resolução das equações de transferência utilizando uma malha não-estruturada. O encolhimento e deformação da amostra podem ser mais facilmente considerados com a utilização dessa malha, com método de atualização da malha computacional utilizando uma malha de triângulos, em um esquema semelhante ao método dos elementos finitos, que fica como sugestão para um trabalho futuro. Seria necessária também uma descrição rigorosa do comportamento mecânico de cada fase, ou tecido, da banana. No entanto, ressalta-se que a simulação sem esses efeitos de encolhimento poderia ser feita utilizando uma malha mais simples.

Da mesma maneira, sugere-se um estudo mais aprofundado das propriedades dos dois tecidos da parte comestível da banana, principalmente das propriedades físicas e de transporte, que serão necessárias para uma melhor descrição do processo de secagem.

Sugere-se ainda uma análise da influência da geometria da amostra sobre o encolhimento, com ênfase nas condições de secagem que levam à formação da crosta.

Finalmente, os dados de ressonância magnética nuclear oferecem informações sobre a distribuição de umidade na amostra, mas não dão informações exatas sobre as estruturas celulares (ou extracelulares) que contém esses diferentes estados de umidade. Assim, recomenda-se um estudo de microscopia em conjunto com análises de RMN.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACHANTA, S.; CUSHMAN, J.H.; Non-equillibrium swelling and capillary pressure relations for colloidal systems. *Journal of Colloid and Interface Science* 168, p. 266-268, 1994.

ACHANTA, S.; CUSHMAN, J.H.; OKOS, M.R. On multiconponent, multiphase thermomechanics with interfaces. *International Journal of Engineering Sciece* 32 (11), p. 1717-1738, 1994.

ACHANTA, S.; OKOS, M.R.; CUSHMAN, J.H.; KESSLER, D.P. Moisture transport in shrinking gels during saturated drying. *AIChE Journal*, 43 (8), p. 2112-2122, 1997.

AGARAS, H.; AGUERRE, R.J.; GABITTO, J.F. Solution of moving boundary problems by coordinate transformations. *International Communications in Heat and Mass Transfer* 15 (1), p. 41-50, 1988.

AGUERRE, R.J.; SUAREZ, C. Diffusion of bound water in starchy materials: application to drying. *Journal of Food Engineering* 64, p. 389-395, 2004.

AOAC. Official methods of analysis. 14th Associations of Analytical Chemists, Washington, D.C., 1984.

AREGBA, W.; JOMAA, W.; PUIGGALI, J.R. Une approche du séchage de matériaux fortement déformables. *Revue de Physique Appliqué* 25 (11), p. 1161-1175, 1990.

AZEVEDO, E.N. Difusão anômala em meios porosos. Dissertação de mestrado. DF/UFPE. Recife, 2005.

AZZOUZ, S.; GUIZANI, A.; JOMAA, W.; BELGHITH, A. Moisture diffusivity and drying kinetic equation of convective drying of grapes. *Journal of Food Engineering* 55 (4), p. 323-330, 2002.

AZZOUZ, S.; JOMAA, W.; BELGHITH, A. Drying kinetic equation of single layer of grapes. Drying '98, vol. B, 988-997, 1998.

BACHMAT, Y.; BEAR, J. Macroscopic modelling of transport phenomena in porous media. 1: The continuum approach. *Transport in Porous Media* 1 (3): p. 213-240, 1986.

BALABAN, M.; PIGOTT, G.M. Mathematical model of simultaneous heat and mass transfer in food with dimensional changes and variable transport properties. *Journal of Food Science* 53 (3), p. 935-939, 1988.

BANASZAK, J.; KOWALSKI, S.J. Drying induced stresses estimated on the base of elastic and viscoelastic models, *Chemical Engineering Journal* 86, p. 129-143, 2002.

BANASZAK, J.; KOWALSKI, S.J. Theoretical and experimental analysis of stresses and fractures in clay like materials during drying. *Chemical Engineering and Processing* 44(4), p. 497-503, 2005.

BEAR, J. Eight lectures on mathematical modelling of transport in porous media. In: J. BEAR e J.M. BUCHLIN, eds. Modelling and applications of transport phenomena in porous media. Dordrecht: Kluwer Academic Pub., 1991. p. 1-194.

BENET. J.C.; JOUANNA, P. Phenomenological relation of phase change of water in porous medium: experimental verification and measurement of the phenomenological coefficient. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 25 (11), p. 1747-1754, 1982.

BIOT, M.A. General theory of three-dimensional consolidation. *Journal of Applied Physics* 12 (2), p. 155-164, 1941a.

BIOT, M.A. Consolidation settlement under a rectangular load distribution. *Journal of Applied Physics* 12 (5), p. 426-430, 1941b.

BIOT, M.A. Theory of elasticity and consolidation for a porous anisotropic solid. *Journal* of Applied Physics 26 (2), p. 182-185, 1955.

BIOT, M.A. Theory of deformation of a porous viscoelastic anisotropic solid. *Journal of Applied Physics* 27 (5), p. 459-467, 1956.

BIOT, M.A. Mechanics of deformation and acoustic propagation in porous media. *Journal* of Applied Physics 33 (4), p. 1482-1498, 1962.

BIRD, R.B.; STEWART, W.E. AND LIGHTFOOT, E.N. Transport phenomena. Nova York: John Wiley & Sons, 2002. Segunda edição. 895p.

BOUDHRIOUA, N., MICHON, C., CUVELIER, G. AND BONAZZI, C. Influence of ripeness and air temperature in banana texture during drying. Cavendish and Gros Michel banana slices, *Journal of Food Engineering* 55, p. 115-121, 2002.

BOWSER, T.J.; WILHELM, L.R. Modeling simultaneous shrinkage and heat and mass transfer of a thin, nonporous film during drying. *Journal of Food Science* 60(4), p. 753-757, 1995.

BRODKEY, R.S. The phenomena of fluid motions. Nova York: Dover Publications, Inc., 1995, reimpressão. 738p.

BRUIN, S.; LUYBEN, K.C.A.M. Drying of food materials: a review of recent developments. In: MUJUMDAR, A.S., ed., Advances in Drying, Hemisphere Publishing Corporation: Washington, 1980; Vol. 1, p. 155-215.

CARR, H.Y.; PURCELL, E.M. Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments. *Physical Review* 94 (3), p. 630-638, 1954.

CHEMKHI, S.; ZAGROUBA, F.; BELLAGI, A. Mathematical model for drying of highly shrinkable media. *Drying Technology* 22 (5), p. 1023-1039, 2004.

CHOI, S.G.; KERR, W.L. ¹H studies of molecular mobility in wheat starch. *Food Research International* 36, p. 341-348, 2003.

COMPOSADA, J.; PAKOWSKI, Z.; BARTCZAK, Z.; GOU, P. Estimation of moisture content and temperature dependent water diffusivity in raw ham. Drying '98, vol. A, 703-710, 1998.

COUSSY, O. Mechanics of porous continua. Chichester: John Wiley & Sons, 1995, 455p.

COUSSY, O.; EYMARD, R.; LASSABATÈRE, T. Constitutive modeling of unsaturated drying deformable media. *Journal of Engineering Mechanics* 124 (6), p. 658-667, 1998.

112

CRANK, J. Free and moving boundary problems. Oxford: Clarendon Press, 1984, p. 101-282.

DANDAMRONGRAK, R., YOUNG, G. AND MASON, R. Evaluation of various pretreatments for the dehydration of banana and selection of suitable drying models, *Journal of Food Engineering* 55, p. 139-146, 2002.

DEMIRDZIC, I.; MUZAFERIJA, S. AND PERIC, M. Advances in computation of heat transfer fluid flow, and solid body deformation using finite volume approaches. In: W.J. MINKOWYCZ e E.M. SPARROW, eds. Advances in numerical heat transfer. Taylor & Francis: Washington, 1997, V. 1, p. 59-96.

DEMIREL, D.; TURHAN, M. Air-drying behavior of Dwarf Cavendish and Gros Michel banana slices, *Journal of Food Engineering* 59, p. 1-11, 2003.

DI MATTEO, M.; CINQUANTA, L.; GALIERO, G.; CRESCITELLI, S. A mathematical model of mass transfer in spherical geometry: plum (Prunus domestica) drying. *Journal of Food Engineering* 58 (2), p. 183-192, 2003.

DUFOUR, P.; BLANC, D.; TOURÉ, Y.; LAURENT, P. Infrared drying process of an experimental water painting: model predictive control. *Drying Technology* 22 (1-2), p. 269-284, 2004.

DVS User Guide / Manual V. 9.0. Surface Measurement System, 2002. 18p.

EDUSSURIYA, S.S.; WILLIAMS, A.J.; BAILEY, C. A cell-centered finite volume method for modelling viscoelastic flow. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 117, p. 47-61, 2004.

FOOD AND AGRICULTURAL ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO), The world banana economy 1985-2002, Pedro Arias, Cora Dankers, Pascal Liu, Paul Pilkauskas, orgs., Roma, 2003.

FORTES, M.; OKOS, M.R. Drying theories: their bases and limitations as applied to foods and grains. In: A.S. MUJUMDAR, ed. Advances in Drying, Hemisphere Publishing Corporation: Washington, Vol. 1, p. 119-154, 1980.

FRÍAS, J.M.; FOUCAT, L.; BIMBENET, J.J.; BONAZZI, C. Modeling of moisture profiles in paddy rice during drying mapped with magnetic resonance imaging. *Chemical Engineering Journal* 86 (1-2), p. 173-178, 2002.

FURUTA, T.; HAYAKAWA, K. Heat and moisture transfer with thermodynamically interactive fluxes I. Mathematical model development and numerical solution. *Transactions of the ASAE* 35 (5), p. 1537-1546, 1992a.

FURUTA, T.; HAYAKAWA, K. Heat and moisture transfer with thermodynamically interactive fluxes II. Estimation of moisture flux correction factors. *Transactions of the ASAE* 35 (5), p. 1547-1551, 1992b.

FURUTA, T.; HAYAKAWA, K. Heat and moisture transfer with thermodynamically interactive fluxes III. Computer simulation. *Transactions of the ASAE* 35 (5), p. 1553-1557, 1992c.

FUSCO, A.J.; AVANZA, J.R.; AGUERRE, R.J.; GABITTO, J.F. a diffusional model for drying with volume change. *Drying Technology* 9 (2), p. 397-417, 1991.

de GROOT, S.R.; MAZUR, P. Non-equilibrium thermodynamics. Nova York: Dover Publications, Inc., 1984, 510p.

HAHN, E.L. Spin Echos. Physical Review 80 (4), 580-594, 1950.

HASATANI, M.; ITAYA, Y. Drying-induced strain and stress: a review. *Drying Technology* 14 (5), p. 1011-1040, 1996.

HASATANI, M.; ITAYA, Y.; HAYAKAWA, K. Fundamental study on shrinkage of formed clay during drying – viscoelastic strain-stress and heat/moisture transfer. *Drying Technology* 10 (4), p. 1013-1036, 1992.

HERNÁNDEZ, J.A.; PAVÓN, G.; GARCÍA, M.A. Analytical solution of mass transfer equation considering shrinkage for modeling food-drying kinetics. *Journal of Food Engineering* 45 (1), p. 1-10, 2000.

HICKEY, H.; MacMILLIAN, B.; NEWLING, B.; RAMESH, M.; VAN EIJICK, P.; BALCOM, B. Magnetic resonance relaxation measurements to determine oil and water content in fried foods. *Food Research international* 39, p. 612-618, 2006.

HILLS, B.P.; REMIGEREAU, B. NMR studies of changes in subcellular water compartimentation in parenchyma apple tissue during drying and freezing. *International Journal of Food Science and Technology* 32, p. 51-61, 1997.

IEA. Banco de Dados IEA. Disponível em: http://www.iea.sp.gov.br/out/ibcoiea.htm. Acesso em: 5 julho 2004.

IRUDAYARAJ, J.; HAGHIGHI, K. Stress analysis of viscoelastic materials during drying: I – theory and finite element formulation. *Drying Technology* 11 (5), p. 901-927, 1993.

ISLAM, M.R.; MUJUMDAR, A.S. Role of product shrinkage in drying rate predictions using a liquid diffusion model. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 30 (3), p. 391-400, 2003.

ISLAM, M.R.; HO, J.C.; MUJUMDAR, A.S. Simulation of liquid diffusion-controlled drying of shrinking thin slabs subjected to multiple heat sources. *Drying Technology* 21 (3), p. 413-438, 2003.

ITAL. Banana: cultura, matéria-prima, processamento e aspectos econômicos. 2ª ed. Campinas, 1995, p. 5-31.

ITAYA, Y.; KOBAYASHI, T.; HAYAKAWA, K. Three-dimensional heat and moisture transfer with viscoelastic strain-stress formation in composite food during drying. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 38 (7), p. 1173-1185, 1995.

JIA, C.C., YANG, W.; SIEBENMORGEN, T.J.; CNOSSEN, A.G. Development of computer simulation software for single grain kernel drying, tempering, and stress analysis. *Transactions of the ASAE* 45 (5), p. 1485-1492, 2002.

JOHNSON, P-N.T., BRENNAN, J.G. AND ADDO-YOBO, F.Y. Air-drying characteristics of plantain (Musa AAB), *Journal of Food Engineering* 37 (2), p. 233-242, 1998.

JOMAA, W.; PUIGGALI, J.R. Drying of shrinking materials: modellings with shrinkage velocity. *Drying Technology* 9 (5), p. 1272-1293, 1991.

KANG, W.; LEE, N.H. Mathematical modeling to predict drying deformation and stress due to the differential shrinkage within a tree disk. *Wood Science and Technology* 26, p. 463-476, 2002.

KARIM, M.A.; HAWLADER, M.N.A. Drying characteristics of banana: theoretical modelling and experimental validation. *Journal of Food Engineering* 70 (1), p. 35-45, 2005.

KATEKAWA, M.E.; SILVA, M.A. Porosity behavior in convective drying of bananas. Proceedings of the 14th International Drying Symposium, p. 1427-1434, 2004.

KATEKAWA, M.E.; SILVA, M.A. Taxas de secagem com encolhimento: estudo da secagem da banana. Anais do XXXI ENEMP (Congresso Brasileiro em Sistemas Particulados). Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, 2005. Em CD-ROM.

KATEKAWA, M.E.; SILVA, M.A. A Review of drying models including shrinkage effects, *Drying Technology* 24 (1), p. 5-20, 2006.

KEEY, R.B. Drying Principles and Practice, 2nd Ed; Oxford: Pergamon, 1972, 358p.

KOWALSKI, S.J. Drying process involving permanent deformations of dried materials. *International Journal of Engineering Science* 34 (13), p. 1491-1506, 1996.

KOWALSKI, S.J. Thermodynamics of Drying Process. Heidelberg: Springer-Verlag, 2003, 365p.

KOWALSKI, S.J. Toward a thermodynamics and mechanics of drying process. *Chemical Engineering Science*, 55 (7), p. 1298-1304, 2000.

KOWALSKI, S.J.; RAJEWSKA, K. Drying-induced stresses in elastic and viscoelastic saturated materials. *Chemical Engineering Science* 57 (18), p. 3883-3892, 2002.

KROKIDA, M.K. AND MAROULIS, Z.B. Effect of drying method on shrinkage and porosity, *Drying Technology* 15 (10), p. 2441-2458, 1997.

LEWIS, R.W.; MALAN, A.G. Continuum thermodynamic modeling of drying capillary particulate materials via an edge-based algorithm. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering* 194, p. 2043-2057, 2005.

LII, C.Y.; CHANG, S.M.; YOUNG, Y.L. Investigation of the chemical and physical properties of banana starches. *Journal of Food Science* 47, p.1493-1497, 1982.

LIMA, A.G.B., QUEIROZ, M.R.; NEBRA, S.A. Simultaneous moisture transport and shrinkage during drying of solids with ellipsoidal configuration, *Chemical Engineering Journal* 86 (1-2), p. 85-93, 2002.

LOZANO, J.E., ROTSTEIN, E. AND URBICAIN, M.J. Total porosity and open-pore porosity in the drying of fruits, *Journal of Food Science* 45, p. 1403-1407, 1980.

LUIKOV, A.V. Application of irreversible thermodynamics methods to investigation of heat and mass transfer. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 9 (2), p. 139-152, 1966.

LUIKOV, A.V. Systems of differential equations of heat and mass transfer in capillaryporous bodies (review). *International Journal of Heat and Mass Transfer* 18 (1), p. 1-14, 1975.

MABROUK, S.B.; BELGHITH, A. Numerical Simulation of the drying of a deformable material: evaluation of the diffusion coefficient. *Drying Technology* 13 (8-9), p. 1789-1805, 1995.

MAJUMDAR, P.; GUPTA, A.; MARCHERTAS, A. Moisture propagation and resulting stress in heated concrete walls. *Nuclear Engineering and Design* 156 (1-2), p. 147-158, 1995.

MALISKA, C.R. Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 1995, p. 335-363.

MAPA - MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Agricultura brasileira em números – Anuário 2001. Disponível em: www.agricultura.gov.br. Acesso em 25 de novembro 2005a.

MAPA - MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Brasil: Área colhida de lavouras temporárias e permanentes. Disponível em: www.agricultura.gov.br. Acesso em 15 de agosto 2006a.

MAPA - MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Brasil: Produção de lavouras temporárias e permanentes. Disponível em: www.agricultura.gov.br. Acesso em 15 de agosto 2006b. MAPA - MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Brasil: Produtividade média de lavouras temporárias e permanentes. Disponível em: www.agricultura.gov.br. Acesso em 15 de agosto 2006c.

MASKAN, M. Microwave/air and microwave finish drying of banana. *Journal of Food Engineering* 44, p. 71-78, 2000.

MAURO, M.A. *Cinética da desidratação osmótica de banana nanica*. Campinas: FEA/Unicamp, 1992. 184p. Dissertação (mestrado).

MAURO, M.A. Difusão multicomponente em sistemas biológicos – modelagem e simulação numérica. Campinas: FEA/Unicamp, 1998. 266p. Tese (doutorado).

MAY, B.K., PERRÉ, P. The importance of considering exchange surface area reduction to exhibit a constant dying flux period in foodstuffs. *Journal of Food Engineering* 54 (4), p. 271-282, 2002.

MAYOR, L.; SERENO, A.M. Modelling shrinkage during convective drying of food materials: a review. *Journal of Food Engineering* 61 (3), p. 373-386, 2004.

MEIBOOM, S.; GILL, D. Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times. *The Review of Scientific Instruments* 29 (8), p. 688-691, 1958.

MERCIER, F., KOLENDA, F., PUIGGALI, J.R. Influence on the mechanical behavior law on the drying of an alumina gel. *Chemical Engineering Journal* 86 (1-2): p. 95-101, 2002.

MIHOUBI, D.; ZAGROUBA, F.; VAXELAIRE, J.; BELLAGI, A.; ROQUES, M. Transfer phenomena during drying of a shrinkable product: modeling and simulation. *Drying Technology* 22 (1-2), p. 91-109, 2004.

MISRA, R.M.; YOUNG, J.H. Numerical solution of simultaneous moisture diffusion and shrinkage during soybean drying. *Transactions of the ASAE* 23 (5), p. 1277-1282, 1980.

MOYNE, C. PERRÉ, P. Processes related to drying: part I, theoretical model. *Drying Technology* 9 (5), p. 1135-1152, 1991.

MRANI, I.; BENET, J.C.; FRAS, G.; ZRIKEM, Z. Two dimensional simulation of dehydration of a highly deformable gel: moisture content, stress and strain fields. *Drying Technology* 15 (9), p. 2165-2193, 1997.

NEPA – NÚCLEO DE ESTUDOS E PESQUISAS EM ALIMENTAÇÃO. Tabela brasileira de composição de alimentos. Campinas: NEPA-Unicamp, 2006. 105p.

NICENO, B. Easymesh versão 1.4. Disponível on-line no site: http://www-dinma.univ.trieste.it/nirftc/research/easymesh/easymesh.html. Consulta: 07/06/2005.

NOGUEIRA, R. I., PARK, K. J. Drying parameters to obtain "banana-passa", Drying '92, Part A, p. 874-883, 1992.

NOVAK, L.T.; COULMAN, G.A. Mathematical models for the drying of rigid porous materials. *Canadian Journal of Chemical Engineering* 53 (2), p. 60-67, 1975.

ONSAGER, L. Reciprocal relations in irreversible process I. *Physical Review* 37, p. 405-426, 1931a.

ONSAGER, L. Reciprocal relations in irreversible process II. *Physical Review* 38, p. 2265-2279, 1931b.

PABIS, S.; JAROS, M. The first period of drying of vegetables and the effect of shapedependent shrinkage. *Biosystems Engineering* 81 (2), p. 201-211, 2002.

PATANKAR, S. Numerical Heat Transfer and Fluid Flow. Washington: Hemisphere Publishing Coorporation, 1980; 197p.

PEARCE, F. Going Bananas, New Scientist 177(2378), p. 27, 18 de Janeiro, 2003.

PERRÉ, P.; DEGIOVANNI, A. Simulation par volumes finis des transferts couplés en milieux poreux anisotropes: séchage du bois à basse et à haute température. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 33 (11), p. 2463-2478, 1990.

PERRÉ, P.; MAY, B.K. A numerical drying model that accounts for the coupling between transfers and solid mechanics. Case of highly deformable products. *Drying Technology* 19 (8), p. 1629-1643, 2001.

PERRÉ, P.; PASSARD, J. A control-volume procedure compared with the finite-element method for calculating stress and strain during wood drying. *Drying Technology* 13 (3), p. 635-660, 1995.

PERRÉ, P.; PASSARD, J. A physical and mechanical model able to predict the stress field in wood over a wide range of drying conditions. *Drying Technology* 22 (1-2), p. 27-44, 2004. PERRÉ, P.; TURNER, I. Transpore: a generic heat and mass transfer computational model for understanding and visualizing the drying of porous media. *Drying Technology* 17 (7-8), p. 1273-1289, 1999a.

PERRÉ, P.; TURNER, I. A 3D version of Transpore: a comprehensive heat and mass transfer computational model for simulating the drying of porous media. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 42 (24), p. 4501-4521, 1999b.

PHILIP, J.R.; de VRIES, D.A. Moisture movement in porous materials under temperature gradients. *Transactions of the American Geophysical Union* 38 (2), p. 222-232, 1957.

PITOMBO, R.N.M.; LIMA, G.A.M.R. Nuclear magnetic resonance and water activity in measuring the water mobility in Pintado (*Pseudoplatystoma corruscans*) fish. *Journal of Food Engineering* 58, p. 59-66, 2003.

PREZIOSI, L.; FARINA, A. On Darcy's law for growing porous media. *International Journal of Non-linear Mechanics* 37 (3), p. 485-491, 2002.

QUEIROZ, M.R. Estudo teórico-experimental da cinética de secagem de bananas. Tese de Doutorado FEM/Unicamp. Campinas, 1994.

QUEIROZ, M.R.; NEBRA, S.A. Theoretical and experimental analysis of the drying kinetics of bananas, *Journal of Food Engineering* 47, p. 127-132, 2001.

RAFFO, A.; GIANFERRI, R.; BARBIERI, R.; BROSIO, E. Ripening of banana fruit monitored by water relaxation and diffusion ¹H-NMR measurements. *Food Chemistry* 89, p. 149-158, 2005.
RAHMAN, S. Toward prediction of porosity in foods during drying: a brief review. *Drying Technology* 19 (1), p. 1-13, 2001.

RAM, H.Y.M.; RAM, M.; STEWARD, F.C. Growth and development of the banana plant. 3. A. The Origin of the inflorescence and the development of the flowers. B. The structure and development of the fruit. *Annals of Botany* 26 (104), p. 657-673, 1962.

RATTI, C. Shrinkage during drying of foodstuffs. *Journal of Food Engineering* 23, p. 91-105, 1994.

ROMAN, G.N.; URBICAIN, M.J.; ROTSTEIN, E. Kinetics of the approach to sorptional equilibrium by a foodstuff. *AIChE Journal* 29 (5), p. 800-805, 1983.

ROOS, Y. Importance of glass transition and water activity to spray drying and stability of dairy powders. *Lait* 82, p. 475-484, 2002.

ROOS, Y. Water activity and glass transition temperature: how do they compliment and how do they differ. In: G.V. BARBOSA-CANOVAS e J. WELTI-CHANES, eds. Food preservation by moisture control: fundamentals and applications, 2^a ed., Nova York: Marcel Dekker, 1995, p. 133-154.

ROSE, W. Myths about later-day extensions of Darcy's law. Journal of Petroleum Science and Engineering 26 (1-4), p. 187-198, 2000.

ROSSELLÓ, C.; SIMAL, S.; SANJUAN, N.; MULET, A. Nonisotropic mass transfer model for green bean drying. *Journal of Agricultural Food Chemistry* 45 (2), p. 337-342, 1997.

RUAN, R.R.; CHEN, P.L. Water in foods and biological materials: a nuclear magnetic resonance approach. Technomic Publishing Co.: Lancaster, 1998. 298p.

SANGA, E.C.M.; MUJUMDAR, A.S.; RAGHAVAN, G.S.V. Simulation of convectionmicrowave drying for a shrinking material. *Chemical Engineering and Processing* 41 (6), p. 487-499, 2002.

SANKAT, C.K.; CASTAIGNE, F.; MAHARAJ, R. The air drying behaviour of fresh and osmotically dehydrated banana slices. *International Journal of Food Science and Technology* 31, p. 123-135, 1996.

SARMENTO, A.L.S.C.; COUTURE, F.; LAURENT, S.; ROQUES, M.A. Modeling of heat and mass transport in two-phase media by considering liquid pressure. *Drying Technology* 22 (1-2), p. 81-90, 2004.

SHISHIDO, I.; SUZUKI, M.; OHTANI, S. On the drying mechanism of shrinkage materials. *Drying Technology* 10 (3), p. 563-589, 1992.

SILVA, M.A. A general model for moving boundary problems – application to drying of porous media. *Drying Technology* 18 (3), p. 601-624, 2000.

SILVA, M.A.; KERKHOF, P.J.A.M.; COUMANS, W.J. Estimation of effective diffusivity in drying of heterogeneous media. *Industrial Engineering Chemical Research* 39 (5), p. 1443-1452, 2000.

SIMAL, S.; ROSSELLÓ, C.; BERNA, A.; MULET, A. Drying of shrinking cylindershaped bodies. *Journal of Food Engineering* 37 (4), p. 423-435, 1998. SIMMONDS, N.W. Bananas. 2^a ed. Londres: Longmans, 1966, 512p.

SIMPERLER, A.; KORNHERR, A.; CHOPRA, R.; BONNET, P.A.; JONES, W.; MOTHERWELL, W. D. S.; ZIFFERER, G. Glass transition temperature of glucose, sucrose, and trehalose: an experimental and in silico study. *Journal of Physical Chemistry B* 110 (39), p. 19678 -19684, 2006.

SLATTERY, J.C. Advanced transport phenomena. Cambridge University Press: Cambridge, U.K., 1999, 709p.

SLATTERY, J.C. Momentum, energy, and mass transfer in continua. McGraw-Hill: New York, 1972, 679p.

SNAAR, J.E.M.; van AS, H. Probing water compartments and membrane permeability in plant cells by ¹H NMR relaxation measurements. *Biophysical Journal* 63, p. 1654-1658, 1992.

SOBRAL, P.J.A., TELIS, V.R.N., HABITANTE, A.M.Q.B., A. SERENO. Phase diagram for freeze-dried persimmon. *Thermochimica Acta* 376 (1), p. 83-89, 2001.

SUAREZ, C.; VIOLLAZ, P.E. Shrinkage effect on drying behavior of potato slabs. *Journal* of Food Engineering 13 (2), p. 103-114, 1991.

TALLA, A., PUIGGALI, J.R., JOMAA, W. AND JANNOT, Y. Shrinkage and density evolution during drying of tropical fruits: application to banana, *Journal of Food Engineering* 64, p. 103-109, 2004.

TAYLOR, J.R. An Introduction to Error Analysis: the study of uncertainties in physical measurements. 2^a Edição. Sausalito, CA: University Science Books, 1997. pp. 3-120.

TODT, H.; GUTHAUSEN, G.; BURK, W.; SCHMALBIEN, D.; KAMLOWSKI, A. Water/moisture and fat analysis by time-domain NMR. *Food Chemistry* 96, p. 436-440, 2006.

TSUKADA, T.; SAKAI, N.; HAYAKAWA, K. Computerized model for strain-stress analysis of food undergoing simultaneous heat and mass transfer. *Journal of Food Science* 56 (5), p. 1438-1445, 1991.

TURNER, I.W. A two-dimensional orthotropic model of simulating wood drying process. *Applied Mathematical Modelling* 20, p. 61-81, 1996.

TURNER, I.W.; FERGUSON, W.J. An unstructured mesh cell-centered control volume method for simulating heat and mass transfer in porous media: Application to softwood drying, Part I: the isotropic model. *Applied Mathematical Modelling* 19, p. 654-667, 1995.

TURNER, I.; PERRÉ, P. A synopsis of the strategies and efficient resolution techniques used for modelling and numerically simulating the drying process. In: I. TURNER E A.S. MUJUMDAR, ed. Mathematical Modeling and Numerical Techniques in Drying Technology, Nova York: Marcel Dekker, 1997; p. 1-82.

WAANANEN, K.M.; LITCHFIELD, J.B.; OKOS, M.R. Classification of drying models for porous solids. *Drying Technology* 11 (1), p. 1-40, 1993.

WHITAKER, S. Flow in porous media I: a theoretical derivation of Darcy's law. Transport in *Porous Media* 1 (1): p. 3-25, 1986.

WHITAKER, S. Heat and mass transfer in granular porous media. In: MUJUMDAR, A. S. Advances in Drying v. 1. Washington: Hemisphere Publishing Co., 1980. p. 23-61.

WHITAKER, S. Simultaneous heat, mass and momentum transfer in porous media: a theory of drying porous media. *Advances in Heat Transfer* 13, p. 119-200, 1977.

WHITAKER, S. The role of irreversible thermodynamics and the Onsager relations in the analysis of Drying Phenomena. Drying '88, KL. 25-38, 1988.

YANG, H.; SAKAI, N.; WATANABE, M. Drying model with non-isotropic shrinkage deformation undergoing simultaneous heat and mass transfer. *Drying Technology* 19 (7), p. 1441-1460, 2001.

van der ZANDEN, A.J.J.; SCHOENMAKERS, A.M.E.; KERKHOF, P.J.A.M. Isothermal vapour and liquid transport inside clay during drying. *Drying Technology* 14 (3-4), p. 647-676, 1996a.

van der ZANDEN, A.J.J.; COUMANS, W.J.; KERKHOF, P.J.A.M.; SCHOENMAKERS, A.M.E. Isothermal moisture transport partially saturated drying media. *Drying Technology* 14 (7-8), p. 1525-1542, 1996b.

ZHANG, D.; MUJUMDAR, A.S. Deformation and stress analysis of porous capillary bodies during intermittent volumetric thermal drying. *Drying Technology* 10 (2), p. 421-443, 1992.

ANEXO A: Equivalência de taxas de secagem

O estudo de equivalência de taxas de secagem foi uma análise realizada a parte, detalhado em KATEKAWA & SILVA (2005), a fim de comparar diferentes condições de secagem. A Figura A.1 apresenta curvas de secagem referentes a condições experimentais selecionadas. Pode-se observar nesta Figura a proximidade entre as curvas de secagem para as condições de 30°C e 40% e 40°C e 57,5%. Isso significa que, partindo de uma condição de referência de 30°C e 100% de umidade relativa, a redução da umidade relativa até 40% tem efeito semelhante sobre a cinética de secagem quando se aquece a 40°C e conseqüente redução da umidade relativa a 57,5%.



Figura A.1 - Curvas de secagem para fatias de banana a 30°C e 40°C e diferentes valores de umidade relativa – secagem no DVS

Partindo-se de uma condição atmosférica hipotética de 30°C e 60%, o aquecimento até 40°C promove redução da umidade relativa a 34,5%, conforme a Tabela 3.1. O fato de aquecer o agente secante tem um efeito positivo sobre a cinética de secagem. No entanto,

observa-se na Figura A.1 que este efeito positivo é o mesmo que a simples redução da umidade relativa de 60% a 0%, sem nenhum aquecimento.

Qualquer uma destas equivalências é válida enquanto o teor de umidade é elevado, acima do teor de umidade crítico. A partir da transição do primeiro para o segundo período, os valores das taxas de secagem decrescem mais rapidamente quanto menor for a temperatura. Como pode ser notado na Figura A.2, apesar dos valores serem próximos, o formato das curvas é diferente, sugerindo que as características do processo de transporte de umidade são alteradas com o aumento da temperatura.



Figura A.2 - Taxa de secagem em função do teor de umidade para fatias de banana a 30°C e 40° C

Não existe, no entanto, possibilidade de equivalência de taxas de secagem entre as temperaturas de 30°C e 50°C. Partindo de uma atmosfera saturada a 30°C, o maior valor de umidade relativa possível a 50°C é de 34,4%. O processo de secagem é significativamente mais rápido nessa condição do que aquele conduzido a 30°C e 0% de umidade relativa, conforme mostrado na Figura A.3.



Figura A.3 - Curvas de secagem para fatias de banana a 30°C e 40°C e diferentes valores de umidade relativa – secagem no DVS

Da mesma forma, no universo das condições experimentais utilizadas, não existe equivalência entre condições a 40°C e 50°C. A condição mais drástica utilizada a 40°C leva a um processo de secagem mais lento que a condição mais branda a 50°C.

ANEXO B: Resultados experimentais adicionais



Figura B.1 - Curvas de secagem de fatias de banana no DVS a 50°C



Figura B.2 - Curvas de secagem de fatias de banana no DVS a 30°C



Figura B.3 - Volume de cada fase relativo ao volume de sólidos, em função do teor de umidade - experimento a 40°C



Figura B.4 - Volume de cada fase relativo ao volume de sólidos, em função do teor de umidade - experimento a 30°C



Figura B.5 - Densidade de fluxos de secagem de fatias de banana, a 50°C



Figura B.6 - Densidade de fluxos de secagem de fatias de banana, a 30°C

ANEXO C: Incertezas experimentais

As incertezas experimentais neste trabalho foram estimadas através da propagação dos erros dos equipamentos utilizados, de acordo com a expressão C.1 (TAYLOR, 1997). As incertezas das medidas dos equipamentos utilizados são apresentadas na Tabela C.1.

$$\delta\varphi = \sqrt{\sum_{i} \left[\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \theta_{i}} \right) \cdot \delta \theta_{i} \right]^{2}}$$
(C.1)

Tabela C.1 - Incertezas dos equipamentos de medida utilizados, baseadas na precisão fornecida pelo fabricante

Medida	Equipamento utilizado	Incerteza
	Balança analítica	
Massa	Adam Equipment	0.0001 g
	modelo AAA250L	6
Massa	Microbalança do DVS	1 µg

Quando uma mesma medida foi realizada em repetição, utilizou-se como valor a média aritmética e como estimativa para a incerteza o desvio padrão da média. A Tabela C.2 apresenta as propriedades cujas incertezas foram estimadas por este método.

Tabela C.2 - Incertezas dos equipamentos de medida utilizados, obtida por análise

001	toti	CT1	00
	lali	SU	U a

Medida	Equipamento utilizado	Faixa de
		valores
Teor de umidade	Balança analítica (cf. Tabela	0.001.0.000
inicial (g/g)	A.1) e estufa a vácuo	0,001-0,002
Densidade absoluta	Picnômetro a Hélio	0,004
$(g \text{ cm}^{-3})$		

Finalmente, a Tabela C.3 apresenta a expressão (C.1) aplicada aos cálculos efetuados neste trabalho.

Propriedade	Definição	Incerteza	Faixa de valores
Teor de umidade, base seca (g/g)	$X = \frac{m(t)}{m_s}$	$\partial X = \sqrt{\left(\frac{1}{m(t)}\delta m(t)\right)^2 + \left(\frac{m(t)}{\left(m_s\right)^2}\delta m_s\right)^2}$	0,0005 - 0,001
Volume da amostra (cm ³)	$V = \frac{\text{peso submerso}}{\text{peso do liquido deslocado}} = \frac{m'}{\rho_l}$	$\delta V = \sqrt{\left(\frac{1}{\rho_l} \delta m'\right)^2 + \left(\frac{m'}{(\rho_l)^2} \delta \rho_l\right)^2}$	0,0008 – 0,004
Densidade aparente (g cm ⁻³)	$\rho_{B} = \frac{m(t)}{V} = \frac{m(t) \cdot \rho_{I}}{m'}$	$\delta \rho_{B} = \sqrt{\left(\frac{\rho_{l}}{m'} \delta m(t)\right)^{2} + \left(\frac{m(t)}{m'} \delta \rho_{l}\right)^{2} + \left(\frac{m(t) \cdot \rho_{l}}{(m')^{2}} \delta m'\right)^{2}}$	0,0008 – 0,001
Porcentagem volumétrica de água	$\varepsilon_{l} = \frac{\frac{m_{s}X}{\rho_{l}} \cdot 100\%}{V}$	$\delta \varepsilon_{l} = \frac{100\%}{\rho_{l}} \sqrt{\left(\frac{X}{V} \delta m_{s}\right)^{2} + \left(\frac{m_{s}}{V} \delta X\right)^{2} + \left(\frac{m_{s}X}{V^{2}} \delta V\right)^{2}}$	0,1 - 0,4 %
Porcentagem volumétrica de sólidos	$\mathcal{E}_s = \frac{m_s}{\rho_s V} 100\%$	$\delta \varepsilon_{s} = 100\% \sqrt{\left(\frac{1}{\rho_{s}V} \delta m_{s}\right)^{2} + \left(\frac{m_{s}}{\rho_{s}V^{2}} \delta V\right)^{2} + \left(\frac{m_{s}}{V \rho_{s}^{2}} \delta \rho_{s}\right)}$	0,01 – 1 %
Porcentagem volumétrica de água	$\varepsilon_a = 100\% - \varepsilon_l - \varepsilon_s$	$\delta \varepsilon_a = \sqrt{(\delta \varepsilon_l)^2 + (\delta \varepsilon_s)^2}$	0,1 – 1 %
Razão entre volume total e volume da fase sólida	V/V_s	$\delta\left(\frac{V}{V_{s}}\right) = \sqrt{\left(\frac{\rho_{s}}{m_{s}}\delta V\right)^{2} + \left(\frac{V}{m_{s}}\delta\rho_{s}\right)^{2} + \left(\frac{\rho_{s}V}{m_{s}^{2}}\delta m_{s}\right)^{2}}$	0,01 - 0,02

Tabela C.3 - Propagação de erros para os cálculos efetuados

Propriedade	Definição	Incerteza	Faixa de valores
Razão entre volume das fases líquida e sólida	$\frac{V_l}{V_s} = \frac{\rho_s X}{\rho_l}$	$\delta \left(\frac{V_l}{V_s} \right) = \sqrt{\left(\frac{\rho_s}{\rho_l} \delta X \right)^2 + \left(\frac{X}{\rho_l} \delta \rho_s \right)^2 + \left(\frac{\rho_s X}{\rho_l^2} \delta \rho_l \right)^2}$	0,0007 - 0,01
Razão entre volume das fases gasosa e sólida	$\frac{V_a}{V_s} = \frac{V_s}{V_s} - \frac{V_l}{V_s} - 1$	$\boldsymbol{\delta} \begin{pmatrix} \boldsymbol{V}_{a} \\ \boldsymbol{V}_{s} \end{pmatrix} = \sqrt{\left(\boldsymbol{\delta} \begin{pmatrix} \boldsymbol{V} \\ \boldsymbol{V}_{s} \end{pmatrix}\right)^{2} + \left(\boldsymbol{\delta} \begin{pmatrix} \boldsymbol{V}_{l} \\ \boldsymbol{V}_{s} \end{pmatrix}\right)^{2}}$	0,01 - 0,02

Tabela C.3 - Propagação de erros para os cálculos efetuados - continuação

ANEXO D: Análise termo-mecânica

Análises termomecânicas foram realizadas em caráter qualitativo em um aparelho TMA-50 (Shimadzu Coorporation®), para investigar a variação do comportamento mecânico durante a secagem. As análises foram conduzidas com amostras a diferentes teores de umidade e armazenadas para que o perfil de teor de umidade se equilibrasse. A corrida em si foi realizada a 20°C, com um programa de carga de aumento linear de 0 a 500g a uma taxa de 100g/min, para minimizar a perda de umidade, e a carga foi mantida a 500g por um intervalo de 10 minutos.

A Figura D.1 apresenta os resultados na forma de um gráfico de tensãodeformação. Nota-se que a deformação varia não somente com a carga mas também com o tempo, o que indica comportamento viscoelástico. Para uma análise qualitativa, determinou-se um módulo de Young aparente a partir da inclinação das curvas da Figura D.1, para valores de deformação específica baixos, quando as curvas podem ser ajustadas por retas.



Figura D.1 - Resultados da análise termo-mecânica

Os resultados são apresentados na Figura D.2, juntamente com a relação entre temperatura de transição vítrea e teor de umidade. Aparentemente, existe uma correlação entre o valor do módulo de Young e o estado da amostra. Enquanto temperatura de transição vítrea da amostra está abaixo da temperatura de análise, a amostra possui uma resistência à deformação baixa, com módulo de Young por volta de 0,35 MPa.



Figura D.2 - Relação entre módulo de Young aparente, Tg e teor de umidade

Quando a temperatura de transição vítrea ultrapassa o valor da temperatura de análise, a resistência mecânica da amostra aumenta significativamente, atingindo com o módulo de Young atingindo um valor acima de 1,5 MPa.

ANEXO E: Geometria das malhas não-estruturadas

Centróide de um triângulo, ou baricentro

É o centro de massa do triângulo. Pode ser determinado geometricamente como o ponto de intersecção das três bissetrizes. O baricentro é sempre interior ao triângulo. Se um triângulo possui vértices com coordenadas (x1,y1), (x2,y2) e (x3,y3), as cordenadas do centróide são simplesmente:

$$x_c = \frac{x_1 + x_2 + x_3}{3} \tag{E.1}$$

$$y_c = \frac{y_1 + y_2 + y_3}{3}$$
(E.2)

Circuncentro

É o ponto de intersecção das três mediatrizes do triângulo. Para triângulos retos, o circuncentro se localiza na hipotenusa; para triângulos obtusos, o circuncentro é externo ao triângulo.

Não-ortogonalidade

Uma malha não ortogonal é uma malha onde a linha que conecta dois centros de volume de controle vizinhos não é perpendicular à interface entre eles (EDUSSURIYA *et al.*, 2004), conforme exemplo da Figura E.1.

A malha da Figura 6.2(a) é não-ortogonal, visto que pelo menos uma das interfaces entre dois volumes de controle será não-ortogonal à linha entre dois nós. A malha da Figura 6.2(b) é ortogonal, pois é formada à partir das mediatrizes, que são perpendiculares aos lados dos elementos triangulares. A malha da Figura 6.2(c) não é à princípio ortogonal, visto que não há nenhuma relação entre os lados dos elementos triangulares e a linha que conecta dois nós vizinhos.



Figura E.1 - Não-ortogonalidade

No caso de não-ortogonalidade, os termos difusivos não podem ser discretizados como no caso unidimensional, ou seja, levando em conta apenas o componente do gradiente da propriedade normal à linha. No caso de não-ortogonalidade o componente tangencial também deve ser considerado.

Não-conjuncionalidade

A não-conjuncionalidade acontece quando a linha conectando dois centros de elementos triangulares não passa pelo ponto médio do lado comum (EDUSSURIYA *et al.*, 2004), conforme a Figura E.2. Quando o valor de uma propriedade no centro da interface é necessário (por exemplo, na determinação dos coeficientes difusivos), uma interpolação deve levar em conta os valores das propriedades nos nós e seu gradiente.



Figura E.2 - Não-conjuncionalidade

Polígono de Voronoi

Um polígono de Voronoi delimita uma região no espaço onde os pontos estão mais próximos a um ponto nodal. Assim, este ponto é o que melhor representa em valores médios o comportamento de uma determinada propriedade no interior de um volume de controle.

ANEXO F: Método de Newton-Raphson

O método de Newton-Raphson é essencialmente um método para a determinação de raízes de uma função. Este método pode ser utilizado para a resolução de um sistema não linear de equações, como o sistema formado pelas equações de balanço discretizadas para cada nó. Para isso, é necessário dispor estas equações na forma:

$$\Gamma_i(\theta_1, \theta_2, ..., \theta_N) = 0$$
 ou $\Gamma(\theta) = 0$ (F.1)

Na vizinhança de \mathbf{x} , as funções Γ_i podem ser expandidas em série de Taylor:

$$\Gamma_{i}(\boldsymbol{\theta} + \boldsymbol{\vartheta}\boldsymbol{\theta}) = \Gamma_{i}(\boldsymbol{\theta}) + \sum_{j=1}^{N} \frac{\partial \Gamma_{i}}{\partial \theta_{j}} \boldsymbol{\vartheta}_{j} + O(\boldsymbol{\vartheta}\boldsymbol{\theta}^{2})$$
(F.2)

Ignorando os termos de ordem superior e fazendo $\Gamma(\theta+\delta\theta) = 0$, obtém-se um sistema de equações lineares para as correções δx que levam a função Γ em direção ao valor nulo:

$$\mathbf{JAC} \cdot \boldsymbol{\partial} \mathbf{\theta} = -\mathbf{\Gamma} \tag{F.3}$$

Faz-se então as correções ao vetor de variáveis dependentes:

$$\boldsymbol{\theta}_{I} = \boldsymbol{\theta}_{I-1} + \boldsymbol{\partial} \boldsymbol{\theta} \tag{F.4}$$

O processo é iterativo até a convergência, com $\|\Gamma\| < precisão$ desejada

(F.5)

ANEXO G: Teste da resolução numérica

A resolução numérica foi testada utilizando-se os dados de perfil de umidade ao longo do tempo obtidos por AZEVEDO (2005), utilizando a técnica de obtenção de imagens por Ressonância Magnética Nuclear. Os dados numéricos, não presentes no documento citado, foram enviados pelo próprio autor.

Os dados são referentes a um experimento de saturação de uma amostra de zeólita com água líquida. Uma amostra cilíndrica de zeólita foi utilizada, mas vedada pelo portaamostra de modo que a transferência de umidade ocorra apenas na direção axial, ou seja, unidimensionalmente. Apenas a região ao centro do cilindro foi considerada para determinação dos perfis, a fim de garantir a homogeneidade do campo magnético.

Uma das faces do cilindro foi mantida em contato com algodão embebido em água, de modo que esta face estivesse sempre saturada em água líquida. A outra face do cilindro era impermeável ao fluxo de massa. O experimento foi conduzido em temperatura constante de 25°C.

Assim, são utilizadas as seguintes condições de contorno para a resolução numérica:

C.I.: $T_0 = 25^{\circ}C$ e $X_0 = 0 \text{ g/g}$ C.C.: $\mathbf{q} \cdot \mathbf{n} = H_T (T_\infty - T_S)$ com $T_\infty = 25^{\circ}C$

$$\mathbf{j} \cdot \mathbf{n} = H_m (X_{sat} - X)$$

O valor de X_{sat} corresponde à amostra saturada com água líquida, ou seja, os poros estão completamente preenchidos.

Os resultados da simulação e a comparação com os dados experimentais são apresentados na Figura 0.1, que apresenta os valores de teor de umidade adimensional experimentais e numéricos, em função da distância em relação à face exposta da amostra. Nota-se que devido a uma imprecisão da técnica de tratamento dos dados de RMN, os valores de teor de umidade próximos à superfície saturada (x = 0 mm, na Figura 0.1) não são fisicamente válidos.



Figura 0.1 - Perfis de teor de umidade determinados por RMN (AZEVEDO, 2005) e obtidos pela resolução numérica – dados para zeólita

No experimento, a superfície exposta estava completamente saturada com água líquida, de modo que o teor de umidade próximo a essa superfície atingia valores acima dos valores de equilíbrio termodinâmico, principalmente no início do processo. Ao longo do

tempo, a umidade migra ao interior do sólido por difusão de vapor e/ou de superfície e o teor de umidade tende a atingir o valor de equilíbrio, ao redor de $X/X_{sat} = 0.5$.

A resolução numérica apresenta bons resultados, a não ser próximos à superfície saturada com água líquida. Nesta região, o transporte é feito por capilaridade, o que precisa ser melhor ajustado na resolução.