

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

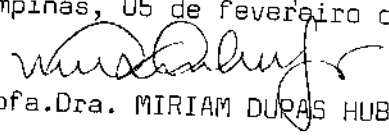
PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DE POLPA DE ABACAXI

Suse Botelho da Silva
Engenheira de Alimentos

PARECER

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por SUSE BOTELHO DA SILVA e aprovada pela Comissão Julgadora em 05.02.1997.

Campinas, 05 de fevereiro de 1997

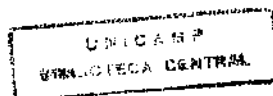

Profª.Dra. MIRIAM DURAS HUBINGER

Presidente da Banca

Tese apresentada para a obtenção do título
de Mestre em Engenharia de Alimentos

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Míriam Dupas Hubinger

Janeiro/1997



PADE	11
UNICAMP	
Si38p	
38 05	
28 199	
0 1 0 1	
REGO	
ATA	26/07/97
CPD	

CM-00098034-8

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

Si38p

Silva, Suse Botelho

Propriedades termofísicas de polpa de abacaxi / Suse Botelho da
Silva. -- Campinas, [s.n.], 1997.

Orientador: Míriam Dupas Hubinger

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1.Abacaxi. 2.Sacarose. 3.Entalpia. 4.Calor específico.

5.Difusividade térmica. I.Hubinger, Míriam Dupas.

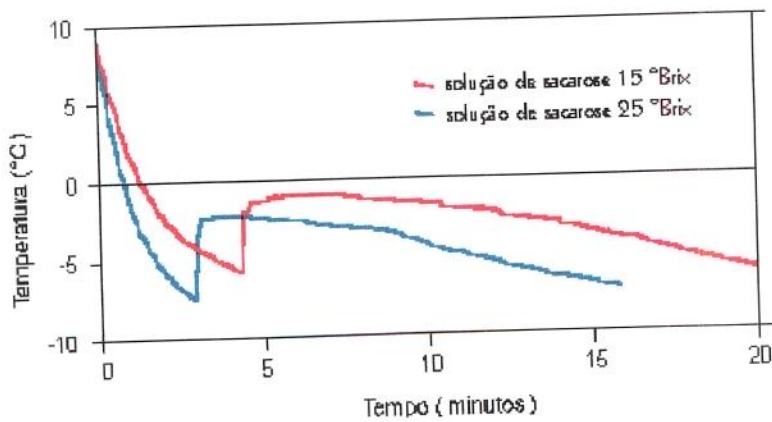
II.Universidade Estadual de Campinas.Faculdade de Engenharia de
Alimentos. III.Título.

ERRATA

Na página 19, segundo parágrafo, onde está escrito **equação (2.17)**, leia-se: **equação (2.13)**.

Na página 57, Tabela 4.9, onde está escrito MQ_{ep}/MQ_{faj} , leia-se: MQ_{faj}/MQ_{ep} .

Na página 69, a legenda do gráfico da Figura 4.15 está equivocada, a figura correta é apresentada a seguir:

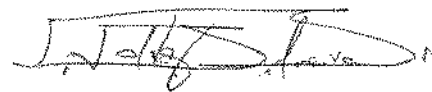


BANCA EXAMINADORA



Prof.^a. Dr.^a. Miriam Dupas Hubinger
(Orientadora)

Prof.^a. Dr.^a. Fernanda E. X. Murr



Prof. Dr. Vivaldo Silveira Jr.



Prof.^a. Dr.^a. Florença Cecilia Menegalli

Para meu Sandro, meus pais e meus
irmãos.

AGRADECIMENTOS

À professora Míriam Dupas Hubinger, pela orientação, apoio e amizade durante a realização deste trabalho.

Aos professores Lincoln de Camargo Neves Filho, Satoshi Tobinaga, Theo Gunter Kieckbusch e Florencia Cecilia Menegalli, pelas sugestões e empréstimo de material bibliográfico.

À técnica Alessandra Rodrigues da Silva, pela colaboração no desenvolvimento da etapa experimental.

À Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA), desta universidade, pela cessão das instalações físicas e equipamentos de laboratório.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq), pela concessão da bolsa de mestrado.

Aos meus amigos, pelo apoio e incentivo.

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo determinar as principais propriedades termofísicas envolvidas no processamento térmico de polpa de abacaxi, em especial no congelamento. Em adição, foi investigada a hipótese de que o comportamento das propriedades termofísicas da polpa de abacaxi pudessem ser previstas através de um sistema modelo constituído de solução de sacarose. Os sistemas constituídos de polpa de abacaxi ou solução de sacarose tiveram suas propriedades medidas a duas concentrações: 15 e 25 °Brix. Sua caracterização foi feita determinando-se o teor de sólidos totais e solúveis (°Brix), umidade e açúcares totais e redutores. A polpa de abacaxi também foi caracterizada através do conteúdo de fibras. A densidade foi medida a 25°C, utilizando-se picnômetros. A difusividade térmica foi medida com auxílio de uma cápsula metálica de geometria de cilindro infinito, acima do ponto de início de congelamento. Um calorímetro de mistura foi utilizado para a construção de curvas de entalpia-temperatura. A partir dessas curvas foram obtidas curvas de calor específico-temperatura e determinados o ponto de início de congelamento e a fração de água ligada. Uma determinação experimental de ponto de início de congelamento também foi realizada. Os resultados obtidos foram coerentes com propriedades termofísicas de sucos e polpas de frutas, encontrados em literatura. Das propriedades estudadas, apenas a densidade e algumas faixas de entalpia puderam ser previstas através do sistema modelo de solução de sacarose.

ABSTRACT

The objective of the present work was to determine the main thermophysical properties related to thermal processing of pineapple pulp, especially in freezing process. In addition, the hypothesis of utilizing a model system constituted of sucrose solution to predict thermophysical properties of pineapple pulp, was investigated. The pineapple pulp and sucrose solution systems were evaluated in two concentrations: 15 and 25 °Brix. These systems were characterized on basis of total and soluble solids (°Brix), moisture and amount of total and reducing sugars. Pineapple pulp was also characterized by fiber contents. Density was measured at 25°C, utilizing pycnometers. Thermal diffusivity was measured using a metallic capsule with infinity cylinder geometry, above the initial freezing point. The method of mixtures was used to construct enthalpy-temperature curves. Using these curves, specific heat-temperature curves was obtained and the initial freezing point and the bound water fraction were determined. An experimental measure of the initial freezing point was also realized. The acquired results were consistent with thermophysical properties of juice and pulp fruit found in literature. Of all properties studied, only density and some enthalpy ranges could have been predicted successfully by sucrose solution model systems.

NOMENCLATURA

A	Area (m^2)
A_1, A_2	Constantes
A, B	Constantes
a_w	Atividade de água
B_k	Declividade de $k_f \times T$ ($W/m^\circ C^2$)
$^\circ B$	$^\circ$ Brix
C_1, C_2	Constantes ($kJ/kg^\circ C$)
c_p	Calor específico ($kJ/kg^\circ C$)
c_{pf}	Calor específico abaixo do ponto de congelamento ($kJ/kg^\circ C$)
c_{pu}	Calor específico acima do ponto de congelamento ($kJ/kg^\circ C$)
c_{pw}	Calor específico da água ($kJ/kg^\circ C$)
Δc_p	Diferença entre os calores específicos da água e do gelo ($J/kg K$)
E	M_s/M_w
H	Entalpia (kJ/kg)
H_0	Entalpia a $0^\circ C$ (kJ/kg)
ΔH_a	Variação de entalpia da amostra (kJ/kg)
i	Índice
j	Índice
k	Condutividade térmica ($W/m^\circ C$)
k_u	Condutividade térmica do alimento não-congelado ($W/m^\circ C$)

k_f	Condutividade térmica do alimento abaixo do ponto de congelamento(W/m°C)
k_{fT}	Condutividade térmica do alimento totalmente congelado (W/m°C)
k'_f	Condutividade térmica abaixo do ponto de congelamento extrapolada $T=T_{ic}$ (W/m°C)
k_e	Constante Empírica (W/m°C)
k_s	Condutividade térmica dos sólidos (W/m°C)
k_w	Condutividade térmica da água (W/m°C)
l	Espessura (m)
MQ_R	Média quadrática devida à regressão
MQ_{ep}	Média quadrática devida ao erro puro
MQ_{faj}	Média quadrática devida a falta de ajuste
MQ_r	Média quadrática residual
M_s	Peso molecular de sólidos (kg/kmol)
M_w	Peso molecular da água (kg/kmol)
m	Número de níveis
m_a	Massa de amostra (kg)
m_w	Massa de água (kg)
N	Taxa constante de aquecimento (°C/s)
n	Número total de observações
n_i	Número de observações no nível i
n_R	Índice de refração
q	Fluxo de calor (kJ/s)
q_{cal}	Capacidade térmica do calorímetro de mistura e da embalagem da amostra (kJ)
R^2	Coeficiente de correlação entre os dados experimentais de entalpia e os valores previstos pelo modelo ajustado (adimensional)
R	Constante dos Gases (J/kmol K)
R	Raio (m)

r	Coordenada radial (m)
SQ_R	Soma quadrática devida à regressão
SQ_{ep}	Soma quadrática devida ao erro puro
SQ_{faj}	Soma quadrática devida a falta de ajuste
SQ_r	Soma quadrática residual
SQ_T	Soma quadrática total em torno da média
S_d	Constante Empírica ($W/m^{\circ}C^2$)
S_k	Constante Empírica ($W/m^{\circ}C^2$)
T	Temperatura absoluta (K)
T_R	Temperatura absoluta da superfície do cilindro de raio R (K)
T_{wo}	Temperatura absoluta do ponto de fusão da água (K)
T	Temperatura ($^{\circ}C$)
T_a	Temperatura da amostra ($^{\circ}C$)
T_{cc}	Temperatura no centro do cilindro ($^{\circ}C$)
T_e	Temperatura de equilíbrio da mistura ($^{\circ}C$)
T_{ic}	Temperatura do ponto de início de congelamento do alimento ($^{\circ}C$)
T_R	Temperatura na superfície do cilindro de raio R ($^{\circ}C$)
T_{wi}	Temperatura inicial da água ($^{\circ}C$)
T_{wo}	Temperatura normal de congelamento da água pura ($^{\circ}C$)
ΔT	Diferença de temperatura ($^{\circ}C$)
t	Tempo (s)
X_A	Fração mássica de cinzas (adimensional)
X_C	Fração mássica de carboidratos (adimensional)
X_F	Fração mássica de gorduras (adimensional)
X_P	Fração mássica de proteínas (adimensional)
X_b	Fração mássica de água ligada (adimensional)
X_s	Fração mássica de sólidos (adimensional)
X_w	Fração mássica de água dependente da temperatura abaixo do ponto de início de congelamento (adimensional)

X_{w0}	Fração mássica de água inicial (adimensional)
x	Coordenada retangular (m)
y	Valor observado
$\bar{y}$	Média global de todos valores observados
$\bar{y}_i$	Média dos valores observados no nível i
$\hat{y}_i$	Valor calculado para o nível i a partir do modelo de predição
Z	Valor observado

α	Difusividade térmica (m^2/s)
α_s	Difusividade térmica dos sólidos (m^2/s)
α_w	Difusividade térmica da água (m^2/s)
λ_T	Calor latente de congelamento na temperatura T (kJ/kg)
λ_{w0}	Calor latente de congelamento da água a 0 °C (kJ/m ³)
ρ	Densidade (kg/m ³)
ρ_p	Densidade do produto (kg/m ³)
ρ_r	Constante empírica (kg/m ³)
ρ_s	Densidade dos sólidos (kg/m ³)
ρ_u	Densidade do alimento acima do ponto de congelamento (kg/m ³)
ρ_w	Densidade da água (kg/m ³)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Importância das Propriedades Termofísicas	3
2.2. Métodos de Determinação	4
2.2.1. Entalpia e Calor Específico	5
2.2.2. Difusividade Térmica e Condutividade Térmica	8
2.2.3. Ponto de Início de Congelamento e Fração de Água Congelada	13
2.3. Predição de Propriedades Termofísicas	14
2.3.1. Calor Específico	15
2.3.2. Entalpia, Água Ligada e Ponto de Início de Congelamento	17
2.3.3. Condutividade Térmica	21
2.3.4. Difusividade Térmica	25
2.3.5. Densidade	26
2.4. Sistemas Modelo	29
3. MATERIAL E MÉTODOS	31
3.1. Material	31
3.2. Caracterização Química da Polpa de Abacaxi	34

3.3. Densidade	34
3.4. Difusividade Térmica	35
3.5. Ponto de Início de Congelamento	37
3.6. Entalpia e Fração de Água Congelada	38
3.7. Calor Específico	41
3.8. Condutividade Térmica	41
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
4.1. Caracterização Química	42
4.1.1. Caracterização Preliminar da Polpa de Abacaxi	42
4.1.2. Caracterização Química do Sistema Modelo (Solução de Sacarose) e da Polpa de Abacaxi	44
4.2. Determinação das Propriedades Termofísicas do Sistema Modelo e da Polpa de Abacaxi	45
4.2.1. Densidade	45
4.2.2. Difusividade Térmica	47
4.2.3. Entalpia	51
4.2.4. Calor Específico	63
4.2.5. Ponto de Início de Congelamento	68
4.2.6. Fração de Água Congelada	72
4.2.7. Condutividade Térmica	76
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	78
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81
APÊNDICE 1	88

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Modelos da resistência térmica nos alimentos.....	23
Figura 3.1 - Diagrama de fluxo do processamento da polpa de abacaxi.....	33
Figura 3.2. Aparato utilizado para a determinação da difusividade térmica	35
Figura 3.3. Cápsula utilizada na medida de difusividade térmica	36
Figura 3.4. - Aparato utilizado na determinação da entalpia.....	38
Figura 4.1 - Diagramas temperatura-tempo representativos de três ensaios para determinação da difusividade térmica de polpa de abacaxi a 15 °Brix (-o- T_R , -+- T_{∞}).....	49
Figura 4.2 - Diagramas temperatura-tempo representativos de três ensaios para determinação da difusividade térmica de polpa de abacaxi açucarada 25 °Brix (-o- T_R , -+- T_{∞}).....	50
Figura 4.3 - Entalpia de solução de sacarose a 15 °Brix	52
Figura 4.4 - Entalpia de solução de sacarose a 25 °Brix	52
Figura 4.5 - Entalpia de polpa de abacaxi a 15 °Brix.....	53
Figura 4.6 - Entalpia de polpa de abacaxi açucarada a 25 °Brix	53
Figura 4.7 - Curvas de entalpia de algumas frutas e vegetais.....	55
Figura 4.8 - Curvas de entalpia ajustadas e dados experimentais de dois sistemas à 15 °Brix	60
Figura 4.9 - Curvas de entalpia ajustadas e dados experimentais de dois sistemas à 25 °Brix	61
Figura 4.10 - Distribuição dos resíduos - Modelo de predição de entalpia de solução de sacarose e dados observados de polpa de abacaxi a 15 °Brix. (a) M1, (b) M2.....	62
Figura 4.11 - Distribuição dos resíduos - Modelo de predição de entalpia de solução de sacarose e dados observados de polpa de abacaxi açucarada a 25 °Brix.(a) M1,(b)M2.....	62

Figura 4.12 - Curvas de calor específico de soluções de sacarose e de polpa de abacaxi	64
Figura 4.13 - Calor específico de soluções de sacarose	66
Figura 4.14 - Calor específico de soluções de sacarose à 25 °Brix.....	67
Figura 4.15 - Curvas típicas de temperatura-tempo para obtenção da temperatura de início de congelamento	69
Figura 4.16 - Percentagem de água livre congelada nos sistemas estudados	75
Figura A1.1 Gráfico de resíduos	88

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Modelos simples para calor específico de alimentos para temperaturas acima (c_{pu}) e abaixo (c_{pf}) da temperatura de início de congelamento	15
Tabela 2.2 - Modelos de predição da temperatura de início de congelamento	20
Tabela 2.3. Parâmetros empíricos para predição da condutividade térmica de algumas frutas e vegetais	25
Tabela 2.4. Parâmetros empíricos para predição da densidade através da equação 2.33.....	28
Tabela 4.1 - Caracterização preliminar da polpa de abacaxi.....	42
Tabela 4.2 - Caracterização química da polpa de abacaxi e da solução de sacarose	43
Tabela 4.3 - Densidades das soluções de sacarose e da polpa de abacaxi	45
Tabela 4.4. Densidade da polpa de abacaxi obtida através de modelos de predição....	45
Tabela 4.5 - Difusividade térmica de polpa de abacaxi	47
Tabela 4.6 - Entalpias determinadas para solução de sacarose e polpa de abacaxi.....	51
Tabela 4.7 - Parâmetros de ajuste da equação 2.16	54
Tabela 4.8 - Parâmetros de ajuste da equação 2.20	54
Tabela 4.9 - Coeficientes de correlação entre os dados experimentais de entalpia e os valores previstos pelos respectivos modelos.....	55
Tabela 4.10 - Resultados da análise de variância - Distribuição F	56
Tabela 4.11 - Entalpias calculadas a partir das curvas ajustada para cada sistema.....	58
Tabela 4.12 - Calor específico para solução de sacarose e polpa de abacaxi	65
Tabela 4.13 - Calor específico obtido a partir de modelos de predição.....	67
Tabela 4.14 - Ponto de Início de Congelamento	68
Tabela 4.15. Ponto de início de congelamento obtido a partir de modelos de predição.....	69

Tabela 4.16 - Água ligada de solução de sacarose e polpa de abacaxi 71

Tabela 4.17 - Frações de água congelada (X_g) e não-congelada (X_w) para os sistemas estudados, de acordo com a temperatura 72

Tabela 4.18 - Valores de condutividade térmica calculados para os sistemas estudados 76

Tabela A1.1 - Tabela de análise de variância para ajuste de um modelo..... 92

1. INTRODUÇÃO

O comportamento dos alimentos submetidos a processos térmicos é determinado, em grande parte, por suas propriedades termofísicas. O conhecimento dessas propriedades torna possível o projeto de equipamentos e a otimização de operações de processamento de alimentos, que envolvam transferência de calor, além de promover o uso eficiente de plantas e equipamentos já existentes. As propriedades termofísicas de maior interesse são a densidade, a condutividade térmica, o calor específico, a difusividade térmica e a entalpia, pois são as mais comumente usadas no projeto de sistemas de resfriamento ou aquecimento de alimentos. Essas propriedades encontram-se intimamente ligadas e variam drasticamente nas regiões próximas à mudança de fase.

As propriedades termofísicas dos alimentos tem sido amplamente estudadas; modelos de predição e novos métodos de determinação são propostos, revisões são realizadas e um grande número de produtos tem suas propriedades determinadas. No entanto, existem muito poucos dados relativos a propriedades termofísicas de sucos e polpas de frutas tropicais.

O abacaxi é uma fruta tropical originária de regiões de clima quente e seco ou com chuvas irregulares. O Nordeste e Sudeste brasileiros, devido às suas características climáticas, são os maiores produtores de abacaxi, sendo o último também o maior mercado consumidor. Além disso, o Brasil é o quarto maior produtor mundial de abacaxi, segundo publicação da EMBRAPA (CUNHA et al., 1994).

No resto do mundo, cerca de dois terços da produção de abacaxi é destinada à industrialização, enquanto que no Brasil apenas 3% vai para as fábricas. Nos últimos anos, esse panorama vem se alterando no mercado interno, em decorrência do aumento na demanda por suco concentrado e produtos congelados de abacaxi. Esse fato tem obrigado às empresas a investirem na criação de novos processos ou na reformulação e otimização dos já existentes. Em quaisquer das situações, o conhecimento das propriedades termofísicas do produto é importante.

Diante da constatação da escassez de dados termofísicos de polpa de abacaxi e do potencial de industrialização e de consumo do produto, é que o presente trabalho foi proposto. A finalidade do mesmo foi determinar as principais propriedades termofísicas envolvidas no processamento térmico de polpa de abacaxi, em especial no congelamento. Duas concentrações de sólidos foram avaliadas, 15 e 25 °Brix, relativos a polpa de abacaxi *in natura* e com adição de 10 % de açúcar (polpa açucarada de abacaxi), representativas de matérias-primas mais comumente empregadas pelos fabricantes de sorvetes e iogurtes. Em adição, foi investigada a hipótese de que o comportamento das propriedades termofísicas da polpa de abacaxi pudessem ser previstas através de um sistema modelo constituído de solução de sacarose.

As propriedades termofísicas que foram determinadas são densidade, difusividade térmica, entalpia, calor específico, fração de água ligada, fração de água congelada e condutividade térmica. Os métodos de determinação utilizados foram selecionados após criteriosa revisão bibliográfica e os resultados obtidos foram confrontados com dados de propriedades termofísicas e equações de predição existentes na literatura internacional.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Importância das Propriedades Termofísicas

No passado, as análises de transferência de calor para aquecimento e resfriamento de alimentos utilizavam valores uniformes e constantes de propriedades termofísicas. Essas análises eram relativamente simples e não consideravam o comportamento detalhado das propriedades. Atualmente, os procedimentos analíticos, cada vez mais sofisticados, consideram a variação com o tempo, a temperatura e a posição das propriedades termofísicas. Por isso, o conhecimento dessas propriedades e de seu comportamento durante o processo, é fator limitante para a exatidão dos cálculos das taxas de transferência de calor.

Projetos de sistemas de congelamento e estocagem refrigerada e congelada, por exemplo, necessitam de propriedades termofísicas numa faixa apropriada de temperaturas. Os dados de entalpia como função da temperatura são freqüentemente utilizados para cálculo da carga térmica, outras propriedades, como condutividade térmica e densidade são também necessárias para o cálculo de taxas de congelamento. As curvas de entalpia-temperatura podem ser usadas para prever frações de água ligada e a temperatura de início de congelamento (PHAM, 1987; SUCCAR & HAYAKAWA, 1990; PHAM et al., 1994 e LINDSAY & LOVATT, 1994).

O conhecimento da temperatura de início de congelamento é necessário para a predição de propriedades termofísicas e tempo de congelamento de alimentos. Também é utilizado para determinar frações de água congelada (HELDMAN, 1974; SCHWARTZBERG, 1981; CHEN, 1985b; PHAM, 1987). Além disso, o conhecimento da temperatura de início de congelamento é útil para limitar a injúria ao frio de produtos frescos estocados a baixas temperaturas.

A difusividade térmica é uma propriedade importante para a simulação de processos térmicos, onde a transferência de calor ocorre em estado não-estacionário. Essa propriedade é requerida para predizer relações tempo-temperatura que podem causar mudanças de nutrientes, textura, etc.

2.2. Métodos de Determinação

Informações a respeito de propriedades de alimentos nem sempre são convenientemente disponíveis, pois valores freqüentemente discordam entre si. Essa aparente discrepância poderia ser devida não somente a erros experimentais, mas também aos métodos usados, nem sempre adequados ao alimento em estudo. Muitos autores falham no suprimento de informações, tais como temperatura em que foi realizado o experimento, composição da amostra (isto é, conteúdo de umidade, açúcares, etc.). Outros não indicam a direção na qual o calor é aplicado (paralela ou perpendicular às fibras, por exemplo, no caso de carnes). As propriedades termofísicas são dependentes de muitos fatores e, a menos que eles sejam apresentados, futuros pesquisadores não poderão usar esses valores com confiança.

2.2.1. Entalpia e Calor Específico

A entalpia é a energia em trânsito ou nível de energia do material. No caso de alimentos congelados, a entalpia é a combinação do calor sensível e do calor latente. O calor sensível está relacionado às mudanças de temperatura, enquanto que o calor latente está relacionado com a fração de água congelada no produto. Cada contribuição à entalpia total é função da temperatura e da fração de água congelada, naquele momento. A temperatura de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ tem sido tomada como referência para entalpia igual a zero (RIEDEL, 1951; SCHWARTZBERG, 1976; HELDMAN, 1982; KERR et al. 1993; PHAM et al., 1994). Alguns pesquisadores consideram outras temperaturas de referência; SCWARTZBERG (1981), KLEEBERG (1986) e HENSE (1990) utilizam a temperatura de início de congelamento.

O calor específico, c_p , pode ser definido como a derivada total da entalpia, (específica) H , em relação à temperatura absoluta, T , como mostra a equação 2.1. Ao contrário da condutividade térmica, o calor específico é independente da densidade.

$$c_p = \frac{dH}{dT} \quad (2.1)$$

De modo geral, o calor específico indica quanto calor é requerido para mudar a temperatura de unidade de massa de um material, ou seja, representa apenas o calor sensível. No congelamento de alimentos, a remoção do calor latente ocorre ao longo de uma faixa de temperatura, por isso o calor específico do produto congelado inclui uma porção de calor latente na entalpia. Assim, o calor específico dos produtos congelados é na realidade um calor específico aparente. Neste trabalho, usaremos apenas a expressão calor específico para designar tais situações.

O calor específico e a entalpia têm sido freqüentemente medidos através do método de mistura, do calorímetro adiabático ou do calorímetro diferencial de varredura. Às vezes, a medida é feita utilizando aparatos bem simples, como os usados por HWANG & HAYAKAWA (1979), KLEEGERG (1986) e HENSE (1990). Outros métodos menos comuns, como o da placa condutora (MOHSEIN, 1980), também são citados. Além desse método e dos calorimétricos, LIND (1991) cita outros: análise térmica e análise térmica diferencial e espectroscopia de ressonância nuclear magnética.

Método de Mistura

Neste método, a amostra é colocada num calorímetro, que contém uma massa conhecida de um fluido de calor específico também conhecido. O fluido geralmente utilizado é a água. O conjunto todo é agitado até que o equilíbrio térmico seja alcançado. O calor específico ou a entalpia são calculados através do balanço de energia, na temperatura de equilíbrio. Se a amostra for dissolvida na água, a entalpia de dissolução deverá ser incluída na equação de balanço de energia. Outra possibilidade é que a amostra reaja com a água e que haja produção de energia interna. Para evitar esse tipo de problemas, a amostra pode ser embalada em um cilindro de cobre ou filme plástico.

Como o isolamento entre o calorímetro e a vizinhança nem sempre é perfeito, podem haver perdas ou ganho de energia, através das paredes do sistema. Por esse motivo é aconselhável que se realize a calibração do instrumento, usando as mesmas condições da realização do ensaio. Essa calibração pode ser feita com água e gelo.

O método calorimétrico de mistura tem sido utilizado com sucesso por muitos pesquisadores. VAGENAS & MARINOS-KOURIS (1990) determinam o calor específico de passas de uva com um desvio padrão de 8% e 95% de confiança. LÓPEZ-RAMOS et al. (1993) e RAPUSAS & DRISCOLL (1995) obtêm respectivamente 8% e de 3% de erro em relação a valores de literatura, na obtenção da

mesma propriedade pelo método de mistura. As razões pelas quais o método se encontra amplamente difundido são a sua simplicidade de execução e a possibilidade de ser utilizado com quantidades de amostras relativamente grandes. Esse último aspecto é importante, uma vez que muitos alimentos possuem estrutura heterogênea.

Calorímetro Adiabático

Para minimizar a troca de calor com a vizinhança, este calorímetro possui uma jaqueta que pode ser aquecida por uma resistência elétrica, à medida que a temperatura no seu interior aumenta. Dessa forma, no calorímetro adiabático a temperatura da vizinhança é mantida igual à temperatura do sistema, devido ao controle de aquecimento ou resfriamento da jaqueta. Esse tipo de calorímetro é utilizado por LINDSAY & LOVATT (1994); PHAM et al. (1994).

Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC)

Neste método, a quantidade de energia necessária para mudar a temperatura da amostra é comparada com a energia necessária para mudar a temperatura de um material de referência, a uma mesma taxa de aquecimento. No calorímetro diferencial de varredura, a quantidade de amostra utilizada é muito pequena (miligramas). No entanto, a desvantagem de trabalhar com amostras nem sempre homogêneas é compensada pela rapidez com que se podem fazer replicatas.

Pela rapidez com que uma análise em DSC pode ser realizada, este tipo de método tem sido preferido por muitos pesquisadores, entre eles: RAMASWANY & TUNG (1981); LUNA & BRESSAN (1985); LOVRIC et al. (1987); DELGADO et al. (1990a, 1990b); WANG & BRENNAN (1993); SÁ et al. (1994).

2.2.2. Difusividade Térmica e Condutividade Térmica

A condutividade térmica de um material é a medida da sua capacidade para conduzir calor. Nos alimentos, a condutividade térmica depende principalmente da composição, mas também da presença de espaços vazios e de sua homogeneidade. A orientação das fibras musculares nas carnes e a fração de gelo nos produtos congelados afetam drasticamente o comportamento dessa propriedade.

Em casos em que a determinação experimental é difícil, opta-se pela determinação indireta através da relação existente entre a condutividade térmica e outras propriedades termofísicas: calor específico, densidade e difusividade térmica. Essa relação é mostrada na equação abaixo:

$$\alpha = \frac{k}{\rho \cdot c_p} \quad (2.2)$$

onde α é a difusividade térmica, k é a condutividade térmica, ρ é a densidade e c_p é o calor específico.

Quando um processo de transferência de calor ocorre de forma transiente, a difusividade térmica é uma propriedade de especial importância, porque é o parâmetro que permite estabelecer a rapidez com que o calor se difunde no alimento e conhecer o grau de dependência entre temperatura e tempo. A difusividade térmica é afetada pela temperatura, composição e homogeneidade dos alimentos.

Um grande número de métodos existe para determinação de condutividade térmica e/ou difusividade térmica. Esses métodos podem ser divididos em dois grupos: métodos estacionários e métodos transientes. Nos dois casos, a amostra é submetida a um fluxo de calor conhecido e a distribuição de

temperatura é descrita através da equação de Fourier, para fluxo de calor numa única direção:

$$\rho \cdot c_p(T) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k(T) \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (2.3)$$

Usando métodos estacionários, $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$ e a equação (2.3) é reduzida a:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(k(T) \frac{\partial T}{\partial x} \right) = 0 \quad (2.4)$$

Isso significa que os métodos estacionários só podem ser usados para medir condutividade térmica, enquanto os métodos transientes podem ser usados para ambas as propriedades: difusividade térmica e condutividade térmica.

Métodos Estacionários

Esses métodos são matematicamente simples. As condições experimentais são relativamente fáceis de controlar, no entanto, atenção deve ser dada no sentido de evitar perdas de calor para vizinhança. A desvantagem desses métodos é o longo tempo necessário para se atingir o estado estacionário. No caso de alimentos, com elevado conteúdo de umidade, pode haver deterioração ou perda de água, alterando as propriedades.

Um exemplo desses métodos faz uso de placas paralelas. Neste caso, uma placa quente (fonte de calor) é colocada entre duas placas do material que se deseja medir a condutividade térmica. Placas de resfriamento são colocadas nas superfícies opostas das placas de amostra. Todas as placas são isoladas lateralmente. O

valor da condutividade térmica pode ser calculado através da equação 2.5, onde q é o fluxo de calor, l é a espessura da amostra (placa), A é a área da amostra (placa) e ΔT é a diferença de temperatura entre a fonte quente e fonte fria.

$$k = \frac{q \cdot l}{2A\Delta T} \quad (2.5)$$

O método de placas paralelas foi concebido inicialmente para sólidos utilizando a geometria de placa plana, mas pode ser adaptado para outras geometrias ou até para amostras líquidas. PIETROBON et al. (1988) construíram um aparato, constituído por uma fonte quente e uma fria, duas placas de cobres em contato direto com as fontes, duas placas de vidro padrão e uma placa de vidro vazada, na qual a amostra líquida era colocada.

Métodos Transientes

Nos métodos transientes, a amostra é submetida a um fluxo de calor dependente do tempo e a temperatura é medida num ou mais pontos dentro da amostra ou na sua superfície. A fonte de calor pode ser colocada dentro ou fora da amostra. As equações são geralmente resolvidas analiticamente, quando requerem condições inicial e de contorno simples. Se essas condições são complexas, recorre-se a soluções numéricas.

O método da Sonda de Condutividade Térmica pode ser utilizado tanto para sólidos quanto para líquidos. No entanto, no segundo caso, sua exatidão é limitada, devido às diferenças de densidade que podem desenvolver-se ao redor da sonda, causando correntes de convecção (VAN DER HELD & VAN DRUNEN, 1949, citado por MOHSENIN, 1980). A sonda de condutividade térmica é geralmente construída na forma de um tubo fino, semelhante a uma agulha. No seu interior, são colocados uma fonte de calor e termopares. Sondass desse tipo foram usadas por

SWEAT (1974), RAO et al. (1975), SASTRY & DATTA (1984), BAKSHI et al. (1985), RAMASWANY & TUNG (1981), RAPUSAS & DRISCOLL (1995).

DICKERSON (1965) construiu um aparato que utiliza condições de transferência de calor em regime transiente, requerendo apenas dados de tempo-temperatura. O aparato consiste de um banho de água agitado, no qual um cilindro (de alta condutividade térmica) contendo amostra, está imerso. Termopares são instalados na superfície externa e no centro do cilindro, que tem as extremidades isoladas. Durante o decorrer do ensaio, são colhidos dados de tempo-temperatura até que se atinja uma taxa constante de aumento de temperatura nos dois termopares.

Sob condições de taxa constante de aumento de temperatura, N , para gradiente de temperatura somente na direção radial, a equação de Fourier assume a forma:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = N = \alpha \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (2.6)$$

Como o gradiente $\frac{\partial T}{\partial r}$ não é dependente do tempo, a equação (2.6) pode ser escrita como:

$$\frac{dT^2}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dT}{dr} = \frac{N}{\alpha} \quad (2.7)$$

A solução para a equação (2.7) é:

$$T = \frac{N \cdot r^2}{4\alpha} + A_1 \cdot \ln(r) + A_2 \quad (2.8)$$

As condições de contorno usadas, para um cilindro de raio R , cuja temperatura da superfície é T_R , são:

$$\begin{aligned} T &= T_R & (t > 0, r = R) \\ \frac{dT}{dr} &= 0 & (t > 0, r = 0) \end{aligned} \quad (2.9)$$

Substituindo as condições de contorno e fazendo $r = 0$, obtém-se a equação 2.10, onde T_{cc} e T_R são as temperaturas em Celsius do centro ($r=0$) e da superfície do cilindro, respectivamente.

$$\alpha = \frac{N.R^2}{4(T_R - T_{cc})} \quad (2.10)$$

Admite-se neste método que haja condições de taxa constante de aumento de temperatura da amostra. Essa é uma aproximação razoável para o cálculo, pois a temperatura da superfície (T_R) do aparato cresce realmente a uma taxa constante desde o início do experimento e a temperatura do centro também está a uma taxa constante, quando os valores de $(T_R - T_{cc})$ são colhidos.

As vantagens do método de DICKERSON (1965) estão relacionadas ao tempo relativamente curto, necessário para a realização do experimento, quando comparado com métodos estacionários e também ao fato de não ser necessário conhecer o fluxo de calor. Utilizaram esse método: DICKERSON & READ (1975), LUNA & BRESSAN (1985), VAGENAS & MARINOS-KOURIS (1990), MAGEE & BRANSBURG (1995), entre outros.

2.2.3. Ponto de Início de Congelamento e Fração de Água Congelada

A água presente nos alimentos atua como solvente de vários compostos orgânicos e inorgânicos. Quando a temperatura do alimento é gradativamente diminuída, começa a haver a formação de cristais de gelo. Esses cristais se separam da solução e provocam a concentração cada vez maior do soluto na solução remanescente, fazendo com que haja uma depressão ainda maior no ponto de congelamento. A temperatura em que esse fenômeno começa a acontecer é ligeiramente inferior ao ponto de congelamento da água pura e é definida como a temperatura de início de congelamento.

Segundo SILVA (1985 citado por HENSE 1990), os métodos mais usados para a determinação da temperatura de início de congelamento são baseados em dados experimentais de tempo-temperatura, entalpia-temperatura ou de osmometria crioscópica. Dentre esses métodos, o mais comumente usado é o registro gráfico dos dados experimentais da temperatura em função do tempo durante o congelamento, como utilizado por KLEEGERG (1986), CHEN (1988), CHEN et al. (1990), TELIS (1996).

O uso de um calorímetro diferencial de varredura (DSC) é sugerido por DELGADO et al. (1990a, 1990b) para a determinação da temperatura de início de congelamento de morangos. A temperatura de início de congelamento é obtida, a partir das medidas do DSC, através de um método alternativo derivado da equação do calor específico aparente para alimentos congelados, proposta por SCHWARTZBERG (1981).

Durante o congelamento, a diminuição da temperatura provoca o aumento da fração de água congelada do alimento. Essa fração é tanto maior quanto menor for a temperatura a que o alimento está submetido. O acréscimo na fração de água congelada com a diminuição da temperatura continua até que se alcance a fração de água ligada. Esta última fração representa a água contida no alimento que está intimamente ligada a compostos do mesmo e que não pode ser separada da solução; em outras palavras, não pode ser congelada a nenhuma temperatura (PHAM, 1987).

Ao contrário da fração de água congelada, a fração de água ligada independe da temperatura.

A fração de água congelada tem sido determinada por calorimetria diferencial de varredura (ROSS, 1978; PONGSAWATMANIT & MIYAWAKI, 1993) e ressonância nuclear magnética (TOLEDO et al., 1968), dentre outros. Na ausência desses equipamentos, equações de predição são freqüentemente utilizadas.

2.3. Predição de Propriedades Termofísicas

Os dados obtidos a partir da determinação experimental de propriedades termofísicas de alimentos são, muitas vezes, de uso limitado. As propriedades de um mesmo alimento podem variar muito com o conteúdo de água e a temperatura, e as condições experimentais algumas vezes não são referidas nas publicações. Além disso, o aperfeiçoamento na habilidade para medir mais precisamente os constituintes dos alimentos, tem aumentado a necessidade de avaliar seus efeito sobre as propriedades termofísicas, pois elas podem ser determinadas conhecendo-se somente a composição, temperatura e densidade e/ou porosidade do produto. Nestes casos, as expressões matemáticas para predição de propriedades têm sido muito úteis.

Existe na literatura uma grande quantidade de modelos para a predição de propriedades termofísicas, mas muitos são limitados. Alguns modelos matemáticos consideram os alimentos e seus constituintes de maneira simplificada, enquanto a maioria dos produtos são misturas complexas de muitos compostos químicos que interagem entre si. Mesmo assim, modelos baseados num único componente podem dar resultados de precisão razoável, em certos casos.

As expressões matemáticas para predição de propriedades são modelos, muitas vezes, não muito precisos, mas abrangentes e rápidos. Dessa forma, esses

métodos são de grande utilidade quando se deseja estimar propriedades termofísicas, na ausência de dados experimentais.

2.3.1. Calor Específico

O calor específico tem sido comumente calculado através de equações do tipo:

$$c_p = C_1 + C_2 \cdot X_{wo} \tag{2.11}$$

onde X_{wo} é a fração mássica de água inicial (umidade) e C_1 e C_2 são constantes que dependem do produto. Modelos que utilizam essa equação são apresentados na Tabela 2.1. Pode-se perceber que os modelos da Tabela 2.1 tendem a convergir a 100% de água. Maiores desvios surgem quando o conteúdo de água é baixo, ou seja, quando os outros constituintes do produto começam a exercer maior influência sobre suas propriedades.

Tabela 2.1 - Modelos simples para calor específico de alimentos para temperaturas acima (c_{Pu}) e abaixo (c_{Pf}) da temperatura de início de congelamento

Modelo (kJ/kg °C)	Produto	Referência
$c_{Pu} = 0,837 + 3,349 X_{wo}$	geral	SIEBEL (1892 citado por KASAHARA, 1986)
$c_{Pu} = 1,80 + 2,39 X_{wo}$	sucos de frutas e vegetais	RIEDEL (1951)
$c_{Pu} = 1,465 + 2,721 X_{wo}$	geral	LAMB(1976)
$c_{Pu} = 1,400 + 2,782 X_{wo}$	passas de uva	VAGENAS & MARINOS-KOURIS (1990)
$c_{Pu} = 1,84 + 2,34 X_{wo}$	cebola($X_{wo}<0,692$)	RAPUSAS & DRISCOLL (1995)
$c_{Pf} = 0,837 + 1,256 X_{wo}$	geral	SIEBEL (1892 citado por KASAHARA, 1986)

Alguns modelos incluem a contribuição de outros componentes, além da água, no cálculo do calor específico do alimento. Essas equações tendem a ser mais precisas que as anteriores. Mesmo assim, ainda pode haver erros decorrentes da negligência da contribuição das interações entre os diversos componentes, no calor específico. Apesar dessas limitações, esses modelos são adequados para o uso na maioria dos processos de engenharia. CHARM (1971) apresenta um modelo desse tipo, que pode ser observado na equação 2.12, onde X_C , X_P , X_F , X_A , e X_{w0} são as frações mássicas de carboidratos, de proteínas, de gordura, cinzas e água (inicial), respectivamente.

$$c_{pu} = 1,424.X_C + 1,549.X_P + 1,675.X_F + 0,837.X_A + 4,187.X_{w0} \quad (2.12)$$

Outros incluem a temperatura no cálculo do calor específico, como por exemplo, o modelo de CHOI & OKOS (1983), para sucos de tomate. A influência da temperatura torna-se ainda mais importante, quando se trabalha com alimentos congelados. Nesses produtos, a fração de água congelada muda continuamente com a diminuição da temperatura, e como as propriedades termofísicas estão intimamente ligadas ao estado da água, é evidente que elas também variam. SCHWARTZBERG (1976), parte da equação de depressão do ponto de congelamento:

$$\frac{d(\ln a_w)}{dT} = \frac{M_w \cdot \lambda_T}{R \cdot T^2} \quad (2.13)$$

onde a_w é a atividade de água, M_w é o peso molecular da água, λ_T é o calor latente de congelamento à temperatura T , e R é a constante universal dos gases. O autor considera a atividade de água igual a fração molar de água, para alimentos com alto teor de umidade e chega à equação de predição de calor específico, abaixo do ponto de congelamento, equação 2.14, onde Δc_p é a diferença entre os calores específicos

da água e do gelo, X_b é a fração mássica de água ligada, X_s é a fração mássica de sólidos solúveis, M_s é o peso molecular dos sólidos solúveis, E é a razão entre M_s e M_w e T_{w0} é a temperatura absoluta do ponto de fusão da água.

$$c_{pf} = c_{pu} + (X_b - X_{w0})\Delta c_p + E \cdot X_s \left[\frac{R \cdot T_{w0}^2}{M_w \cdot T^2} - 0,8 \cdot \Delta c_p \right] \quad (2.14)$$

2.3.2. Entalpia, Água Ligada e Ponto de Início de Congelamento

Estudos teóricos sobre a relação entalpia-temperatura têm sido conduzidos por vários pesquisadores, entre eles: HELDMAN (1974), SCHWARTZBERG (1976, 1977, 1981), CHEN (1985a), PHAM (1987), PHAM et al. (1994), LINDSAY & LOVATT (1994). A maioria dos estudos recentes têm seguido SCHWARTZBERG (1976, 1977, 1981), que desenvolve expressões para predição de calor específico e entalpia baseadas em relações termodinâmicas, com correções para a água ligada.

A equação de depressão de ponto de congelamento, equação 2.13, tem provido as bases termodinâmicas para muitos estudos sobre processos de congelamento (HELDMAN, 1974, 1982; SCHWARTZBERG, 1976, 1977, 1981; CHEN, 1985a, 1985b; PHAM, 1987). Alguns poucos estudos são baseados em equações empíricas de depressão do ponto de congelamento, como é o caso de CHEN (1984), que parte de uma equação de depressão do ponto de congelamento apresentada por RIEDEL (1951). SUCCAR & HAYAKAWA (1983) partem de equações empíricas com quatro parâmetros de ajuste para predição da entalpia e do calor específico, semelhante às equações de SCHWARTZBERG (1976, 1977, 1981). Com o auxílio dessas equações, (SUCCAR & HAYAKAWA, 1990) determinam a temperatura de início de congelamento.

HELDMAN (1974) desenvolve uma aproximação que permite predizer a fração de água congelada como função da temperatura, usando a equação de depressão do ponto de

congelamento. Em alguns casos, os dados preditos conseguem uma boa aproximação aos dados experimentais de literatura. No entanto, para a maioria dos produtos, há diferenças entre esses valores. O próprio autor menciona a necessidade do conhecimento da fração de água ligada, para realizar uma predição mais precisa. Em trabalho posterior, HELDMAN (1982) discute e analisa modelos de predição de propriedades termofísicas de alimentos congelados, que se baseiam na fração de água congelada.

Alguns autores, entre eles CHEN (1985a, 1985b, 1988), CHEN et al. (1990), PHAM (1987), SUCCAR & HAYAKAWA (1983, 1990) procuram introduzir correções para a fração de água ligada nos modelos propostos, de forma que haja uma maior precisão na predição das propriedades.

SCHWARTZBERG (1981) desenvolve uma equação para o cálculo da fração de água livre não congelada (conteúdo de água congelável residual) em função da temperatura, a partir da equação (2.13) de depressão do ponto de congelamento:

$$\frac{(X_w - X_b)}{(X_{w0} - X_b)} = \frac{(T_{w0} - T_{ic})}{(T_{w0} - T)} \quad (2.15)$$

onde X_w é a fração mássica de água não congelada e T_{ic} é a temperatura de início de congelamento.

A quantidade de água ligada pode ser calculada a partir de dados de entalpia, podendo ser correlacionada a sólidos totais e conteúdo de proteína. PHAM (1987) partindo da forma integrada da equação de predição de calor específico de SCHWARTZBERG (1976) rearranja os termos de forma a obter a equação para a entalpia H :

$$H = A + c_{pf} \cdot T + \frac{B}{T} \quad (2.16)$$

Na Equação (2.16), $c_{pf} \cdot T$ é o componente de calor sensível, B/T o componente de calor latente e A uma constante de integração dependente da temperatura de referência utilizada. O valor de B é apresentado a seguir:

$$B = - \frac{E \cdot X_s \cdot R \cdot T_{w0}^2}{M_w} \quad (2.17)$$

Os parâmetros A , c_{pf} e B podem ser obtidos por regressão das curvas de entalpia, enquanto o valor de $E \cdot X_s$, através da aplicação da equação (2.17) na temperatura de início de congelamento do alimento, T_{ic} , (SCHWARTZBERG, 1977):

$$E \cdot X_s \cong - \frac{M_w \cdot (X_{w0} - X_b) \cdot \lambda_{w0} \cdot T_{ic}}{R \cdot T_{w0}^2} \quad (2.18)$$

Substituindo a equação (2.18) na equação (2.17), obtemos uma expressão para calcular a fração de água ligada, X_b onde λ_{w0} é o calor latente de congelamento da água pura, a 0 °C:

$$B = (X_{w0} - X_b) \cdot \lambda_{w0} \cdot T_{ic} \quad (2.19)$$

Para temperaturas acima do ponto inicial de congelamento, a entalpia pode ser aproximada por uma relação linear da temperatura (equação 2.20), onde H_0 é a entalpia a 0 °C.

$$H = H_0 + c_{pu} \cdot T \quad (2.20)$$

PHAM (1987) mostra que se a curva de entalpia for conhecida é possível determinar as frações de água ligada e água livre, através da equação (2.18) ou (2.19). Em adição, o valor de T_{ic} pode ser obtido pela intersecção das curvas descritas pelas equações (2.16) e (2.20), que predizem a entalpia para temperaturas abaixo e acima do ponto inicial de congelamento, respectivamente. Na temperatura de início de congelamento as duas equações devem ser satisfeitas:

$$H_o + c_{pu} \cdot T = A + c_{pf} \cdot T + \frac{B}{T} \tag{2.21}$$

A predição do ponto de início de congelamento também pode ser feita através de equações empíricas, que são obtidas, geralmente, por regressão de dados de literatura. Existem ainda equações teóricas derivadas da equação de depressão de congelamento. Alguns modelos são apresentados na Tabela 2.2

Tabela 2.2 - Modelos de predição da temperatura de início de congelamento

Equação	Produto	Referência
Modelos Empíricos		
$T_{ic} = 14,46 - 49,19 X_{wo} + 37,07 X_{wo}^2$	frutas e vegetais	CHANG & TAO (1981)
$T_{ic} = - 152,63 + 327,35 X_{wo} - 176,49 X_{wo}^2$	sucos	CHANG & TAO (1981)
$T_{ic} = - 6,001 X_s + 0,409 X_s^2 - 33,292 X_s^3$	soluções de sacarose	CHEN & NAGY (1987)
Modelo Teórico		
$T_{ic} = \frac{1860}{M_w} \cdot \ln \left[\frac{1 - X_s}{1 - X_s + E \cdot X_s (0,945 + 0,419 \cdot X_s)} \right]$	soluções de sacarose	CHEN & NAGY (1987)

2.3.3. Condutividade Térmica

A maioria dos modelos de predição da condutividade térmica dos alimentos é baseada nos componentes do mesmo, suas condutividades térmicas e/ou suas densidades. No caso de alimentos ricos em água, um modelo baseado somente no conteúdo de umidade é comumente utilizado, como é caso do proposto por SWEAT (1974) para frutas e vegetais, equação (2.21) e o modelo de KOLOROV & GROMOV (1973 citado por SWEAT, 1986), equação (2.22).

$$k = 0,148 + 0,493 \cdot X_{wo} \quad (2.21)$$

$$k = 0,140 + 0,42 \cdot X_{wo} \quad (2.22)$$

A condutividade térmica de líquidos é relativamente independente da pressão, mas é altamente dependente da temperatura. Ao contrário de outros líquidos, a condutividade térmica da água aumenta com o aumento da temperatura. Esses valores a diferentes temperaturas são bem conhecidos, não só pela importância da água como fluido para a engenharia, mas também por ser o constituinte principal da maioria dos alimentos. Para sólidos, a influência da temperatura não é tão marcante, como no caso dos gases ou líquidos, a não ser nas regiões próximas a mudança de fase.

Para cobrir amplamente a variação da condutividade térmica, o modelo de predição deveria levar em conta a influência da temperatura. Segundo SWEAT (1986), para uma melhor precisão, a equação deveria incluir um termo de primeira e outro de segunda ordem com a temperatura, porque a condutividade térmica varia com o quadrado da temperatura, acima do ponto de congelamento. CHOI & OKOS (1983) desenvolvem um modelo para a predição da condutividade térmica, k , de sucos de

tomate, para temperaturas entre 20 e 150 °C, com 20 a 95,2% de umidade, considerando a influência da temperatura, que é mostrado a seguir:

$$k = k_w \cdot X_w + k_s \cdot X_s \quad (2.23)$$

onde:

$$k_w = 5,7469 \cdot 10^{-1} + 1,7233 \cdot 10^{-3} T - 6,722 \cdot 10^{-6} T^2$$

$$k_s = 5,9975 \cdot 10^{-2} + 1,5933 \cdot 10^{-3} T + 1,6389 \cdot 10^{-6} T^2$$

k_w e k_s são as condutividades térmicas da água e do soluto, respectivamente.

A condutividade térmica também pode ser definida a partir da lei de Fourier para transferência de calor unidirecional:

$$q = -k \cdot A \cdot \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad (2.24)$$

Pode-se fazer uma analogia entre a lei de Fourier e a lei de Ohm da eletricidade, onde o fluxo de calor, q , corresponde à corrente elétrica e a resistência térmica, $1/k$, é análoga à resistência elétrica. Por extensão, as resistências térmicas podem ser conectadas em paralelo ou em série, nestes casos considera-se os constituintes do alimento dispostos em camadas. Além desses dois casos, pode-se considerar um componente disperso em outro componente contínuo. Esses modelos são esquematizados na Figura 2.1.

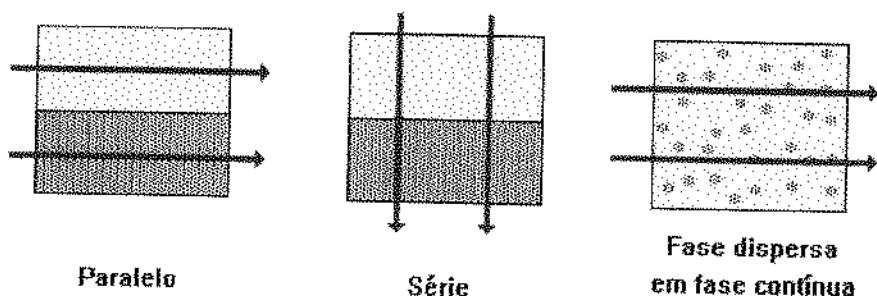


Figura 2.1. Modelos da resistência térmica nos alimentos

Considerando as resistências térmicas em paralelo, VIRENDRA et al. (1989) propõem um modelo (equação 2.25) para predição da condutividade térmica de sucos de frutas:

$$k = k_s + \left[\left(\frac{\rho_p}{\rho_w} \right) \cdot k_w - \left(\frac{\rho_p}{\rho_w} \right) \cdot k_s \right] \cdot X_w \quad (2.25)$$

onde ρ_p é a densidade térmica do produto e ρ_w é a densidade térmica da água.

Para a verificação da equação, os autores utilizam dados experimentais de condutividade térmica de sucos de frutas apresentados por RHA (1975), obtendo erros da ordem ou menores que 10%. Para a determinação da condutividade térmica abaixo da temperatura de início de congelamento, um termo referente à fração de gelo é adicionado a equação 2.25. Modelos matemáticos semelhantes são apresentados por HELDMAN & GORBY (1975), RHA (1975), SUCCAR (1985).

Também, com base no sistema de resistências térmicas em paralelo, SCHWARTZBERG (1977, 1981) desenvolve uma expressão alternativa para a predição da condutividade térmica de sistemas alimentícios congelados, k_f . Para isso, considera que a variação da condutividade térmica abaixo da temperatura de início de

congelamento, pode ser obtida através do conhecimento da condutividade térmica do alimento não-congelado, k_u , e da condutividade térmica do alimento completamente congelado, k_{fT} . O autor assume que k_f pode ser determinada através de interpolação linear entre os valores de k_u e k_{fT} , com base na fração de água congelável que está congelada a dada temperatura. A variação de k_{fT} com a temperatura é considerada desprezível. A expressão obtida pelo autor para o cálculo da k_f é apresentada a seguir:

$$k_f = k'_f - B_k \cdot (T_{ic} - T) + (k_u - k'_f) \cdot \left(\frac{T_{wo} - T_{ic}}{T_{wo} - T} \right) \quad (2.26)$$

onde k'_f e B_k são obtidos pelo autor através da regressão linear de valores de k_f . B_k é a inclinação negativa de k_f com respeito à temperatura e k'_f é o valor de k_f extrapolado à T_{ic} .

SUCCAR & HAYAKAWA (1983) apontam uma modificação para o cálculo de k'_f e B_k da equação (2.26), propondo que as duas constantes sejam determinadas simultaneamente através de uma estimativa não-linear dos parâmetros. Os autores justificam que tal procedimento resulta em maior precisão do modelo. Desse modo, para diferenciar da equação de SCHWARTZBERG (1977, 1981), a equação (2.26) é reescrita:

$$k_f = k_r - S_k \cdot (T_{ic} - T) + (k_u - k_r) \cdot \left(\frac{T_{wo} - T_{ic}}{T_{wo} - T} \right) \quad (2.27)$$

onde k_r e S_k são parâmetros de ajuste que não têm o mesmo significado físico das respectivas constantes definidas por SCHWARTZBERG (1977, 1981), os autores não apresentam o significado físico das mesmas. A Tabela 2.3 mostra os parâmetros k_r e S_k , além de T_{ic} e k_u para algumas frutas e vegetais.

Tabela 2.3. Parâmetros empíricos para predição da condutividade térmica de algumas frutas e vegetais

Produto	X_w	T_{ic} (°C)	k_u (W/m °C)	k_r (W/m °C)	S_k (W/m °C ²)
aspargo	0,93	- 0,7	0,530	1,299	0,01671
morango	0,89	- 0,9	0,540	1,950	0,01460
cenoura	0,88	- 1,1	0,500	1,284	0,02214
cereja	0,87	- 1,4	0,530	1,718	0,01939
ervilha	0,76	- 1,8	0,470	1,983	0,01172
ameixa	0,76	- 2,3	0,410	2,316	0,00147

Fonte: SUCCAR & HAYAKAWA (1983)

2.3.4. Difusividade Térmica

A difusividade térmica, como as demais propriedades térmicas, é fortemente dependente do conteúdo de água como mostra RIEDEL (1969 citado por CHOI & OKOS, 1986), através da equação 2.28, onde α_w é a difusividade da água. Segundo o autor, a expressão apresenta cerca de 5% de erro e é válida para produtos alimentícios com mais de 40% de umidade.

$$\alpha = 0,088.10^{-6} + (\alpha_w - 0,088.10^{-6}).X_{w0} \tag{2.28}$$

Através da regressão multilinear de 256 valores publicados de difusividade térmica de vários alimentos, MARTENS (1980 citado por SINGH, 1982) conclui que os fatores que mais afetam a difusividade térmica são a temperatura e o

conteúdo de água. A equação de regressão obtida pelo autor apresenta um desvio padrão de $0,014 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, esta é apresentada a seguir:

$$\alpha = (0,057363 \cdot X_{w0} + 0,000288(T + 273)) \cdot 10^{-6} \quad (2.29)$$

CHOI & OKOS (1983) apresentam uma expressão (equação 2.30) para calcular a difusividade térmica de sucos de tomate para uma faixa de temperaturas de 20 a 150 °C e conteúdo de umidade entre 20 e 95,2%. Essa expressão considera as difusividades térmicas da água, α_w , e do soluto, α_s , variando com a temperatura. Os desvios padrão das estimativas de α_w e α_s foram respectivamente $0,0004 \cdot 10^{-6}$ e $0,0032 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$.

$$\alpha = \alpha_w \cdot X_{w0} + \alpha_s \cdot X_s \quad (2.30)$$

onde:

$$\alpha_w = (1,3628 \cdot 10^{-1} + 4,8754 \cdot 10^{-4} T - 1,6316 \cdot 10^{-6} T^2) \cdot 10^{-6}$$

$$\alpha_s = (5,9975 \cdot 10^{-2} + 1,5933 \cdot 10^{-3} T + 1,6389 \cdot 10^{-6} T^2) \cdot 10^{-6}$$

2.3.5. Densidade

Quando o alimento é tratado como uma mistura ideal, isto é, há conservação de massa e volume, a densidade pode ser expressa como na equação 2.31, onde ρ_s e ρ_w são respectivamente as densidades dos sólidos e da água.

$$\frac{1}{\rho} = \frac{X_s}{\rho_s} + \frac{X_{w0}}{\rho_w} \quad (2.31)$$

No entanto, muitas vezes a determinação da densidade dos sólidos é mais difícil que a determinação da propriedade do próprio produto, por isso esse tipo de equação nem sempre oferece vantagens.

Segundo relatado por RIEDEL (1949 citado por CHOI & OKOS, 1986), as curvas de densidade versus índice de refração para soluções de açúcar podem ser usadas para calcular a densidade de sucos, a partir de medidas do índice de refração (n_R) dos mesmos. O autor sugere a equação 2.32 para predizer a densidade de sucos de frutas, que apresenta um erro de cerca de 2%.

$$\rho = \left[\frac{(n_R^2 - 1)}{(n_R^2 + 2)} \right] \left(\frac{62,4}{0,206} \right) (16,0135) \quad (2.32)$$

SUCCAR & HAYAKAWA (1983) apresentam uma equação empírica (equação 2.33) para a determinação da densidade, abaixo do ponto de congelamento. As constantes ρ_r e S_d são parâmetros obtidos por estimação não-linear, a partir de dados obtidos através da fórmula de densidade de HSIEH (1977 citada por SUCCAR & HAYAKAWA, 1983) e diagramas de Mollier publicados por RIEDEL (1951) e RIEDEL (1956, 1957 e 1960 citados por SUCCAR E HAYAKAWA, 1983).

$$\rho = \rho_r + S_d \cdot (T_{ic} - T) + (\rho_u - \rho_r) \cdot \frac{(T_{wo} - T_{ic})}{(T_{wo} - T)} \quad (2.33)$$

As constantes empíricas ρ_r e S_d , além de T_{ic} , X_{wo} e da densidade acima do ponto de congelamento, ρ_w , para soluções de sacarose, sucos de frutas e de vegetais são apresentados na Tabela 2.4.

Tabela 2.4. Parâmetros empíricos para predição da densidade através da equação 2.33

Produto	X _{wo}	T _{ic} (°C)	ρ _v (kg/m ³)	ρ _r (kg/m ³)	S _d (kg/m ³ °C)
Sucos de fruta e de vegetais	0,96	-0,39	880	817	0,1348
	0,87	-1,38	943	943	0,1079
	0,75	-3,19	1100	1030	- 0,1079
	0,71	-6,98	1227	1145	0,2248
Soluções de sacarose	0,96	-0,21	1000	921	0,0566
	0,61	-4,36	1009	957	0,2735

Fonte: SUCCAR & HAYAKAWA (1983)

Utilizando sucos e polpas de frutas a várias temperaturas e várias concentrações de sólidos, ALVARADO & ROMERO (1989) sugerem algumas relações para o cálculo da densidade. A expressão mais simples baseia-se apenas no teor de sólidos. O coeficiente de correlação encontrado é de 0,995 e a relação aplica-se a polpas/sucos de frutas entre 5 e 30 °Brix. Na equação 2.34, °B é o valor o °Brix.

$$\rho = 996 + 4,17 \text{ } ^\circ\text{B} \tag{2.34}$$

Expressões mais complexas que consideram a temperatura, são válidas para a faixa entre 0 e 80 °C. A equação 2.35 é aplicável a todas às frutas utilizadas no estudo e tem coeficiente de correlação de 0,982. A equação 2.36 tem coeficiente de correlação de 0,993 e foi obtida a partir de determinações com sucos de abacaxi a 13,9 °Brix.

$$\rho = (1002 + 4,61 \text{ } ^\circ\text{B}) - 0,460T + 7,001.10^{-3}T^2 - 9,175.10^{-5}T^3 \tag{2.35}$$

$$\rho = 1059 - 0,343T + 1,509.10^{-3}T^2 - 4,143.10^{-5}T^3 \tag{2.36}$$

Modelos para predizer densidades de soluções de açúcar, sal e leite desnatado são apresentados por KUBOTA, et al. (1980 citado por CHOI & OKOS, 1986). Na faixa de temperaturas de 10 a 50 °C, para concentrações de açúcar de 0 a 30 %, o modelo tem a forma:

$$\rho = 1098 + 426.X_s - 0,348(T + 273)) \quad (2.37)$$

2.4. Sistemas Modelo

Os sistemas modelo são extremamente úteis quando se deseja estudar processos ou propriedades físicas, ou ainda, verificar sua exatidão a modelos matemáticos de predição (ALBIN et al., 1979; BAKSHI et al., 1985; LARKIN & STEFFE, 1987; HEGEDUSIC et al. 1993; LIN, 1994; MIYAWAKI & PONGSAWATMANIT, 1994). A composição do sistema modelo deve ser semelhante a do sistema alimentício real, tanto na quantidade quanto na natureza de seus constituintes.

Os resultados obtidos por HEGEDUSIC et al. (1993) mostram que as temperaturas de transição de fase, e conseqüentemente as demais propriedades termofísicas, dependem não só do conteúdo de sólidos, mas também da natureza dos mesmos, especialmente do tipo de açúcar. O autor trabalhou com purê de maçã com adição de sacarose, glicose, frutose, amido, alginato de sódio e ácido cítrico, esses últimos ingredientes representavam cerca de 45 % da formulação.

Em adição, BAKSHI et al. (1985) mostra que a proporção entre goma guar e goma locusta adicionadas a 0,15 %, influencia no valor da condutividade térmica de sorvetes, enquanto que a proporção entre uma mistura de açúcares

(sacarose, açúcar de milho e açúcar de milho rico em frutose) a 17 % não produz efeito significativo sobre a mesma propriedade.

Segundo BLEINROTH (1987), o abacaxi apresenta um conteúdo elevado de água, em torno de 85% e os açúcares representam cerca de 90% da matéria seca, sendo constituídos por 67% em sacarose e 33% em açúcares redutores. Um sistema modelo para polpa de abacaxi deveria ter a mesma concentração de sólidos, isto é, de açúcares. Portanto, uma solução aquosa de sacarose é uma opção adequada, sendo utilizada neste trabalho.

3. MATERIAL E MÉTODOS

A etapa experimental foi desenvolvida no Laboratório de Engenharia de Processos do Departamento de Engenharia de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, durante o período de maio a dezembro de 1995.

Essa etapa consistiu basicamente das seguintes fases:

- 1) caracterização química preliminar da polpa de abacaxi;
- 2) caracterização química do sistema modelo (solução de sacarose);
- 3) obtenção e caracterização química da polpa de abacaxi;
- 4) determinação das propriedades termofísicas do sistema modelo e da polpa de abacaxi.

3.1. Material

Na etapa experimental foram utilizados dois sistemas básicos para a caracterização química e a determinação das propriedades termofísicas. O sistema real foi constituído por polpa de abacaxi e o sistema modelo, por solução aquosa de sacarose. A caracterização preliminar da polpa de abacaxi serviu para confirmar a composição que se tinha de literatura e poder sugerir um sistema modelo apropriado. A polpa de abacaxi utilizada na primeira fase foi obtida em escala de bancada.

Os dois sistemas tiveram suas propriedades determinadas a duas concentrações diferentes: 15 e 25° Brix. Esses valores representam a polpa de abacaxi congelada sem e com adição de açúcar, respectivamente. O valor de °Brix da polpa foi ajustado com o auxílio de um xarope de sacarose a 65 °Brix.

O abacaxi utilizado foi da variedade *Smooth Cayenne*, adquirido no CEASA-Campinas. A polpa de abacaxi foi obtida nas dependências da Faculdade de Engenharia de Alimentos desta universidade, utilizando a planta piloto do Departamento de Tecnologia de Alimentos. O diagrama de fluxo é apresentado na Figura 3.1.

Inicialmente, as frutas sem a coroa foram submetidas à lavagem por imersão em água clorada. A casca foi removida manualmente. A seguir, o abacaxi foi cortado em cubos de aproximadamente 0,02 m de aresta e colocado em um moinho de facas da marca *Ratyz*. Essa operação foi realizada com o objetivo de reduzir o tamanho da fruta antes da entrada no despulpador. No despulpador de facas (marca *Sterling*), o abacaxi foi desintegrado e parte das fibras foi separada da polpa, através de peneira de 0,5 mm, existente na saída do equipamento.

A etapa final de processamento consistiu da pasteurização, visando inativar as enzimas existentes no abacaxi e assim assegurar um tempo maior de conservação da polpa. A primeira parte da pasteurização, o aquecimento, foi realizado num trocador casco-e-tubo, com água quente a 80 °C circulando em contracorrente. Para o equipamento usado, o tempo de retenção necessário foi de 3 minutos a 70 °C. O resfriamento da polpa, armazenada em recipientes fechados, foi feito por imersão em tanque com água constantemente renovada, a temperatura de 20 °C.

A percentagem de sólidos solúveis (°Brix) foi medida com auxílio de um refratômetro. A polpa foi dividida em duas frações, uma foi ajustada a 15 °Brix e a outra a 25 °Brix, com o uso de uma solução de sacarose a 65 °Brix. As duas frações de polpa foram conservadas sob refrigeração até sua utilização para determinação das propriedades termofísicas. Uma parte foi destinada à caracterização química.



Figura 3.1 - Diagrama de fluxo do processamento da polpa de abacaxi

3.2. Caracterização Química da Polpa de Abacaxi

A caracterização da polpa foi feita através de determinações de umidade, sólidos totais, sólidos solúveis, açúcares e fibras. As soluções de sacarose também foram submetidas a essas análises, com exceção da quantificação de fibras. Para essas determinações utilizou-se material de uso comum de um laboratório de análise química.

A determinação de umidade e sólidos totais foi feita através de secagem em estufa à vácuo (635 mmHg de vácuo), com injeção de ar seco a 60 °C, até peso constante. A percentagem de sólidos solúveis (°Brix) foi determinada com o auxílio de um refratômetro. O método titulométrico de oxi-redução de íons cúpricos (A.O.A.C., 1970, 31.030) foi utilizado para a determinação de açúcares totais e redutores, enquanto que um método enzimático (ASP et al., 1983) foi utilizado para a determinação de fibras.

3.3. Densidade

A densidade foi medida em triplicata, a 25 °C, utilizando-se picnomêtros de 25 ml de capacidade. Os picnômetros eram lavados com acetona, secos e tarados. A seguir, os mesmos eram cheios com a amostra (solução de sacarose ou polpa de abacaxi) e pesados em balança analítica com precisão de 0,0001 g. O peso da amostra era obtido por diferença e através da razão entre a massa da amostra e o volume do picnômetro obtinha-se a densidade. Um fator de correção para a densidade medida foi obtido pela padronização de cada picnômetro com água destilada.

3.4. Difusividade Térmica

A difusividade térmica foi determinada com o auxílio de um aparato semelhante ao usado por DICKERSON (1965). O aparato utilizado foi constituído basicamente por uma cápsula metálica com termopares, um indicador de temperatura (*Cole-Parmer* modelo 8536-25), um banho termostático da marca *Blue m* e um agitador mecânico (*Fisatom* - modelo 713). O esquema desse aparato é mostrado na Figura 3.2.

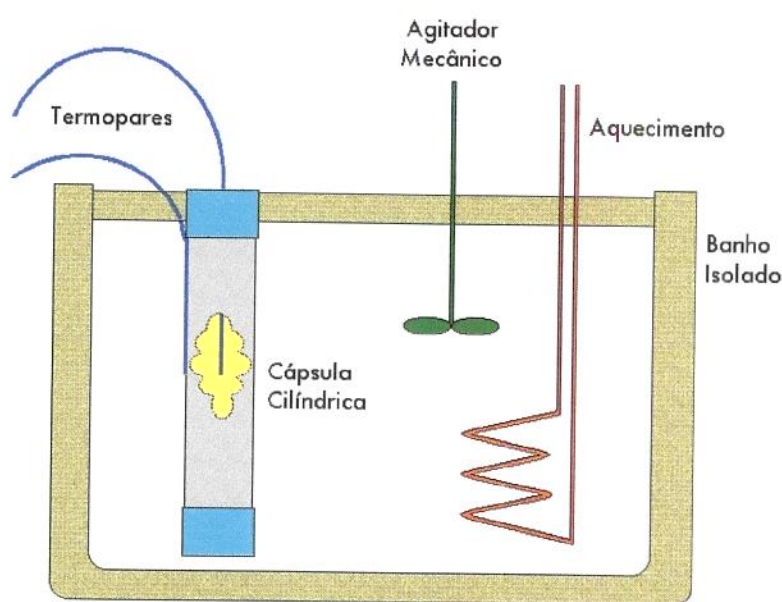


Figura 3.2. Aparato utilizado para a determinação da difusividade térmica

A cápsula cilíndrica foi construída com material de condutividade térmica elevada (metal cromado) e foi isolada termicamente nas extremidades com rolhas de nylon esmerilhado. Dois termopares do tipo T (cobre-constantan), um na superfície externa (bitola 24) e outro (bitola 30) no centro do cilindro, foram instalados e conectados a um

medidor de temperatura. O cilindro media 0,049 m de diâmetro interno, 0,301 m de comprimento total e 0,229 cm de comprimento útil (preenchido pela amostra). A cápsula é mostrada na Figura 3.3.



Figura 3.3. Cápsula utilizada na medida de difusividade térmica

Ao início de cada experimento, a cápsula era cheia completamente com a amostra e todo o conjunto era mergulhado no banho termostático. A agitação mecânica era ligada e o banho era aquecido a uma taxa constante de aproximadamente 0,5 °C/min. Um cronômetro era acionado no momento em que se ligava o aquecimento do banho. No tempo zero eram anotadas as temperaturas do centro (T_{cc}) e da superfície (T_R) do cilindro. As temperaturas desses dois pontos continuavam a ser medidas a intervalos de 5 minutos, até aproximadamente 70 minutos. A difusividade térmica foi medida numa faixa de temperaturas compreendida entre 15 e 65 °C e em triplicata. Nas

condições em que foi conduzido o experimento, a propriedade pode ser determinada usando a equação 2.9, proposta por DICKERSON (1965):

$$\alpha = \frac{N \cdot R^2}{4(T_R - T_{cc})} \quad (2.9)$$

Os valores de N e $(T_R - T_{cc})$ foram obtidos do gráfico temperatura versus tempo construído durante o experimento. A inclinação da reta formada pelas temperaturas T_R versus tempo é a taxa de aquecimento do banho (N) e a diferença $(T_R - T_{cc})$ é obtida no momento em que as duas curvas tornam-se paralelas entre si, ou seja quando:

$$\left| [T_R - T_{cc}]_i - [T_R - T_{cc}]_{i+1} \right| \leq 0,1 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (3.1)$$

3.5. Ponto de Início de Congelamento

Para essa determinação foram utilizados tubos de ensaio de 5 ml, termopares, um indicador de temperatura da marca *Cole-Parmer* modelo 8536-25 e um banho refrigerado da marca *Optherm*.

A amostra era colocada no tubo de ensaio, o termopar era inserido no centro e todo conjunto era mergulhado no banho refrigerado, à temperatura constante.

A temperatura da amostra era colhida a intervalos de 5 segundos a partir de sua imersão no banho. A temperatura do banho foi selecionada após a realização de ensaios preliminares com as amostras, de forma que se conseguisse melhor visualizar o ponto em que iniciava o congelamento. A temperatura do banho era ajustada em torno

de 5 a 10 °C abaixo da temperatura de congelamento. Todas as medidas foram feitas em triplicata.

3.6. Entalpia e Fração de Água Congelada

A entalpia foi determinada pelo método calorimétrico de mistura, que se baseia no balanço de energia após o equilíbrio térmico entre uma amostra de massa e temperatura conhecidas e uma quantidade de água de massa e temperatura também conhecidas, colocadas no interior de um recipiente isolado termicamente (calorímetro).

O calorímetro utilizado consistia de uma garrafa térmica (frasco Dewar) com um termopar inserido num orifício da tampa e conectado a um indicador de temperatura (*Cole-Parmer* modelo 8536-25). A Figura 3.4 mostra o aparato utilizado.

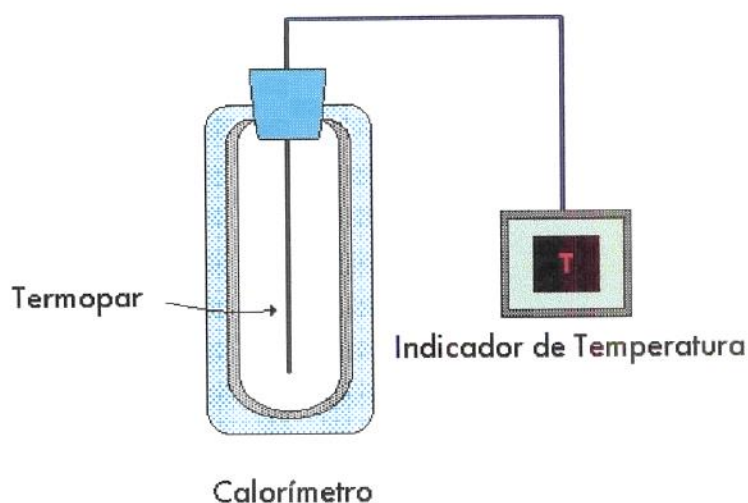


Figura 3.4. - Aparato utilizado na determinação da entalpia

As amostras usadas no experimento foram embaladas, pesadas e congeladas. As embalagens mediam 0,08 x 0,04 m e eram constituídas por um filme flexível de poliéster, alumínio e polietileno (gramatura igual a 66g/m²), com as bordas termosseladas.

Antes de iniciar o experimento, as amostras tinham sua temperatura estabilizada em banho, durante aproximadamente três horas. A temperatura inicial da amostra (T_a) era considerada a temperatura do banho.

Depois de transcorrido o tempo de estabilização das amostras, uma massa conhecida de água, m_w , com calor específico c_{pw} , era colocada no calorímetro e sua temperatura inicial, T_{wi} , era medida. A seguir, uma amostra de massa m_a era colocada no calorímetro e todo o conteúdo era agitado até que o equilíbrio fosse atingido. Este era evidenciado, quando após algum tempo de agitação, a temperatura medida no interior do calorímetro não mais variava, ou seja, alcançava-se a temperatura de equilíbrio, T_e . A variação de entalpia total da amostra, ΔH_a , foi calculada através da equação 3.2, obtida a partir do balanço de energia no equilíbrio:

$$\Delta H_a = \frac{m_w \cdot c_{pw} \cdot (T_e - T_{wi}) + q_{cal}}{m_a} \quad (3.2)$$

O valor de q_{cal} na equação 3.2 refere-se à capacidade térmica do calorímetro e da embalagem da amostra, na faixa de temperaturas em que foi realizado o experimento. Esse valor foi determinado através da calibração do calorímetro (contendo uma embalagem de amostra vazia) com água destilada congelada. O procedimento utilizado é semelhante àquele empregado para as amostras.

Para a construção das curvas de entalpia, os valores de ΔH_a foram plotados em um gráfico Entalpia versus Temperatura e ajustados. O procedimento para

o ajuste e obtenção do ponto de início de congelamento e fração de água ligada segue o sugerido por PHAM (1987).

Os pontos acima da temperatura de início de congelamento foram ajustados para uma reta (equação 2.20), e os pontos situados abaixo, foram ajustados para uma curva do tipo da equação 2.16. Os coeficientes H_o , cp_u , A , cp_f e B foram obtidos por regressão dos dados de entalpia.

Neste trabalho considerou-se a temperatura de $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ como referência para a entalpia igual a zero, com o propósito facilitar a comparação com os dados de outras publicações, que geralmente utilizam essa referência. As curvas de entalpia foram ajustadas pelo método dos mínimos quadrados e o ponto de início de congelamento foi obtido através da equação 2.21, que representa a intersecção das curvas descritas pelas equações 2.16 e 2.20. Esses cálculos foram conseguidos com o auxílio do aplicativo *Matlab 4.2 for Windows*.

O ajuste das curvas de entalpia foi avaliado através da análise de variância e de gráficos de distribuição de resíduos. Os procedimentos utilizados seguem o apresentado por BARROS NETO (1995), conforme mostrado no Apêndice 1.

A fração de água ligada foi calculada utilizando-se a equação 2.19. A fração de água livre não-congelada foi obtida da equação 2.15, pela seguinte aproximação:

$$\frac{(X_w - X_b)}{(X_{wo} - X_b)} = \frac{((273 + T_{wo}) - (273 + T_{ic}))}{((273 + T_{wo}) - (273 + T))}$$

Sendo $T_{wo} = 0^{\circ}\text{C}$

$$\frac{(X_w - X_b)}{(X_{wo} - X_b)} = \frac{273 - (273 + T_{ic})}{273 - (273 + T)}$$

$$\frac{(X_w - X_b)}{(X_{wo} - X_b)} = \frac{T_{ic}}{T} \quad (3.3)$$

E por consequência, foi obtida a fração de água congelada em função da temperatura.

3.7. Calor Específico

As curvas de calor específico foram obtidas por derivação numérica das curvas de entalpia. Como auxiliar no cálculo foi usado novamente o aplicativo *Matlab 4.2 for Windows*.

3.8. Condutividade Térmica

A condutividade térmica de soluções de sacarose e polpa de abacaxi foi obtida através da equação 2.2, que relaciona densidade, difusividade térmica, calor específico e condutividade térmica entre si. No caso das soluções de sacarose, cuja difusividade térmica não foi determinada, valores de literatura foram utilizados para o cálculo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização Química

O conhecimento da composição química do sistema é de fundamental importância quando se deseja comparar dados termofísicos. O abacaxi pode apresentar uma variação muito grande na sua composição dependendo da época e local em que é produzido. No caso da polpa, a umidade, o teor de sólidos, açúcares e fibras já são suficientes para definir o produto.

4.1.1. Caracterização Preliminar da Polpa de Abacaxi

Nessa fase foram determinados os teores de sólidos totais, sólidos solúveis (°Brix) e umidade, com o objetivo de confirmar a composição que se tinha de literatura e poder sugerir um sistema modelo apropriado. Os resultados obtidos nessa etapa são mostrados na Tabela 4.1.

Os valores obtidos nessa etapa de caracterização confirmaram os valores de bibliografia. De forma geral, os autores indicam um alto teor de umidade para a polpa de abacaxi, em torno de 85%. NIEVA & HERNÁNDEZ (1977), por exemplo,

estudam o congelamento de abacaxi da variedade *Smooth Cayenne*, que apresenta 82,7% de umidade.

Tabela 4.1 - Caracterização preliminar da polpa de abacaxi

Umidade (%)	Teor de Sólidos Totais (%)	Teor de Sólidos Solúveis (°Brix)
82,74	17,26	14,5

A proporção entre sólidos totais e solúveis pode variar de acordo com o processo usado para a obtenção da polpa. Polpas altamente desfibradas apresentam teores de sólidos solúveis mais elevados em relação ao teor de sólidos totais.

O teor de sólidos solúveis pode variar também com o grau de maturação da fruta, BLEINROTH (1987) apresenta valores diferentes para a fruta verde e madura do abacaxi da variedade *Smooth Cayenne*, 11,6 e 18,2 °Brix, respectivamente. Para o processamento industrial, a fruta deve estar num estado intermediário de maturação, para que se assegure ao mesmo tempo vida útil e características sensoriais desejáveis. A polpa analisada apresentou um valor médio de sólidos solúveis que é adequado para este produto.

Baseado nessa caracterização preliminar e em dados de bibliografia, o sistema modelo foi constituído por uma solução aquosa de sacarose, na mesma concentração de sólidos solúveis que o sistema real (polpa de abacaxi). A concentração de 15 °Brix foi escolhida para formular o sistema modelo para polpa de abacaxi sem adição de açúcar. A sacarose foi escolhida como soluto por ser o açúcar existente em maior proporção no abacaxi, segundo dados de literatura consultada.

Polpa de abacaxi com 10% de açúcar, que é utilizada para elaboração de sorvetes e picolés, constituiu um segundo sistema real. Esse sistema apresenta uma

concentração de sólidos solúveis em torno de 25 °Brix, que foi a concentração escolhida para o segundo sistema modelo constituído também por sacarose. Como citado no capítulo de Materiais e Métodos, o ajuste da concentração de sólidos solúveis dos dois sistemas reais foi feito com uma solução de sacarose a 65 °Brix.

4.1.2. Caracterização Química do Sistema Modelo (Solução de Sacarose) e da Polpa de Abacaxi

Os resultados obtidos para a caracterização da polpa de abacaxi e da solução de sacarose são apresentados na Tabela 4.2. Pode-se perceber que os valores de sólidos totais e umidade da polpa de abacaxi e de seu respectivo modelo são bem semelhantes. Na polpa de abacaxi sem adição de açúcar (15 °Brix), mais de 80% dos sólidos totais são açúcares; destes pouco mais de 20% são redutores, o que possibilita a utilização de um sistema modelo constituído por solução aquosa de sacarose . Uma proporção semelhante entre os açúcares do abacaxi já era assinalada em bibliografia. BLEINROTH (1987) registra que 90% da matéria seca do suco de abacaxi é constituída de açúcares, destes, 66% são sacarose e o restante são açúcares redutores.

Tabela 4.2 - Caracterização química da polpa de abacaxi e da solução de sacarose

Composição	Polpa de Abacaxi		Solução de Sacarose	
Sólidos Solúveis (°Brix)	15	25	15	25
Sólidos Totais (%)	15,36	24,97	15,19	25,44
Umidade (%)	84,64	75,03	84,81	74,56
Açúcares Totais (%)	12,80	23,03	14,84	25,04
Açúcares Redutores (%)	3,02	2,51	-	-
Fibras (%)	0,856	0,458	-	-

A percentagem de açúcares redutores da polpa de abacaxi com adição de açúcar (25 °Brix) representa apenas 10% do teor de açúcares totais, ou seja, a quase totalidade dos sólidos totais é constituída de açúcares não redutores, como a sacarose. A composição dos dois sistemas a 25 °Brix é bem mais parecida, o que talvez propicie uma maior correlação entre suas propriedades termofísicas, do que no caso dos sistemas a 15 °Brix. O teor de fibras fornece uma noção do grau de extração da polpa, e por isso constitui uma característica muito útil na definição do produto.

4.2. Determinação das Propriedades Termofísicas do Sistema Modelo e da Polpa de Abacaxi

4.2.1. Densidade

O resultado das determinações de densidade da solução de sacarose e da polpa de abacaxi são apresentados na Tabela 4.3. Esses valores representam a média de três medidas.

Através do modelo (equação 2.37) proposto KUBOTA et al. (1980 citado por CHOI & OKOS, 1986) para a densidade de soluções de sacarose, obtém-se um resultado de densidade coerente com as determinações experimentais. A 25 °C, as densidades calculadas são 1057,9 e 1100,5 kg/m³ para as soluções de sacarose a 15 e 25 °Brix, respectivamente.

A densidade é dependente em grande parte do teor de umidade dos sistemas, tanto que alguns modelos simples de predição são apenas função da umidade ou do teor de sólidos. Por esse motivo, é possível comparar os valores de densidade encontrados para a polpa de abacaxi com valores de outros sucos ou polpas com teores

de sólidos similares. A densidade da polpa de abacaxi a 15 °Brix está na mesma faixa de unidade das densidades das polpas medidas por ALVARADO & ROMERO (1989). Por, exemplo, a polpa de uva com 13,9 °Brix, a 20 °C apresenta densidade de 1054 kg/m³. Os autores também mediram a densidade de polpa de abacaxi, com teor de sólidos de 13,9 °Brix, no entanto não especificam qual a variedade usada. O valores observados para 20 e 30 °C foi de 1036 e 1029 kg/m³, respectivamente. Para uma concentração de sólidos maior, como é o caso do presente trabalho, espera-se que a tendência seja de valores maiores.

Tabela 4.3 - Densidades das soluções de sacarose e da polpa de abacaxi

Sistemas	Densidade (kg/m ³)
Solução de Sacarose 15 °Brix	1058,7 ± 0,2
Solução de Sacarose 25 °Brix	1101,9 ± 0,2
Polpa de Abacaxi 15 °Brix	1060,9 ±0,2
Polpa de abacaxi açúcarada 25 °Brix	1103,8 ± 0,4

Tabela 4.4. Densidade da polpa de abacaxi obtida através de modelos de predição

Densidade da Polpa de Abacaxi			Modelo de Predição	Referência
13,9 °Brix	15 °Brix	25 °Brix		
1051,4	-	-	equação 2.36*	ALVARADO & ROMERO (1989)
-	1058,6	1100,3	equação 2.34	ALVARADO & ROMERO (1989)
-	1062,6	1108,7	equação 2.35	ALVARADO & ROMERO (1989)
-	1056,8	1103,8	equação 2.32	RIEDEL (1949 citado por CHOI & OKOS,1986)

* Esta equação foi obtida para sucos de abacaxi a 13,9 °Brix

Analisando a Tabela 4.3., pode-se observar que os valores de densidade para a polpa de abacaxi e para a solução de sacarose, à mesma concentração, foram praticamente iguais (diferença de 0,2 %), indicando a possibilidade do uso desse sistema modelo para a predição da densidade de polpa de abacaxi. Isso já era esperado, uma vez que RIEDEL (1949 citado por CHOI & OKOS, 1986) já utilizava curvas de densidade versus índice de refração de soluções de açúcar para calcular densidades de sucos de fruta. Utilizando a equação sugerida por esse autor (equação 2.32), estimou-se a densidade da polpa. Na Tabela 4.4, esse resultado é apresentado juntamente com os resultados obtidos pelos modelos de predição de densidade de ALVARADO E ROMERO (1989).

Os resultados que aparecem na Tabela 4.4 são bem próximos aos valores obtidos por determinação experimental e confirmam a validade desses modelos. Em casos onde uma grande precisão não seja exigida e não se disponha de dados para polpa de abacaxi, as equações de predição podem ser usadas.

Neste trabalho, se a densidade fosse determinada para um maior número de concentrações, provavelmente também se pudesse obter correlações entre as densidades da polpa de abacaxi e a solução de sacarose.

4.2.2. Difusividade Térmica

Os ensaios realizados para a determinação da difusividade térmica da polpa de abacaxi são mostradas nas Figuras 4.1 e 4.2; os resultados obtidos aparecem na Tabela 4.5. A difusividade térmica das soluções de sacarose não foi determinada, porque o método de DICKERSON (1965) considera que haja apenas transferência de calor por condução na determinação dessa propriedade. Soluções de sacarose a baixas concentrações, como as usadas neste trabalho, transferem calor principalmente por convecção, o que torna inadequada a aplicação desse método. Várias tentativas foram

feitas no sentido de adequar o método a amostras líquidas, através da adição de diversos espessantes ao sistema. No entanto os resultados obtidos não foram conclusivos e indicaram que uma avaliação mais detalhada dos resultados obtidos para líquidos seria necessária. Esse procedimento deveria incluir a análise da viscosidade do sistema, além da investigação do espessante mais adequado.

Por outro lado, há evidências na literatura de que um método transiente de condução pode ser usado para determinar a difusividade térmica de polpas. Os experimentos realizados por ALVARADO (1994), na determinação da difusividade térmica, no intervalo de temperaturas entre 20 e 65 °C, indicam que o principal mecanismo de transferência de calor em polpas de fruta é a condução.

Tabela 4.5 - Difusividade térmica de polpa de abacaxi

Concentração (°Brix)	Difusividade Térmica (10 ⁷ m ² /s)
15	1,84 ± 0,08
25(açucarada)	1,74 ± 0,09

Existem muito poucos dados publicados de difusividade térmica de polpas. Além de ALVARADO (1994), podem ser citados os trabalhos de HAYES (1984) com polpa de mamão e BHOWMIK & HAYAKAWA (1979) com polpas de maçã e tomate. Nestes trabalhos, a difusividade térmica das polpas oscila de 1 a 2.10⁻⁷ m²/s. ALVARADO (1994) determinou a difusividade térmica de uma polpa de abacaxi com 85,6 % de umidade e obteve um valor de 1,81.10⁻⁷ m²/s, que é bem próximo ao valor encontrado para a polpa de abacaxi a 15 °Brix. Este resultado indica a provável adequação do método de DICKERSON (1965) para medida de difusividade térmica de polpas de frutas.

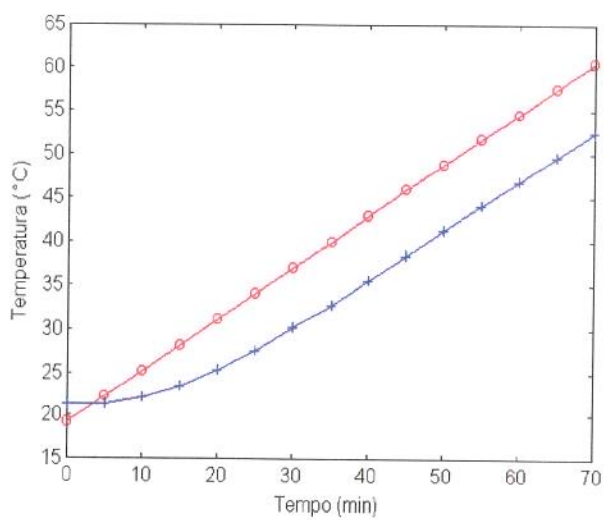
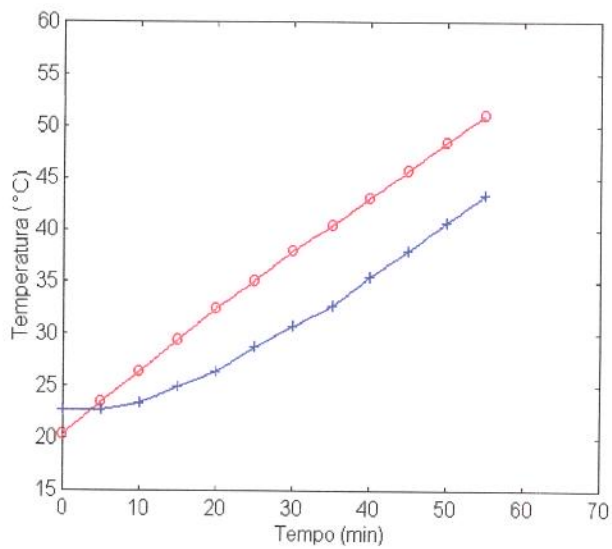
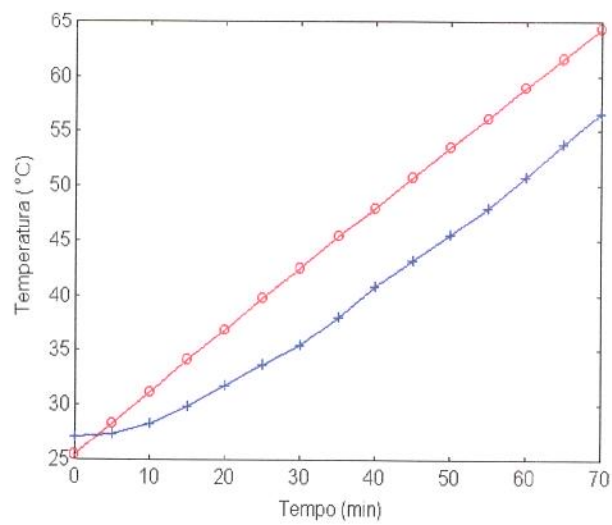


Figura 4.1 - Diagramas temperatura-tempo representativos de três ensaios para determinação da difusividade térmica de polpa de abacaxi a 15 °Brix (-o- T_R , -+ - T_{cc})

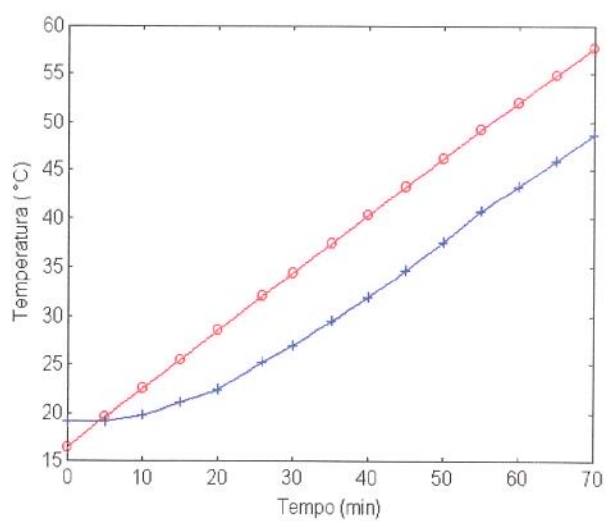
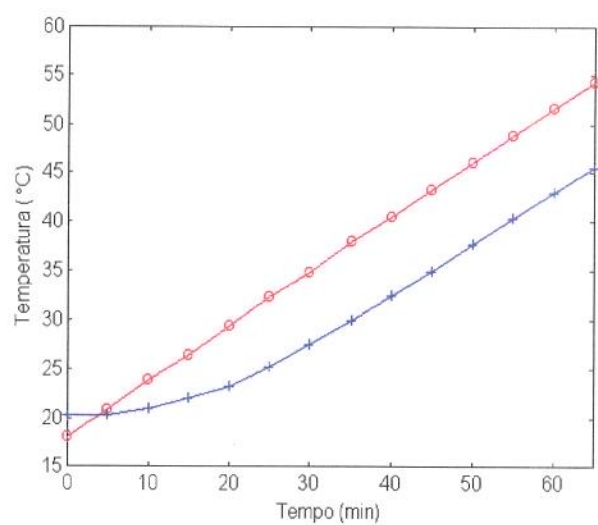
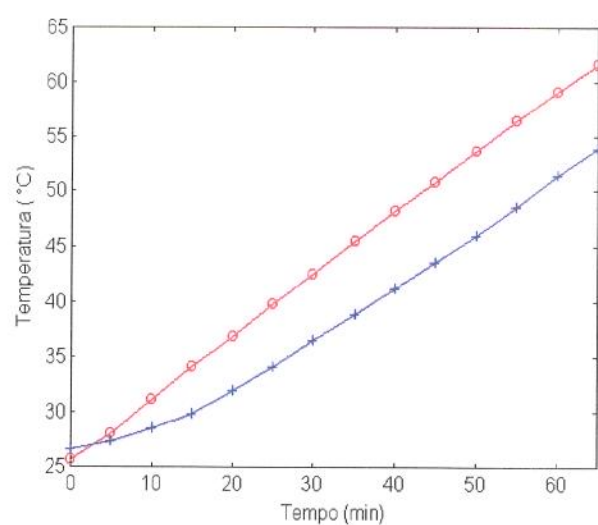


Figura 4.2 - Diagramas temperatura-tempo representativos de três ensaios para determinação da difusividade térmica de polpa de abacaxi açucarada 25 °Brix (-○- T_R , -+- T_{∞})

Esperava-se que a difusividade térmica da polpa de abacaxi a 25 °Brix fosse um pouco menor que da polpa a 15 °Brix. A utilização da equação de predição (equação 2.28) mostrou essa tendência; no entanto os valores obtidos por determinação experimental foram cerca de 25 % superiores aos preditos, $1,44.10^{-7}$ e $1,37.10^{-7}$ m²/s para polpa de abacaxi a 15 e 25 °Brix, respectivamente. Essa discordância provavelmente deva-se ao fato de a equação de predição usada ser muito genérica (produtos alimentícios acima de 40 % de umidade).

4.2.3. Entalpia

Os dados experimentais de entalpia (-40 a +20 °C) para cada sistema estudado foram ajustados através do método dos mínimos quadrados. Abaixo do congelamento, a equação de ajuste foi a equação 2.16, que é a forma integrada da equação de SCHWARTZBERG (1976) e acima do ponto de congelamento, os dados foram ajustados para uma reta (equação 2.20). As entalpias experimentais e as respectivas curvas ajustadas são mostradas nas Figuras 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6. Os parâmetros de ajuste são apresentados nas Tabelas 4.6 e 4.7.

As curvas ajustadas de entalpia apresentaram um comportamento típico. A acentuada inclinação observada nas curvas de entalpia-temperatura, logo abaixo do ponto de congelamento, é decorrente da contribuição do calor latente à entalpia. Nos alimentos congelados, a remoção do calor latente ocorre ao longo de uma faixa de temperaturas, que começa a partir da temperatura de início de congelamento. Acima do ponto de congelamento a relação entalpia-temperatura apresentou um comportamento linear, como esperado, já que nessa faixa de temperaturas não há mudança de fase.

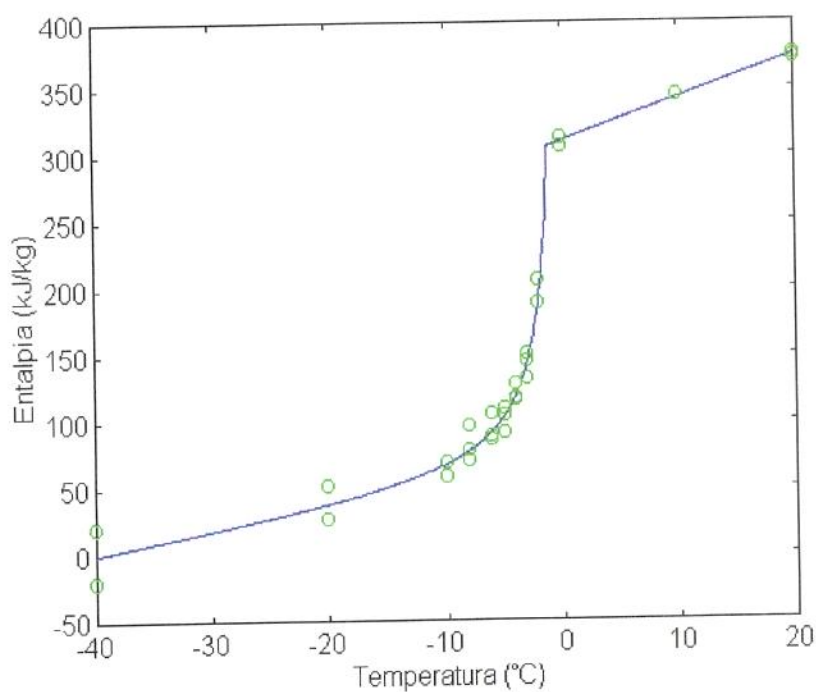


Figura 4.3 - Entalpia de solução de sacarose a 15 °Brix

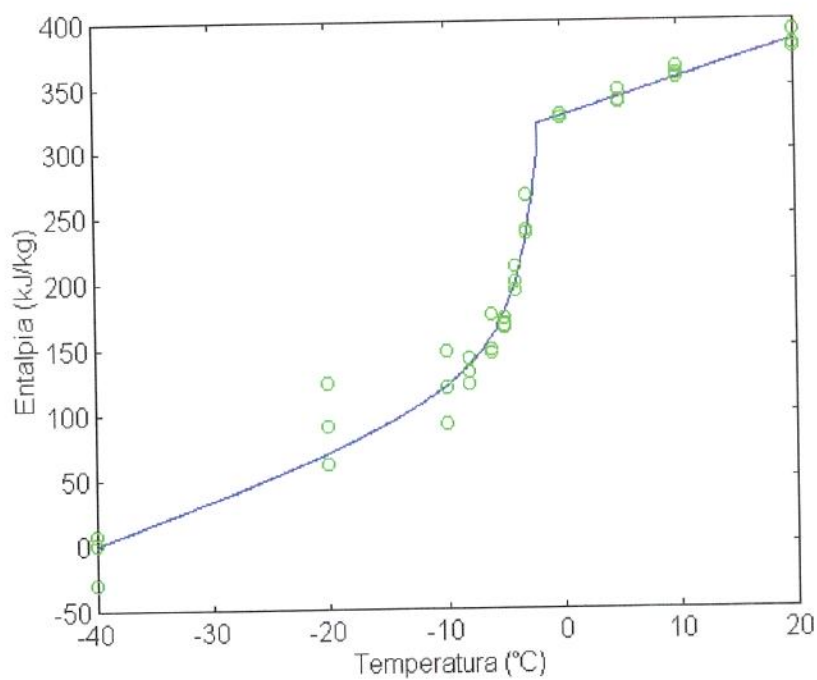


Figura 4.4 - Entalpia de solução de sacarose a 25 °Brix

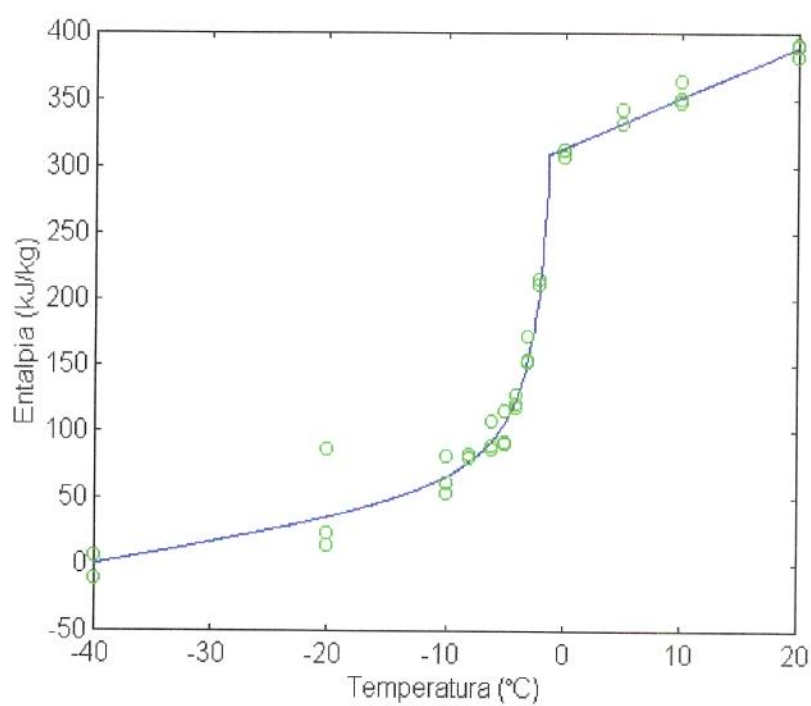


Figura 4.5 - Entalpia de polpa de abacaxi a 15 °Brix

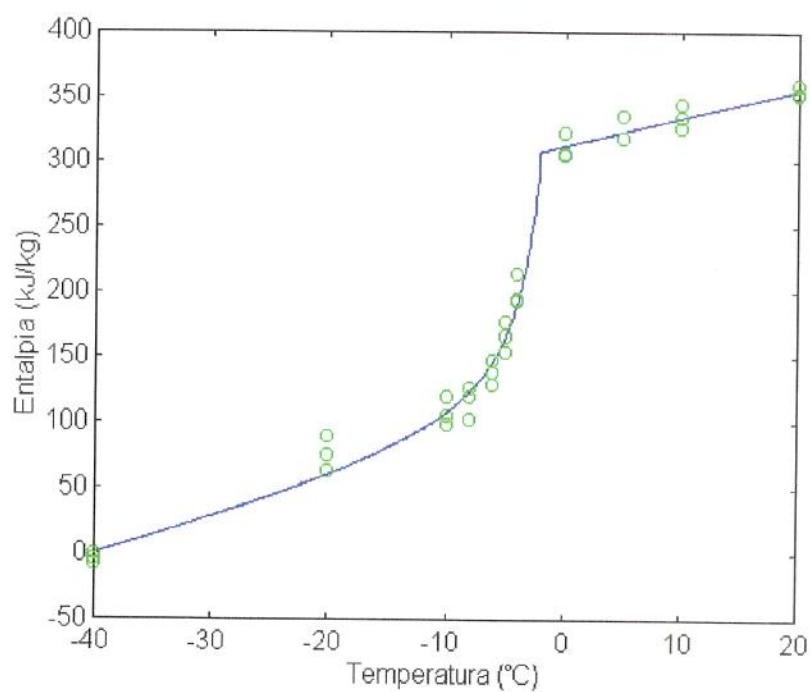


Figura 4.6 - Entalpia de polpa de abacaxi açucarada a 25 °Brix

Tabela 4.6 - Parâmetros de ajuste da equação 2.16

Sistema	A (kJ/kgK)	c_{Pf} (kJ/kgK)	B (kJK/kg)
Sol. sacarose 15 °Brix	54,5	1,54	-285
Sol. sacarose 25 °Brix	109	2,99	-411
Polpa de abacaxi 15 °Brix	45,2	1,34	-338
Polpa de abacaxi açucarada 25 °Brix	85,7	2,43	-456

Tabela 4.7 - Parâmetros de ajuste da equação 2.20

Sistema	H_o (kJ/kgK)	c_{Pu} (kJ/kgK)
Sol. sacarose 15 °Brix	309	3,22
Sol. sacarose 25 °Brix	326	2,88
Polpa de abacaxi 15 °Brix	313	3,78
Polpa de abacaxi açucarada 25 °Brix	311	2.18

Conforme menção anterior, existem poucos dados detalhados de propriedades térmicas de alimentos, principalmente de frutas tropicais. A ausência de dados de entalpia polpa de abacaxi, na bibliografia pesquisada, não permitiu que se pudesse fazer melhores comparações entre valores aqui determinados. No entanto, as entalpias determinadas estão na mesma faixa dos valores publicados por DICKERSON (1968) e adaptados de RIEDEL (1951) para algumas frutas e vegetais. Na Figura 4.7, são apresentadas curvas de entalpia retiradas da bibliografia e a curva obtida para polpa de abacaxi a 15 °Brix (sem adição de açúcar). Esses fatos sugerem este trabalho como uma primeira fonte de dados de entalpia para soluções de sacarose e polpa de abacaxi.

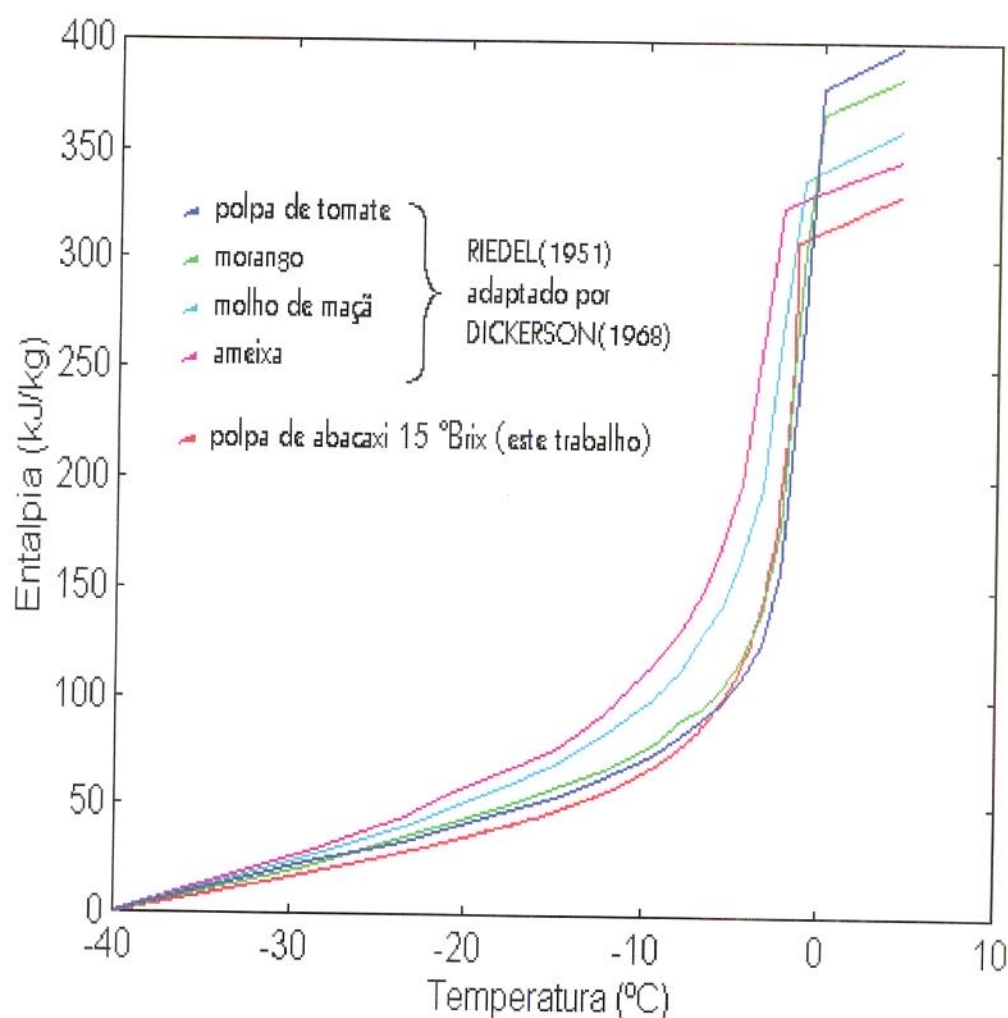


Figura 4.7 - Curvas de entalpia de algumas frutas e vegetais

O ajuste das curvas aos dados experimentais de entalpia pode ser avaliado através de uma análise de variância, que começa pelo estudo dos desvios das observações, em relação à média global. Uma parte da variação das observações (dados de entalpia) em torno da média é descrita pela equação de regressão (modelo) e o restante é a contribuição dos resíduos (desvios). Quanto maior for a fração descrita pela regressão, melhor será o ajuste do modelo. Isso pode ser quantificado através do fator R^2 (Apêndice 1), que representa o coeficiente de correlação entre os dados

experimentais de entalpia e os valores previstos pelo modelo ajustado. O R^2 calculado para cada conjunto de dados de entalpia é mostrado na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 - Coeficientes de correlação entre os dados experimentais de entalpia e os valores previstos pelos respectivos modelos

Sistema	Coeficiente de Correlação - R^2	
	M1 - Modelo ajustado pela equação 2.16	M2 - Modelo ajustado pela equação 2.20
Sol. sacarose 15 °Brix	0,998	0,996
Sol. sacarose 25 °Brix	0,982	0,993
Polpa de abacaxi 15 °Brix	0,995	0,988
Polpa de abacaxi açucarada 25 °Brix	0,981	0,990

O máximo valor possível de R^2 é um e ocorre quando não houver nenhum resíduo, indicando que toda a variação em torno da média foi explicada pelo modelo. Assim, quanto mais perto de um estiver o valor de R^2 , melhor terá sido o ajuste do modelo aos dados observados. Neste trabalho, pode se observar que os coeficientes de correlação foram todos bem próximos de um, na ordem de 0,99. Essas correlações podem ser consideradas muito boas, uma vez que os métodos e materiais utilizados na determinação experimental foram simples. Ainda assim, provavelmente, uma correlação melhor poderia ser obtida, se um maior número de pontos experimentais tivesse sido coletado.

Uma complementação da avaliação desses modelos pode vir através de uma análise de variância mais detalhada. As médias quadráticas podem ser usadas para testar se o modelo é estatisticamente significativo (Apêndice 1). Quando os erros (resíduos) seguem uma distribuição normal, e não há relação entre entalpia (H) e

temperatura (T), pode-se demonstrar que a razão entre as médias quadráticas MQ_R (média quadrática devida a regressão) e MQ_r (média quadrática devida aos resíduos) segue uma distribuição F. Assim, testa-se a hipótese nula, usando o valor calculado de MQ_R/MQ_r . Se o valor de MQ_R/MQ_r for maior que F tabelado para aquele caso, no nível de confiança desejado, a hipótese é descartada, ou seja, há evidências de relação entre H e T, tanto melhor quanto maior o valor de MQ_R/MQ_r . A razão MQ_{faj}/MQ_{ep} (médias quadráticas devido à falta de ajuste e ao erro puro, respectivamente) em comparação ao F tabelado, avalia se o modelo está ou não bem ajustado às observações. Valores altos de MQ_{faj}/MQ_{ep} significarão muita falta de ajuste.

Tabela 4.9 - Resultados da análise de variância - Distribuição F

Sistema	Modelo	Regressão e Resíduos		Erro Puro e Falta de Ajuste	
		MQ_R/MQ_r	F _{tabelado} (99%)	MQ_{ep}/MQ_{faj}	F _{tabelado} (99%)
Sol. Sacarose 15 °Brix	M1	218	5,85	0,100	4,46
	M2	371	21,2	1,64	34.1
Sol. Sacarose 25 °Brix	M1	160	5,78	1,24	4,44
	M2	236	10,0	0,809	8,65
Polpa de Abacaxi 15 °Brix	M1	152	5,78	0,212	4,32
	M2	180	11,3	1,18	10,9
Polpa de abacaxi açucarada 25 °Brix	M1	223	6,01	3,11	5,04
	M2	48,0	10,6	0,190	9,55

M1 - equação 2.16 para pontos abaixo da temperatura de início de congelamento

M2 - equação 2.20 para pontos acima da temperatura de início de congelamento

Em todos os casos apresentados pela Tabela 4.10, os valores de MQ_R/MQ_r foram maiores que os tabelados para F , indicando que os modelos são altamente significativos, a nível de 99% de confiança. Além disso, a razão MQ_{fa}/MQ_{ep} para todos os modelos foi menor que o F tabelado, a 99% de confiança, confirmando a significância da regressão e comprovando que os modelos empregados ajustaram bem os dados experimentais.

Para que um modelo seja não apenas significativo, mas também útil para fins preditivos, o valor da razão MQ_R/MQ_r deve ser no mínimo de quatro a cinco vezes o valor de F tabelado, de acordo com o sugerido por BOX & WETZ (1983 citado por BARROS NETO). Essa condição é verificada para todos os modelos da Tabela 4.10, atestando a possibilidade da utilização dos mesmos para a predição de dados de entalpia de soluções de sacarose e polpa de abacaxi, dentro das concentrações e faixa de temperaturas estudadas.

Em adição, as curvas ajustadas para os sistemas de solução de sacarose e polpa de abacaxi, à mesma concentração, podem ser comparadas para verificar se o sistema modelo pode representar adequadamente o sistema real. A Tabela 4.10 apresenta dados de entalpia calculada, a partir das curvas ajustadas para os respectivos sistemas e as Figuras 4.8 e 4.9 apresentam as curvas de entalpia para os dois sistemas estudados. Através dessas figuras e da Tabela 4.10, pode-se perceber que existe uma semelhança entre os valores de entalpia, para os dois sistemas à mesma concentração. No entanto, apenas isso não assegura que a curva ajustada de entalpia para a solução de sacarose possa representar os valores de entalpia para a polpa de abacaxi.

Tabela 4.10 - Entalpias calculadas a partir da curvas ajustada para cada sistema

Temperatura (°C)	Entalpia Calculada (kJ/kg)			
	Sol. Sacarose 15 °Brix	Sol. Sacarose 25 °Brix	Polpa de Abacaxi 15 °Brix	Polpa de Abacaxi açucarada 25 °Brix
-40	0,00	0,00	0,00	0,00
-35	8,72	16,4	7,92	13,8
-30	17,8	33,3	16,2	28,1
-25	27,4	51,0	25,2	43,3
-20	37,9	70,1	35,3	60,0
-15	50,4	91,9	47,6	79,7
-10	67,6	121	65,6	107
-5	104	177	106	165
0	309	327	313	311
5	325	341	332	322
10	341	355	351	333
15	357	370	370	344
20	374	384	389	355

Para verificar se o modelo de entalpia para solução de sacarose pode representar dados de polpa de abacaxi, procedeu-se a uma avaliação visual do gráfico de resíduos. Embora essa análise (Apêndice 1) possa ser considerada um procedimento subjetivo, não deve ser menosprezada (BARROS NETO, 1995). Entende-se por resíduo a diferença entre o valor predito pelo modelo e o valor observado. Estabeleceu-se que os valores observados serão aqueles relativos à polpa de abacaxi e os preditos,

aqueles estimados pelo modelo obtido para a solução de sacarose. Como forma de padronizar os resíduos, seus valores foram divididos pela média dos valores observados. As Figuras 4.10 e 4.11 apresentam gráficos da distribuição de resíduos entre o modelo de predição de entalpia obtido a partir de solução de sacarose e os dados experimentais de polpa de abacaxi, para as duas concentrações estudadas.

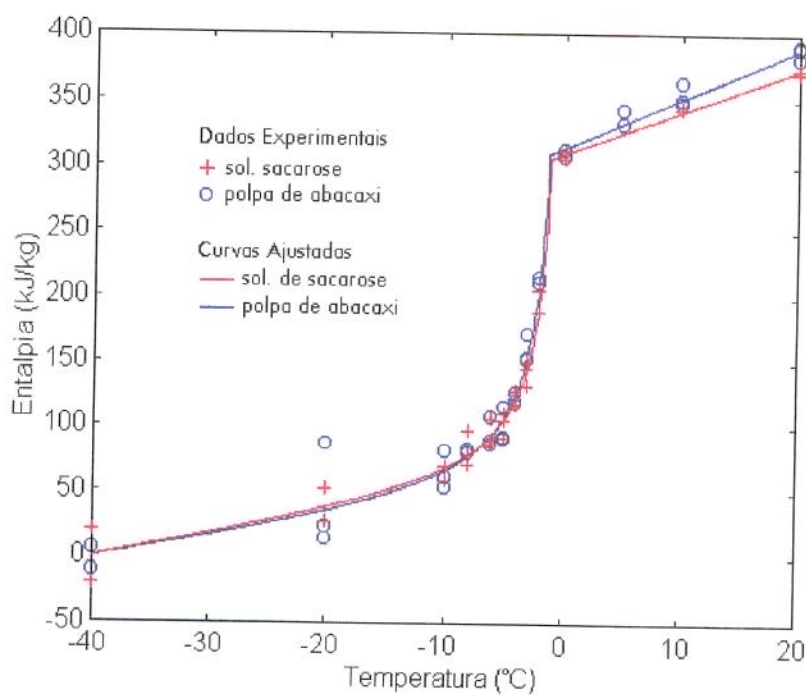


Figura 4.8 - Curvas de entalpia ajustadas e dados experimentais de dois sistemas à 15 °Brix

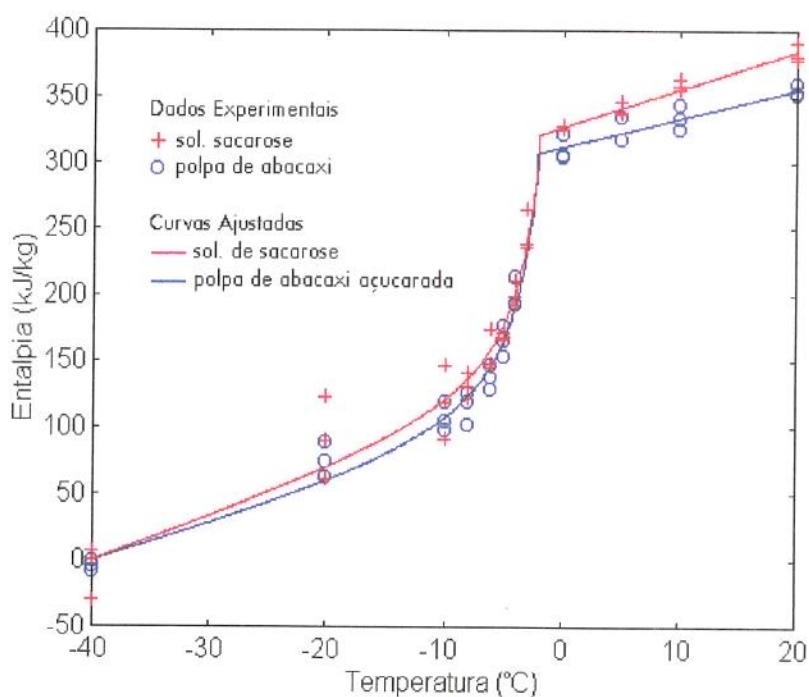


Figura 4.9 - Curvas de entalpia ajustadas e dados experimentais de dois sistemas à 25 °Brix

Nas Figuras 4.10(b), 4.11(a) e 4.11(b) os resíduos tendem a se deslocar para cima ou para baixo da linha pontilhada, enquanto que na Figura 4.10(a), parece haver uma distribuição aleatória dos mesmos, em torno da linha de resíduo igual a zero. Pode-se considerar o modelo satisfatório quando a distribuição de resíduos é aleatória.

Assim, com base nessa análise, conclui-se que apenas o modelo de predição obtido a partir da solução de sacarose, a 15 °Brix, abaixo do ponto de congelamento, pode ser usado para representar a entalpia da polpa de abacaxi, nessa mesma concentração e faixa de temperaturas. A distribuição não aleatória dos resíduos, observada na figura 4.10, indica que a entalpia da polpa de abacaxi a 25 °Brix não pode ser representada pelo modelo obtido a partir da solução de sacarose, à mesma concentração. A diferença visual observada entre as duas curvas da Figura 4.9., confirma esse fato.

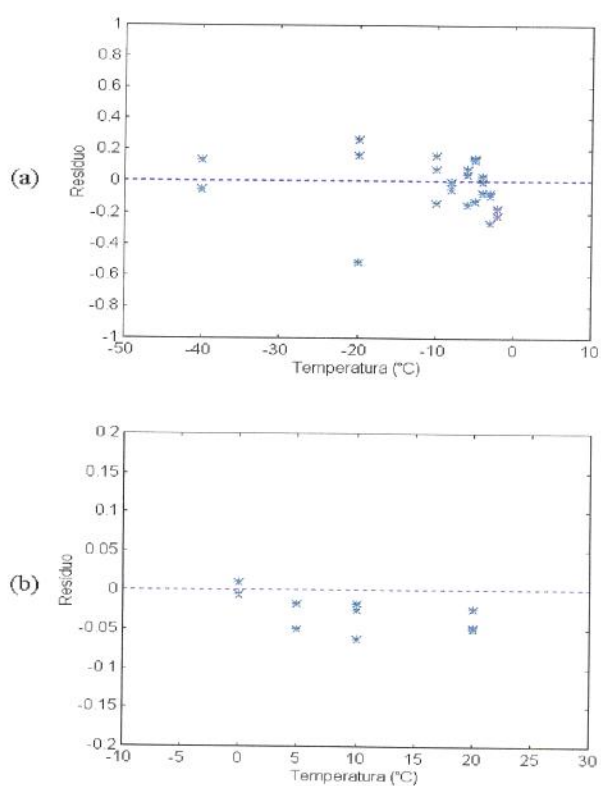


Figura 4.10 - Distribuição dos resíduos - Modelo de predição de entalpia de solução de sacarose e dados observados de polpa de abacaxi a 15 °Brix. (a) M1, (b) M2

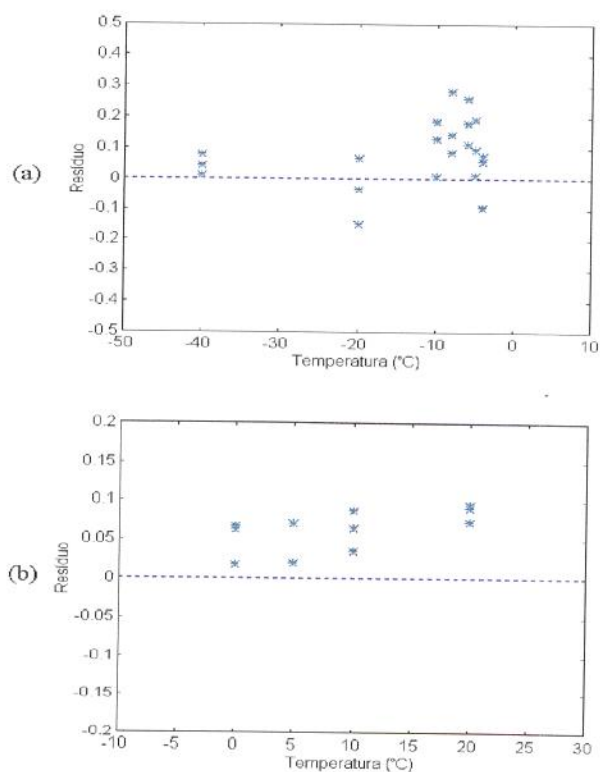


Figura 4.11 - Distribuição dos resíduos - Modelo de predição de entalpia de solução de sacarose e dados observados de polpa de abacaxi açucarada a 25 °Brix.(a) M1,(b)M2.

Parece haver uma influência maior da composição do soluto no comportamento dos sistemas, à medida que a concentração aumenta. Soluções mais diluídas provavelmente sejam mais semelhantes entre si e portanto apresentam comportamento físicos similares. Talvez isto explique o fato de se conseguir uma grande semelhança entre os dados dos dois sistemas a 15 °Brix e a possibilidade de prever a entalpia da polpa, abaixo do ponto de congelamento, utilizando um modelo de solução de sacarose, nessa concentração.

4.2.4. Calor Específico

Como referido no capítulo de Materiais e Métodos, as curvas de calor específico das soluções de sacarose e da polpa de abacaxi foram obtidas através de uma derivação numérica das curvas ajustadas de entalpia desses sistemas. É aceitável o uso desse procedimento para o cálculo do calor específico, uma vez que os respectivos modelos de entalpia foram considerados significativos.

Na Tabela 4.7, um dos parâmetros de ajuste da equação 2.20, c_{Pu} , é o próprio calor específico, acima do ponto de congelamento. Como indica o coeficiente de correlação dessa reta (Tabela 4.8), o calor específico pode ser considerado constante em relação à temperatura (0 a 20 °C). Os valores obtidos para c_{Pu} de soluções de sacarose foram cerca de 15% menores aos referenciados por SHORT (1955). O calor específico para polpa de abacaxi foi bem próximo ao valor apresentado por ASHRAE (1967 citado por POLLEY et al., 1980) para abacaxi maduro com 85,3% de umidade, que foi 3,68 kJ/kg K. Pode-se comparar o calor específico de polpa de abacaxi sem adição de açúcar (15 °Brix) a sucos de frutas. O calor específico de sucos de fruta apresentado por CHOI & OKOS (1986), situa-se entre 3 a 4 kJ/kg K, para temperaturas acima da temperatura de início de congelamento, bastante próximo ao valor mostrado na Tabela 4.7.

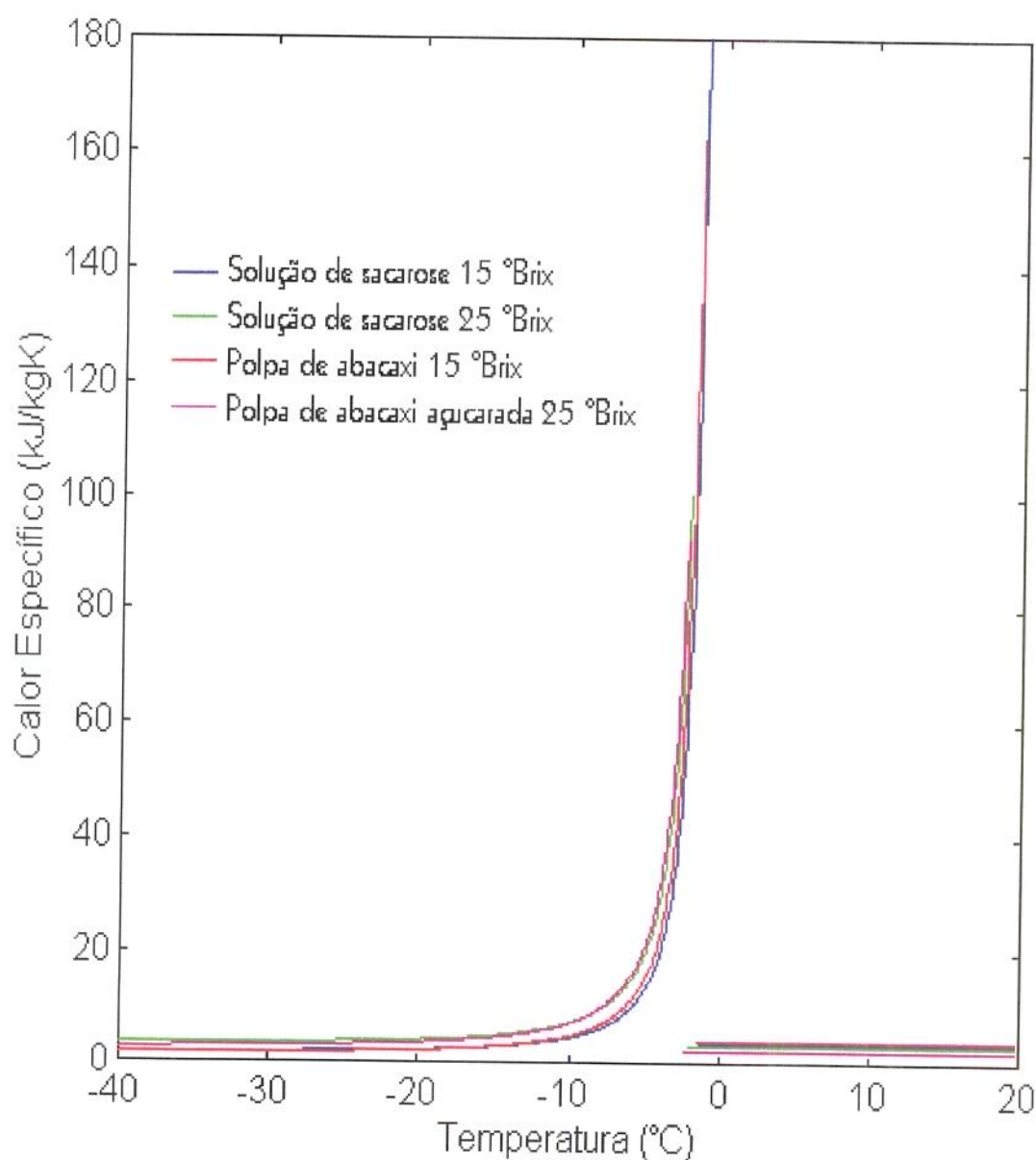


Figura 4.12 - Curvas de calor específico de soluções de sacarose e de polpa de abacaxi

As curvas de calor específico para os sistemas estudados, mostradas na Figura 4.12, apresentaram um comportamento satisfatório, semelhante ao encontrado em bibliografia. Abaixo da temperatura de início de congelamento o calor específico é

dependente da temperatura, enquanto que para temperaturas acima desse ponto, é constante.

Tabela 4.11 - Calor específico para solução de sacarose e polpa de abacaxi

Temperatura (°C)	Calor Específico (kJ/kgK)			
	Sol. Sacarose 15 °Brix	Sol. Sacarose 25 °Brix	Polpa de Abacaxi 15 °Brix	Polpa de Abacaxi açucarada 25 °Brix
-40	1,72	3,25	1,55	2,71
-35	1,77	3,33	1,62	2,80
-30	1,86	3,45	1,72	2,94
-25	2,00	3,65	1,88	3,16
-20	2,26	4,02	2,19	3,57
-15	2,81	4,83	2,85	4,47
-10	4,42	7,14	4,76	7,04
-5	13,2	19,7	15,1	21,1
0	3,22	2,88	3,78	2,18
20	3,22	2,88	3,78	2,18

Pode-se perceber, através da Figuras 4.12 e também da Tabela 4.11, que o calor específico é maior à medida que a temperatura aumenta. Para pontos abaixo da temperatura de congelamento, há um aumento do calor específico quando aumenta o teor de sólidos solúveis, enquanto que acima da temperatura de início de congelamento, o efeito de concentração se inverte. O calor específico

calculado é um calor específico aparente, o qual inclui o calor latente, logo tende a ser maior nas regiões onde houver mudança de fase. Os sólidos solúveis deprimem o ponto de fusão das soluções e fazem com que o congelamento ocorra ao longo de uma faixa de temperaturas. KEEPELER & BOOSE (1970) já haviam estudado o calor específico de soluções de sacarose à várias concentrações abaixo do congelamento e, logicamente, observaram o mesmo fenômeno. Os valores determinados por eles foram um pouco menores que os encontrados neste trabalho, especialmente a 25 °Brix, no entanto, a tendência dos dados ao longo da temperatura foi a mesma (Figuras 4.13 e 4.14).

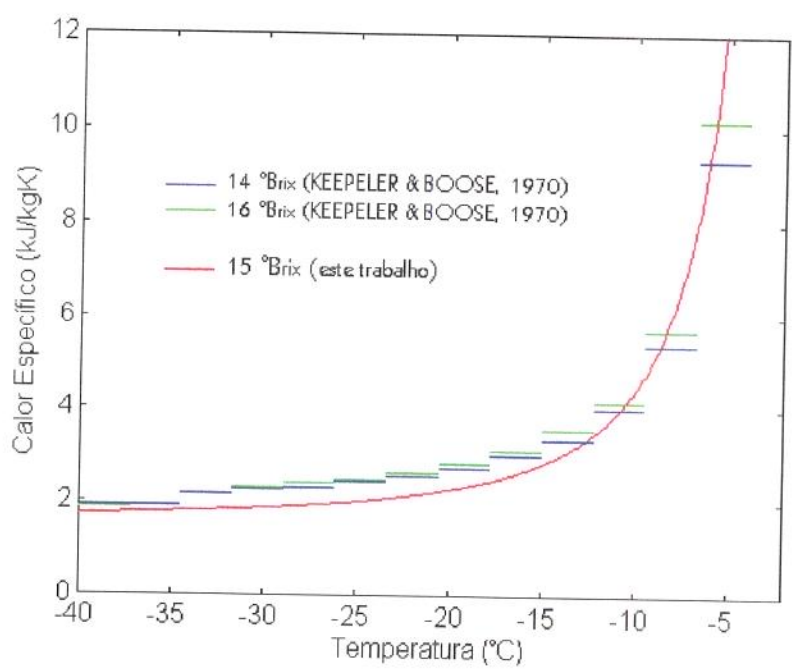


Figura 4.13 - Calor específico de soluções de sacarose

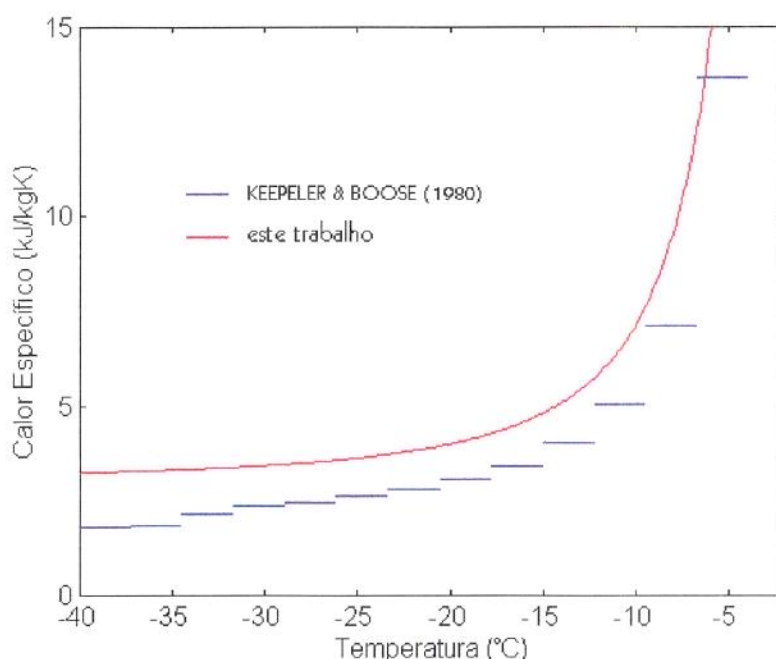


Figura 4.14 - Calor específico de soluções de sacarose à 25 °Brix

Os valores experimentais de calor específico (Tabela 4.11) também podem ser comparados aos obtidos através de modelos de predição (apresentados na Tabela 2.1), que são mostrados na Tabela 4.12. O calor específico abaixo do congelamento, obtido pela equação de SIEBEL(1892 citado por KASAHARA, 1986), pode ser comparado com o valor experimental a -40 °C.

Comparando-se as duas tabelas, percebe-se que os valores de calor específico são bem próximos à 15 °Brix; no entanto ocorrem desvios à 25 °Brix. Como mostrado por SWEAT (1986), os modelos de predição dessa propriedade tendem a convergir a 100% de umidade e apresentar uma grande variação no cálculo, quando o conteúdo de água aproxima-se de zero. Nessas condições, a composição dos sólidos ganha importância, influenciando na determinação do calor específico. Em soluções diluídas, o único componente que influencia realmente no cálculo é a água. É provável,

portanto, que isto explique o fato de a 15 °Brix, os valores experimentais coincidirem com os preditos.

Tabela 4.12 - Calor específico obtido a partir de modelos de predição.

Modelo	Produto	Calor específico predito (kJ/kgK)			
		Solução de sacarose		Polpa de Abacaxi	
		15 °Brix	25 °Brix	15 °Brix	açucarada 25 °Brix
SIEBEL (1892 citado por KASAHARA, 1986)	geral (acima do congelamento)	3,68	3,33	3,67	3,35
RIEDEL (1951)	sucos de frutas e vegetais	-	-	3,82	3,59
LAMB(1976)	geral (acima do congelamento)	3,77	3,49	3,77	3,51
SIEBEL (1892 citado por KASAHARA, 1986)	geral (abaixo do congelamento)	1,90	1,77	1,90	1,78

4.2.5. Ponto de Início de Congelamento

Curvas típicas de congelamento obtidas neste trabalho são mostradas na Figura 4.15. Através de curvas como essas foi obtido a temperatura de início de congelamento para cada sistema, que era determinado no início do patamar de temperatura aproximadamente constante.

Como pode ser observado, a temperatura não permaneceu perfeitamente constante durante a mudança de fase; além disso a existência de sub-resfriamento pode ser verificada. Esse fenômeno ocorreu, em maior ou menor grau, em todos os ensaios realizados e, em alguns casos, foi muito grande, inviabilizando a determinação da temperatura de início de congelamento. O sub-resfriamento

pode ser definido como uma depressão abaixo, do ponto de congelamento de equilíbrio de uma solução.

Após o sub-resfriamento, ocorreu um aumento na temperatura, decorrente da formação dos primeiros cristais de gelo e da liberação de calor latente. A seguir, houve a formação de um pseudo patamar, onde a maior parte da água era convertida em gelo. A temperatura de início de congelamento foi medido no início dessa fase, que foi seguida por um abaixamento rápido da temperatura do sistema.

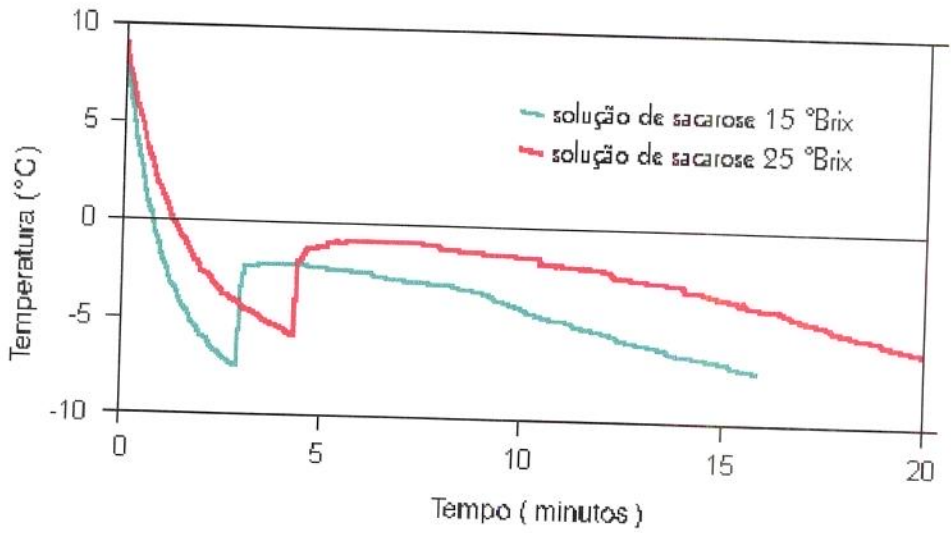


Figura 4.15 - Curvas típicas de temperatura-tempo para obtenção da temperatura de início de congelamento

A intersecção das curvas descritas pelas equações 2.16 e 2.20 também pode definir a temperatura de início de congelamento, T_{ic} . Os pontos de início de congelamento obtidos por este método, ou seja, a partir dos dados de entalpia, e

aqueles obtidos experimentalmente, através das curvas de congelamento, são apresentados na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 - Ponto de Início de Congelamento

Sistema	T _{ic} experimental (°C)	T _{ic} calculado (°C)
Sol. sacarose 15 °Brix	-1,3 ± 0,1	-1,13
Sol. sacarose 25 °Brix	-2,3 ± 0,1	-1,89
Polpa de abacaxi 15 °Brix	-2,1 ± 0,1	-1,28
Polpa de abacaxi açucarada 25 °Brix	-3,3 ± 0,1	-2,02

Houve uma boa concordância entre os valores experimentais e calculados da temperatura de início de congelamento para o sistema modelo, ao contrário do que para a polpa de abacaxi. Isto provavelmente tenha ocorrido, porque o cálculo da temperatura de início de congelamento, baseado nos dados de entalpia, considera os sistemas alimentícios de alto conteúdo de umidade como soluções ideais. Soluções de sacarose de alto conteúdo de umidade podem ser mais facilmente aproximadas a sistemas ideais, do que a polpa de abacaxi, logo apresentariam resultados mais coerentes.

O valor para a temperatura de início de congelamento da polpa de abacaxi a 15 °Brix apresentado por ASHRAE (1967 citado por POLLEY et al. 1980) para abacaxi maduro com 85,3% de umidade, que é -1,4 °C, é próximo ao ponto de congelamento calculado e cerca de 40% maior que o valor determinado experimentalmente. A variedade do abacaxi não é citada. Para polpa de abacaxi com adição de açúcar (25 °Brix) nenhuma referência foi encontrada.

Modelos de predição (apresentados na Tabela 2.2) também foram utilizados para a determinação da temperatura de início de congelamento, sendo esses valores descritos na Tabela 4.14. Nesses cálculos foram utilizados os teores de sólidos totais e umidade dos sistemas.

Tabela 4.14. Ponto de início de congelamento obtido a partir de modelos de predição

Modelo	Produto	Ponto de início de congelamento predito (°C)	
		15 °Brix	25 °Brix
CHANG & TAO (1981)	frutas e vegetais	- 0,618	-1,58
CHANG & TAO (1981)	sucos	-1,93	- 6,32
CHEN & NAGY(1981)	soluções de sacarose	-1,03	-1,99

Os valores preditos da temperatura de início de congelamento para soluções de sacarose foram bem próximos aos obtidos através dos dados de entalpia (Tabela 4.13), enquanto que as equações de CHANG & TAO (1981) se mostraram inadequadas para cálculo em polpa de abacaxi. Esses modelos são muito abrangentes, englobando uma grande variedade de sucos, vegetais e frutas, logo os resultados obtidos podem ser, por vezes, imprecisos. A concordância entre os valores de soluções de sacarose justificam-se porque a temperatura de transição depende não só do teor de sólidos, mas também da natureza dos mesmos (HEGEDUSIC et al., 1993) e o modelo de CHEN & NAGY (1987) é específico para esse sistema.

4.2.6. Fração de Água Congelada

Uma das características do congelamento de alimentos é a gradual variação na temperatura de congelamento, à medida que a mudança de fase ocorre. Isso tem como consequência a mudança contínua da fração de água congelada do sistema, abaixo da temperatura de início de congelamento. Esse processo de depressão do ponto de congelamento continua até que se atinja a fração de água ligada. A água ligada apresenta características muito diferentes da água livre; uma das mais excepcionais é a impossibilidade de ser congelada, mesmo a temperaturas muito baixas. As percentagens de água ligada, em relação à massa total do sistema, são mostradas na Tabela 4.15. Esses valores foram calculados a partir dos dados de entalpia para os respectivos sistemas.

Na Tabela 4.15, é possível perceber uma tendência nos dados de fração de água ligada. A fração de água ligada foi maior para os sistemas com maior teor de sólidos. É natural que isto tenha acontecido, pois um aumento no teor de sólidos significaria um maior número de moléculas de água envolvidas em interações com moléculas de soluto e provocaria um consequente aumento na fração de água ligada.

A fração de água ligada de um sistema depende muito da natureza de seus constituintes. Dois sistemas diferentes com praticamente os mesmos teores de sólidos (solução de sacarose e polpa de abacaxi a 15 °Brix, por exemplo) apresentaram frações de água ligada diferentes. Os sólidos constituintes desses dois sistemas são de natureza diferente. Enquanto um é composto exclusivamente de sacarose e água, o outro apresenta uma gama de componentes diferentes. Devido a essa especificidade, há interações diferentes entre as moléculas de soluto e água e, um consequente valor também diferente de água ligada.

Uma das prováveis razões para a fração de água ligada da polpa de abacaxi ter sido menor em relação à solução de sacarose, pode ser a presença de fibras no sistema real. Embora esses constituintes aumentem o teor de sólidos e se liguem a

moléculas de água, suas interações não são tão fortes, a ponto de se manterem inalteradas durante o congelamento. A maior capacidade da sacarose de “ligar” água talvez também explique o aumento considerável na fração de água ligada da polpa de abacaxi a 25 °Brix (com adição de sacarose), em relação à polpa a 15 °Brix.

Tabela 4.15 - Valores calculados de água ligada de solução de sacarose e polpa de abacaxi

Sistemas	Fração de água ligada (X_b)
Sol. sacarose 15 °Brix	0,0880
Sol. sacarose 25 °Brix	0,0902
Polpa de abacaxi 15 °Brix	0,0506
Polpa de abacaxi açucarada 25 °Brix	0,0699

A fração de água congelada, a cada temperatura, para os sistemas estudados foi determinada através da equação 3.3, que considera a temperatura inicial de congelamento e as frações de água inicial e água ligada no cálculo, além, é claro, da temperatura na qual a amostra se encontra. As frações de água congelada e não congelada em relação à massa total dos sistemas de solução de sacarose e polpa de abacaxi são mostradas na Tabela 4.16. A percentagem de água livre congelada em cada temperatura foi calculada como a relação percentual entre a água livre congelada ($X_g - X_b$) e a água livre inicial ($X_{w0} - X_b$). Esses resultados são apresentados na Figura 4.16, na qual a escala de temperatura foi invertida, na tentativa de melhor ilustrar a forma como se dá aumento da fração de água congelada ao longo do processo.

Tabela 4.16 - Frações de água congelada (X_g) e não-congelada (X_w) para os sistemas estudados, de acordo com a temperatura

Temperatura (°C)	Sol. Sacarose 15 °Brix		Sol. Sacarose 25 °Brix		Polpa de abacaxi 15 °Brix		Polpa de Abacaxi açucarada 25 °Brix	
	(X_w)	(X_g)	(X_w)	(X_g)	(X_w)	(X_g)	(X_w)	(X_g)
-1,13	0,848	0	-	-	-	-	-	-
-1,28	0,759	0,089	-	-	0,846	0	-	-
-1,89	0,542	0,306	0,746	0	0,590	0,256	-	-
-2,02	0,513	0,335	0,703	0,043	0,555	0,291	0,750	0
-5	0,260	0,588	0,338	0,408	0,254	0,592	0,345	0,405
-10	0,174	0,674	0,214	0,532	0,152	0,694	0,207	0,543
-15	0,145	0,703	0,173	0,573	0,118	0,728	0,162	0,588
-20	0,131	0,717	0,152	0,594	0,101	0,745	0,139	0,611
-25	0,122	0,726	0,140	0,606	0,091	0,755	0,125	0,625
-30	0,117	0,731	0,131	0,615	0,084	0,762	0,116	0,634
-35	0,112	0,736	0,126	0,620	0,080	0,766	0,109	0,641
-40	0,109	0,739	0,121	0,625	0,076	0,770	0,104	0,646

Os resultados mostram que a fração de água congelada dos sistemas aumentou rapidamente da temperatura de início de congelamento até cerca de -20 °C. Daí em diante, houve um aumento cada vez mais lento da água congelada; de -30 a -40 °C houve apenas um aumento de 2% , sendo que a - 40 °C, mais de 95% da água livre já estava totalmente congelada. Comportamento semelhante foi verificado em sistemas alimentícios apresentados na literatura, como por exemplo DICKERSON (1968), ROSS (1968), TOLEDO et al. (1968), KENT (1975).

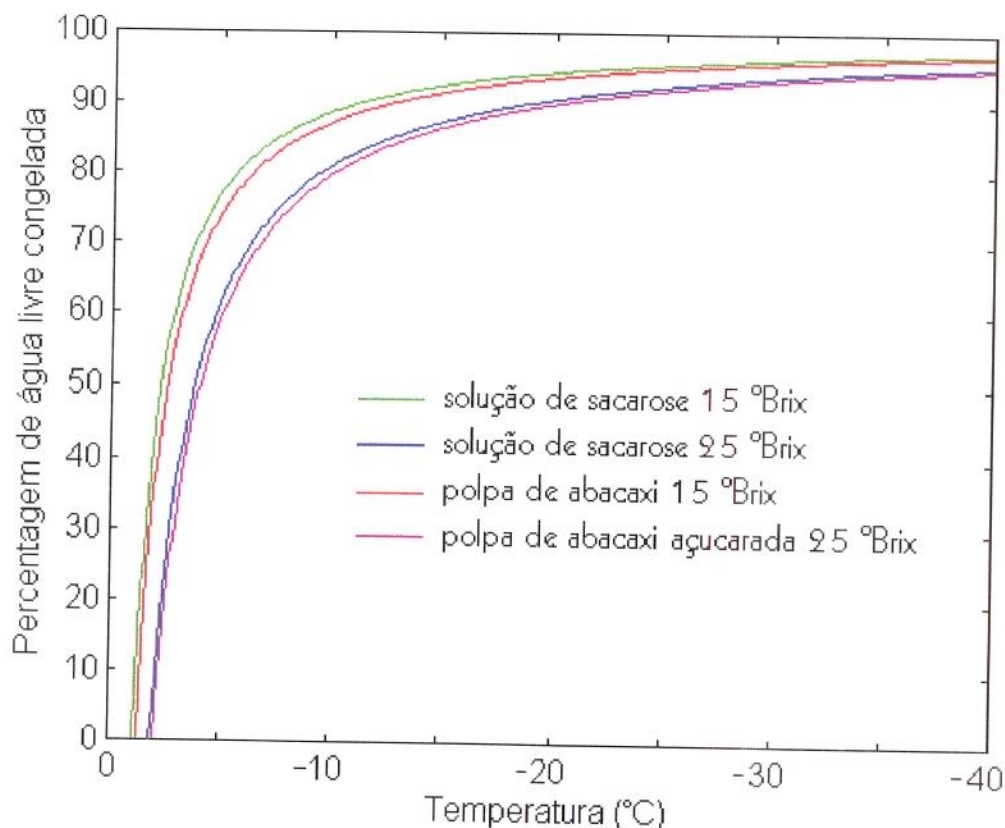


Figura 4.16 - Percentagem de água livre congelada nos sistemas estudados

As observações feitas aqui, logicamente, estão em acordo com os resultados de entalpia, apresentados na seção 4.2.3. Nas temperaturas imediatamente inferiores aa temperatura de início de congelamento, houve uma diminuição muito rápida na entalpia dos sistemas, devido à remoção do calor latente necessário para o congelamento das grandes quantidades de água. Nas etapas subsequentes, cada vez menos água foi congelada e portanto houve uma remoção cada vez menor do calor latente, por isso a entalpia decresceu de uma maneira lenta e gradual até -40 °C.

4.2.7. Condutividade Térmica

A condutividade térmica, k , para a solução de sacarose e polpa de abacaxi, foi determinada através da equação 2.2 e é apresentada na Tabela 4.17. O valor de k foi calculado a partir da densidade medida a 25 °C (seção 4.2.1), da difusividade térmica determinada acima do ponto de congelamento (seção 4.2.2) e do calor específico acima do ponto de congelamento, obtido a partir das curvas de entalpia (seção 4.2.4). No caso específico das soluções de sacarose, para as quais a difusividade térmica não foi medida, valores dessa propriedade tabelados a 30 °C (NARAYANA & MURTHY, 1981) foram usados.

Tabela 4.17 - Valores de condutividade térmica calculados para os sistemas estudados

Sistemas	Condutividade Térmica (W.m °C)
Sol. sacarose 15 °Brix	0,447
Sol. sacarose 25 °Brix	0,396
Polpa de abacaxi 15 °Brix	0,738
Polpa de abacaxi açucarada 25 °Brix	0,419

A tendência que se observa nos resultados de condutividade térmica era esperada. À medida que se aumenta o teor de sólidos solúveis há um decréscimo da condutividade térmica. Este comportamento se encontra representado pela equação 2.21 (SWEAT, 1986) e é relatado também em literatura. MIYAWAKI & PONGSAWATMANIT (1994) mediram a condutividade térmica de soluções de sacarose e observaram que, acima do ponto de congelamento, essa propriedade

diminuía ligeiramente com o aumento de concentração, devido a menor condutividade térmica do soluto comparada com a da água.

Os valores de condutividade térmica de soluções de açúcar de cana, a 30 °C, apresentados por REIDY (1968 citados por CHOI & OKOS, 1986) foram cerca de 30% maiores do que os obtidos, no presente trabalho, para soluções de sacarose à mesma concentração. Enquanto que os valores de MIYAWAKI & PONGSAWATMANIT (1994) se mostraram ligeiramente superestimados.

A condutividade térmica medida por SWEAT (1974) para abacaxi com 84,5% de umidade foi 0,549 W.m °C, que é 25% menor que o valor encontrado aqui para a polpa de abacaxi a 15 °C. Essa variação pode ser decorrente da diferença na estrutura entre a fruta e a polpa de abacaxi, já que a condutividade térmica é influenciada pela homogeneidade do sistema. Outra hipótese, talvez a mais provável e que também é válida para o caso das soluções de sacarose, é que a determinação indireta da condutividade térmica através da relação das outras propriedades termofísicas gera mais erro que a determinação experimental. Mesmo assim, a determinação indireta pode se constituir de uma primeira estimativa da condutividade térmica do sistema.

5.CONCLUSÕES E SUGESTÕES

1. As densidades medidas para os sistemas de solução de sacarose e polpa de abacaxi são coerentes com dados referenciados em literatura. Os valores da densidade da polpa de abacaxi a 15 e 25 °Brix foram respectivamente 1060,9 e 1103,8 kg/m³, enquanto que 1058,7 e 1101,9 kg/m³ foram as densidades medidas para as respectivas soluções de sacarose a 15 e 25 °Brix.

2. A densidade da polpa de abacaxi pode ser prevista através da densidade de soluções de sacarose, com um erro de 0,2%, para as concentrações estudadas. Sugere-se, para trabalhos posteriores, a determinação da densidade para um maior número de concentrações, a fim de obter correlações entre as densidades da polpa de abacaxi e a solução de sacarose.

3. O valor da difusividade térmica medida para polpa de abacaxi a 15 °Brix foi $1,84 \cdot 10^{-7}$ m²/s, que é aproximadamente 2% maior que o valor citado em literatura para uma polpa de abacaxi semelhante. Este resultado indica a adequação do método de DICKERSON (1965) para medida de difusividade térmica de polpas de frutas. Uma confirmação dessa idéia viria através da realização de mais experimentos utilizando outras polpas, cuja difusividade térmica já se encontra citada em literatura.

4. A difusividade térmica da polpa de abacaxi a 25 °Brix foi $1,74 \cdot 10^{-7}$ m²/s, que é menor, como esperado, que a difusividade térmica para o mesmo sistema a 15 °Brix.

5.. Na bibliografia pesquisada, não foram encontrados valores de entalpia para soluções de sacarose e polpa de abacaxi, o que nos leva a concluir que este trabalho é uma primeira fonte de dados dessa propriedade para esses sistemas.

6. Os modelos de entalpia de solução de sacarose e polpa de abacaxi, obtidos pelo método de ajuste dos mínimos quadrados dos dados observados de cada sistema, são altamente significativos, a nível de 99% de confiança. Esses modelos possuem a mesma forma da equação de SCHWARTZBERG (1976) e podem ser utilizados para a predição de entalpia de soluções de sacarose e polpa de abacaxi, a 15 e 25 °Brix, na faixa de - 40 a 20 °C.

7. A tentativa de propor um sistema modelo que representasse a entalpia da polpa de abacaxi apenas produziu bons resultados numa concentração de 15 °Brix, abaixo do ponto de congelamento. Os resultados indicam que parece haver uma influência maior da composição do soluto no comportamento da entalpia dos sistemas, à medida que a concentração aumenta. Outras tentativas poderiam ser realizadas com sistemas modelo de composição mais próxima à polpa de abacaxi, como por exemplo com a adição de ácido cítrico, gomas e outros açúcares, além da sacarose.

8. As curvas de calor específico, obtidas a partir dos modelos de entalpia de cada sistema, apresentaram um comportamento satisfatório, semelhante ao encontrado em literatura. Os valores obtidos para o calor específico de soluções de sacarose, acima do ponto de início de congelamento, foram apenas 15% menores do que os citados em bibliografia enquanto que para polpa de abacaxi, os valores ficaram dentro da faixa de calor específico de polpas e sucos de fruta.

9. As diferenças entre os valores experimentais e os preditos para o ponto de início de congelamento foram pequenas para o caso de soluções de sacarose. Para polpa de abacaxi, as diferenças são um pouco maiores, devido a abrangência do método de predição empregado.

10. Para um mesmo sistema, parece haver uma relação entre o teor de sólidos e a fração de água ligada. A fração de água ligada foi maior onde também foi maior o teor de sólidos. No entanto, a fração de água ligada da polpa de abacaxi foi menor em relação a solução de sacarose, à mesma concentração. Provavelmente, a polpa de abacaxi possui alguns componentes, que embora aumentem o teor de sólidos não formam interações tão fortes ou até nem interajam com moléculas de água.

11. Os resultados mostraram que a fração de água congelada dos sistemas estudados aumenta rapidamente da temperatura de início de congelamento até cerca de - 20 °C. Para temperaturas menores, há um aumento cada vez mais sutil da água congelada, de -30 a -40 °C há apenas um aumento de 2% , sendo que a -40 °C, mais de 95% da água livre já está totalmente congelada. Comportamento semelhante tem sido verificado em sistemas alimentícios apresentados em literatura.

12. A determinação indireta da condutividade térmica através da relação das outras propriedades termofísicas gera mais erro que a determinação experimental direta. No entanto, a determinação indireta pode se constituir de uma primeira estimativa da condutividade térmica do sistema.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVARADO, J. D. & ROMERO, C. H. Physical properties of fruits - I-II. Density and viscosity of juices as functions of soluble solids content and temperature. **Latin American Applied Research**, 19: 15-21, 1989.
- ALVARADO, J. D. Propiedades físicas de frutas. IV Difusividad y conductividad termica efectiva de pulpas. **Latin American Applied Research**, 24: 41-47, 1994.
- ALBIN, F. V., NARAYANA, K. B. MURTHY, S. S. & MURTHY V. K., Thermal diffusivities of some unfrozen and frozen food models. **Journal Food Technology**, 14: 361-367, 1979
- A.O.A.C. - Association of Official Analytical Chemists. **Official methods of analysis**. 11th Ed. Washington D.C., 1970.
- ASP, N. G. ; JOHANSSON, C. G.; HALLMER, H. & SILJESTROM, M. Rapid enzymatic assay of insoluble dietary fiber. **Journal Agriculture Food Chemistry**, 31: 476-482, 1983
- BAKSHI, A. S.; SMITH, D. E. & GAY, S. A. Effect of sweeteners and stabilizers on the thermal conductivity of ice cream. **Milchwissenschaft**, 40(8): 449-453, 1985.
- BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. Editora da UNICAMP, Campinas, 1995.
- BHOWMIK, S. R. & HAYAKAWA, K. A new method for determining the apparent thermal diffusivity of thermally conductive food. **Journal of Food Science**, 44(2): 469-474, 1979.
- BLEINROTH, E. W. **Série frutas tropicais nº2 - abacaxi**. 2.ed. Instituto de Tecnologia de Alimentos, Campinas, 1987.

CHANG, H. D. & TAO, L. C. Correlations of enthalpies of food systems. **Journal of Food Science**, 46: 1493-1497, 1981.

CHARM, S. E. **The fundamentals of food engineering**. Avi Publishing Company Inc., Westport, 1971.

CHEN C. S. Thermal properties modelling for freezing fruit and vegetable juice: correlation of heat content, specific heat and ice content. **Proceedings of the Florida State Horticultural Society** 97:82-84, 1984.

_____. Thermodynamic analysis of the freezing and thawing of foods: enthalpy and apparent specific heat. **Journal of Food Science**, 50: 1158-1162, 1985.

_____. Thermodynamic analysis of the freezing and thawing of foods: ice content and mollier diagram. **Journal of Food Science**, 50: 1163-1166, 1985.

_____. Bound water and freezing point depression of concentrate orange juices. **Journal of Food Science**, 53(3): 983-984, 1988.

CHEN, C. S. & NAGY, S. Prediction and correlation of freezing point depression for aqueous solutions. **Transactions of the ASAE** 30(4): 1176-1180, 1987.

CHEN, C. S.; NGUYEN, T. K. & BRADDOCK, R. J. relationship between freezing point depression and solute composition of fruit juice systems. **Journal of Food Science**, 55(2): 566-569, 1990.

CHOI, Y. & M. R. OKOS. The thermal properties of tomato juice concentrates. **Transactions of the ASAE** 26(1): 305-311, 1983.

_____. Thermal properties of liquid foods - review. In: **Physical and chemical properties of food**. ASAE publication 09-86, 1986.

CUNHA, G. A. P.; MATOS, A. P.; SOUZA, L. F. S.; SANCHES, N. F.; REINHARDT, D. H. R. C. & CABRAL, J. R. S. **A cultura do abacaxi**. EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Centro Nacional de Pesquisa de Mandioca e Fruticultura Tropical, Brasília, 1994.

DELGADO, A. E.; RUBIOLO, A. C. & GRIBAUDO, L. M. Characteristic temperatures determination for strawberry freezing and thawing. **Journal of Food Processing and Preservation**, 14: 231-240, 1990.

- _____. Effective heat capacity for strawberry freezing and thawing calculations. **Journal of Food Engineering**, 12: 165-175, 1990.
- DICKERSON, R. W. An apparatus for the measurement of thermal diffusivity of foods. **Food Technology** 19(5): 880-886, 1965.
- _____. Thermal Properties of Foods. In: **The freezing preservation of foods**. Vol.2. Eds. D. K. Tressler; W. B. Arsdell & M. J. Copley, WestPort, CT, 1968.
- DICKERSON R. W. & READ, R.B. Thermal diffusivity of meats. **ASHRAE Transactions**, Part I, 356-364, 1975.
- HAYES, C. F. Thermal diffusivity of papaya fruit (*Carica papaya* L., Var. Solo). **Journal of Food Science**, 49: 1119-1121, 1984.
- HEGEDUŠIĆ, V.; LORIĆ T. & PARMAC A. Influence of phase transition (freezing and thawing) on thermophysical and rheological properties of apple purée-like products. **Acta Alimentaria** 22(4): 337-349, 1993.
- HELDMAN, D. R. Predicting the relationship between unfrozen water fraction and temperature during food freezing using freezing point depression. **Transactions of the ASAE**, 17: 63-66, 1974.
- _____. Food properties during freezing. **Food Technology**, 36(2): 92-96, 1982.
- HELDMAN, D. R. & GORBY, D. P. Prediction of thermal conductivity in frozen foods. **Transactions of the ASAE**, 18: 740-744, 1975.
- HENSE, H. Avaliação dos parâmetros termofísicos e cinética de congelamento de cação. **Tese de Mestrado**, Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, 167 pag., 1990.
- HWANG, M. P. & HAYAKAWA, K. A specific heat calorimeter of foods. **Journal of Food Science**, 44: 435-438, 1979.
- KASAHARA, I. G. Transferencia de calor y propiedades termicas aplicadas a la congelacion de productos vegetales. In: **Temas en Transferencia de Calor y Propiedades Termofísicas en Refrigeracion y Congelacion de Alimentos**. Santiago do Chile, Ed.: KASAHARA, I. G., Maval, 132 pag., 1986.

- KENT, M. Fish muscle in the frozen state: time dependence of its microwave dielectric properties. **Journal Food Technology**, 10(1): 91-102, 1975.
- KEPPELER, R. A. & BOOSE, C. W. Thermal properties of frozen sucrose solutions. **Transations of the ASAE**, 13:335-339, 1970.
- KERR, W. L.; JU, J. & REID, D. S. Enthalpy of frozen foods determined by differential compensated calorimetry. **Journal of Food Science**, 58: 675-679, 1993.
- KLEEBERG, H. F. Estudo comparativo dos parâmetros termodinâmicos e da cinética de congelamento de filé de pescada (*Cyynoscion petranus*) cru e cozido. **Tese de Mestrado**, Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas, 1986.
- LAMB, J. Influence of water on the thermal properties of foods. **Chemistry and Industry**, 24: 1046-1048, 1976.
- LARKIN, J. W. & STEFFE, J. F. Experimental errors associated with the estimation of thermal diffusivity from thermal process data. **Journal of Food Science**, 52(2): 419-424, 1987.
- LIND, I. The measurement and prediction of thermal properties of food during freezing and thawing - A review with particular reference to meat and dough. **Journal of Food Engineering**, 13: 285-319, 1991.
- LIN, H. L. A mathematical model for freezing of calcium alginate gel balls. **Journal of Food Engineering**, 21: 305-313, 1994.
- LINDSAY, D. T. & LOVATT, S. J. Further enthalpy values of foods measured by an adiabatic calorimeter. **Journal of Food Engineering**, 23: 609-620, 1994.
- LÓPEZ-RAMOS A.; PALMISANO E.; DOMBEY A.; PIMENTEL, D.; FATÉS D. & GONZÁLEZ-MENDIZÁBAL D. Thermal properties of tropical fruits and vegetables. **Revista Española de Ciencia e Tecnología de Alimentos**, 33(3): 271-283, 1993.
- LOVRIC, T.; PILIZOTA, V. & JANEKOVIC, A. DSC Study of the thermophysical properties of aqueous liquid and semi-liquid foodstuffs at freezing temperatures. **Journal of Food Science**, 52(3): 772-776, 1987.
- LUNA, J. A. & BRESSAN, J. A. Heat transfer during brining of cuartirolo argentino cheese. **Journal of Food Science**, 50: 858-861, 1985.

- MAGEE, T. R. A. & BRANSBURG, T. Measurement of thermal diffusivity of potato, malt bread and wheat flour. **Journal of Food Engineering**, 25: 223-232, 1995.
- MIYAWAKI, O. & PONGSAWATMANIT, R. Mathematical analysis of the effective thermal conductivity of food materials in the frozen state. **Bioscience, Biotechnology and Biochemistry**, 58(7): 1222-1225, 1994.
- MOHSENIN, N. N. **Thermal properties of foods and agricultural materials**. Gordon and Breach Science Publishers, Inc., New York, 1980.
- NARAYANA, K. B. & MURTHY, M. V. K. Heat and mass transfer characteristics and The evaluation of thermal properties of moist food materials. **Transactions of the ASAE** 24: 789-793, 1981.
- NIEVA, F. S. & HERNÁNDEZ, I. Studies on the freezing *Red spanish and Smooth cayenne* pineapples. **Journal of Agriculyure of University of Puerto Rico**, 61(3): 354-360, 1977.
- PHAM, Q. T. Calculation of bound water in frozen food. **Journal of Food Science**, 52(1): 210-212, 1987.
- PHAM, Q. T.; WEE, H. K.; KEMP, R. M. & LINDSAY, D. T. Determination of the enthalpy of foods by an adiabatic calorimeter. **Journal of Food Engineering**, 21: 137-156, 1994.
- PIETROBON, C. L. R.; PEREIRA, N. C. & FREIRE, J. T. Determinação da condutividade térmica I - análise experimental. In: **Anais do XV Encontro sobre Escoamentos em Meios Porosos - 87**. Vol. 1: 150-161. Uberlândia, Universidade Federal de Uberlândia, 1988.
- POLLEY, S. L. SNYDER, O. P. & KOTNOUR, P. A compilation of thermal properties of foods. **Food Technology**, 34(11): 76-92, 1980.
- PONGSAWATMANIT, R & MIYAWAKI, O. Measurement of temperature-dependent ice fraction in frozen foods. **Bioscience, Biotechnology and Biochemistry**, 57(10): 1650-1654, 1993.
- RAMASWAMY, H. S. & TUNG, M. A. Thermophysical properties of apples in relation to freezing. **Journal of Food Science**, 46: 724-728, 1981.
- RAO, M. A.; BARNARD, J. & KENNY, J. F. Thermal diffusivity of Process Variety Squash and White Potatoes. **Transactions of the ASAE**, 18(6): 1188-1192, 1975.

- RAPUSAS, R. S. & DRISCOLL, R. H. Thermophysical properties of fresh and dried white onions slices. **Journal of Food Engineering**, 24: 149-164, 1995.
- RHA, C. Thermal Properties of Food Materials. In: **Theory, determination and control of physical properties of food materials**. Ed. C. Rha. Dordrecht, Holland, D. Reidel Publishing Company, 1975.
- RIEDEL, L. The refrigerating effect required to freeze fruits and vegetables. **Refrigerating Engineering**, 59(7): 670-673, 1951.
- ROSS, K. D. Differential scanning calorimetry of nonfreezable water in solute-macromolecule-water systems. **Journal of Food Science**, 43: 1812-1815, 1978.
- SÁ, M. M.; FIGUEIREDO, A. M.; CORREA, A.; SERENO, A. M. Apparent heat capacities, initial melting points and heats of melting of frozen fruits measured by differential scanning calorimetry. **Revista Española de Ciencia y Tecnología de Alimentos**, 34(2): 202-209, 1994.
- SASTRY, S. K. & DATTA, A. K. Thermal properties of frozen peas, clams and ice cream. **Can. Inst. Food Sci. Technol. J.**, 17(4): 242-246, 1984.
- SCHWARTZBERG, H. C. Effective heat capacities for the freezing and thawing of foods. **Journal of Food Science**, 41: 152-156, 1976.
- _____. Effective heat capacities for the freezing and thawing of foods. **Int. Inst. Refrig. Bull. Annexe 1**, 1977.
- _____. Mathematical analysis of the freezing and thawing of foods. **AIChE Summer Meeting**, Detroit, USA, August, 1981.
- SHORT, A. L. The temperature coefficient of expansion of raw milk. **Journal Dairy Research**, 22: 69, 1955.
- SINGH, R. P. Thermal diffusivity in food processing. **Food Technology**, 36(2): 87-91, 1982.
- SUCCAR, J. Estimation of thermophysical properties of food at freezing temperatures. **ASHRAE Transactions**, Part 2B, HI-85-07 N° 2: 312-332, 1985.
- SUCCAR, J. & HAYAKAWA, K. Empirical formulae for predicting thermal physical properties of food at freezing or desfreezing temperatures. **Lebensmittel Wissenschaft und Technologie**, 16: 326-331, 1983.

- _____. A method to determine initial freezing point of foods. **Journal of Food Science** 55(6): 1711-1712, 1990.
- SWEAT, V. E. Experimental values of thermal conductivity of selected fruits and vegetables. **Journal of Food Science**, 39: 1080-1083, 1974.
- _____. Thermal properties of foods. In: **Engineering properties of foods**. Editado por RAO, M. A. & RIZVI, S. S. H. New York, Marcel Dekker Inc., 397 pag., 1986.
- TELIS, V. R. N. Estudo das alterações estruturais na gema de ovo durante o congelamento. **Tese de Doutorado**, Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas, 1996.
- TOLEDO, R.; STEINBERG, M. P. & NELSON, A. I. Quantitative determination of bound water by NMR. **Journal of Food Science**, 33: 315-317, 1968.
- VAGENAS, G. K. & MARINOS- KOURIS D. Thermal properties of raisins. **Journal of Food Engineering**, 11: 147-158, 1990.
- VIRENDRA, K.; BHUMBLA, A. K.; SINGH & SINGH, Y. Prediction of thermal conductivity of fruit juices by a thermal resistance model. **Journal of Food Science**, 54(4): 1007-1012, 1989.
- WANG, N.; BRENNAN, J. G. The influence of moisture content and temperature on the specific heat of potato measured by differential scanning calorimetry. **Journal of Food Engineering**, 19(3): 303-310, 1993.

APÊNDICE 1

AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA

1.Distribuição de Resíduos

O exame dos resíduos é fundamental na avaliação da qualidade do ajuste de qualquer modelo. Entende-se por resíduo a diferença entre o valor predito e o valor observado. Um modelo que deixe resíduos consideráveis é obviamente um modelo ruim. O modelo ideal não deixaria resíduo algum, ou seja, todas as suas predições coincidiriam com os resultados observados.

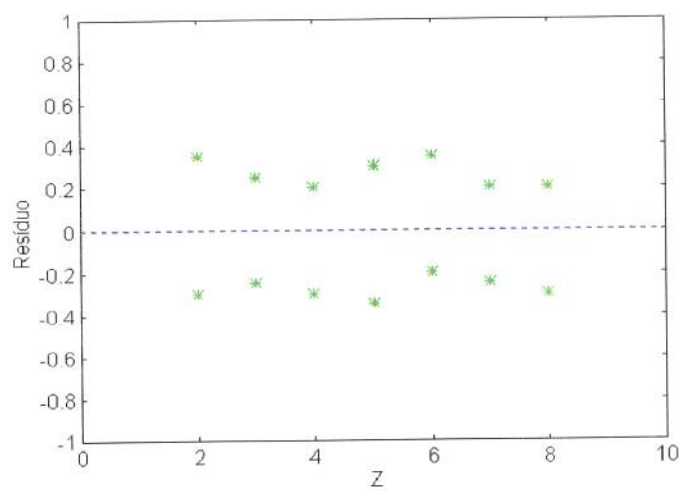


Figura A1.1 Gráfico de resíduos

Um gráfico de resíduos pode fornecer indícios do ajuste de um modelo. Caso o gráfico de resíduos apresente uma distribuição aleatória, ou seja não haja nada na distribuição que leve a suspeitas de anormalidade, o modelo pode ser considerado satisfatório. Se o modelo é satisfatório, devemos esperar que observações realizadas repetidamente em torno de um ponto Z_i se distribuam de forma que os resíduos positivos sejam tão freqüentes quanto os resíduos negativos, de tal modo que a média dos erros seja aproximadamente zero. Um gráfico típico de resíduos que se distribuem aleatoriamente é mostrado na Figura A1.1.

2. Análise de Variância

A análise de variância é outro procedimento usual de avaliação do desempenho de um modelo e começa pela análise dos desvios das observações em relação a média global. Supondo que para cada valor de Z_i , tenham sido determinadas n_i respostas obtidas em repetições. Usando o índice j para representar cada repetição, as respostas ou valores observados podem ser identificados por y_{ij} . O número total de respostas é n , e o número total de níveis é m . O desvio de um valor observado, em relação á média de todas as observações é $(y_{ij} - \bar{y})$ e pode ser decomposto em duas parcelas:

$$(y_{ij} - \bar{y}) = (\hat{y}_i - \bar{y}) + (y_{ij} - \hat{y}_i) \quad (A1.1)$$

A primeira parcela, $(\hat{y}_i - \bar{y})$, representa o afastamento da previsão do modelo para o ponto em questão, $\hat{y}_i$, em relação a média global, $\bar{y}$. A segunda parcela, $(y_{ij} - \hat{y}_i)$, é a diferença entre o valor observado e o previsto. Num modelo bem

ajustado, essa diferença deve ser pequena, ou seja, o desvio $(y_{ij} - \bar{y})$ deve ser aproximadamente igual ao desvio $(\hat{y}_i - \bar{y})$. Isso é outra maneira de dizer que as previsões estão em boa concordância. Essa comparação de desvios pode ser quantificada, elevando-se a equação (A1.1) ao quadrado e fazendo o somatório sobre todos os pontos:

$$\sum_i^m \sum_j^{ni} (y_{ij} - \bar{y})^2 = \sum_i^m \sum_j^{ni} \left[\left(\hat{y}_i - \bar{y} \right) + \left(y_{ij} - \hat{y}_i \right) \right]^2 \quad (\text{A1.2})$$

Considerando que:

$$\hat{y}_i = \bar{y} + b(Z_i - \bar{Z}) \quad (\text{A1.3})$$

a equação (A1.2) pode ser convertida a:

$$\sum_i^m \sum_j^{ni} (y_{ij} - \bar{y})^2 = \sum_i^m \sum_j^{ni} \left(\hat{y}_i - \bar{y} \right)^2 + \sum_i^m \sum_j^{ni} \left(y_{ij} - \hat{y}_i \right)^2 \quad (\text{A1.4})$$

Essas somas de quadrados de desvios costumam ser chamadas de somas quadráticas, ou **SQ**. Dessa forma, a equação (A1.4) pode ser lida como as equações (A1.5) ou (A1.6):

$$[\text{SQ em torno da média}] = [\text{SQ devida à regressão}] + [\text{SQ residual}] \quad (\text{A1.5})$$

$$\text{SQ}_T = \text{SQ}_R + \text{SQ}_r \quad (\text{A1.6})$$

Quando existem observações repetidas dentro de cada nível i , pode-se fazer uma estimativa do erro aleatório. Assim, o resíduo total deixado pelo modelo

pode ser decomposto em duas partes: uma, decorrente dos erros, e outra devido à falta de ajuste. A primeira parcela pode ser reduzida aperfeiçoando-se o modelo, a segunda, não.

$$\left(y_{ij} - \hat{y}_i\right) = \left(y_{ij} - \bar{y}_i\right) - \left(\hat{y}_i - \bar{y}_i\right) \quad (\text{A1.7})$$

Na equação (A1.7), $\bar{y}_i$ é a média das respostas observadas no nível i . Elevando ao quadrado essa equação e somando sobre todas as observações teremos do lado esquerdo a soma quadrática residual, SQ_r , e do lado direito com as somas quadráticas das duas parcela, de forma semelhante como ocorreu com a equação (A1.4):

$$\sum_i^m \sum_j^{n_i} \left(y_{ij} - \hat{y}_i\right)^2 = \sum_i^m \sum_j^{n_i} \left(\hat{y}_i - \bar{y}_i\right)^2 + \sum_i^m \sum_j^{n_i} \left(y_{ij} - \bar{y}_i\right)^2 \quad (\text{A1.8})$$

Como não depende das estimativas $\hat{y}_i$, o primeiro somatório do lado direito nada tem a ver com o modelo, refletindo apenas a dispersão das respostas repetidas ao redor de suas médias em cada nível. Esse termo se refere a medida do erro aleatório que afeta as respostas e é chamado de soma quadrática devido ao erro puro, SQ_{ep} . O segundo somatório, ao contrário, depende do modelo, e será tanto maior quanto mais as estimativas para um dado nível, $\hat{y}_i$, se afastarem do valor médio das respostas determinadas nesse nível, $\bar{y}_i$. Esse termo fornece uma medida da falta de ajuste do modelo às respostas observadas, sendo por isso chamado soma quadrática devida a falta de ajuste ou SQ_{faj} . Dessa forma, a equação (A1.8) pode ser lida:

$$SQ_r = SQ_{ep} + SQ_{faj} \quad (\text{A1.9})$$

A equação (A1.6) pode ser então, reescrita da seguinte forma:

$$SQ_T = SQ_R + SQ_{faj} + SQ_{ep} \quad (A1.10)$$

Através dessa equação, pode-se ver que uma parte das observações y_i em torno da média é descrita pela equação de regressão, e o restante fica por conta dos resíduos.

Quanto maior for a fração descrita pela regressão, SQ_R , em relação ao somatório quadrática total, SQ_T , melhor, será o ajuste do modelo. No entanto, há que se descontar da somatória quadrática total, aquela parcela que diz razão exclusiva ao erro aleatório e que não pode ser alterada mesmo com o ajuste do modelo. Assim, o fator R^2 representa o coeficiente de correlação entre os dados experimentais de entalpia e os valores previstos pelo modelo ajustado:

$$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T - SQ_{ep}} = \frac{\sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum (y_{ij} - \bar{y})^2 - \sum (y_{ij} - \bar{y}_i)^2} \quad (A1.11)$$

Cada soma quadrática tem associada a si um certo número de graus de liberdade, que indica quantos valores independentes envolvendo as n observações são necessários para determiná-la. Quando divididas pelos seus respectivos graus de liberdade, as somas quadráticas convertem-se em médias quadráticas. As médias quadráticas podem ser utilizadas para testar se a regressão é estatisticamente significativa. Admitindo que os erros seguem uma distribuição normal e não há relação entre Z e y , pode-se demonstrar que a razão entre as médias quadráticas MQ_R e MQ_r segue uma distribuição F:

$$\frac{MQ_R}{MQ_r} \approx F_{(p-1), (n-p)} \quad (A1.12)$$

onde **p** é o número de parâmetros do modelo e **(p-1)**, **(n-p)** são os graus de liberdade de **MQ_R** e **MQ_r**, respectivamente. Como esta equação só vale quando não há relação entre **Z** e **y**, testa-se a hipótese nula, usando o valor calculado de **MQ_R/MQ_r**. Se o valor de **MQ_R/MQ_r** for maior que **F_{(p-1),(n-2)}**, no nível de confiança desejado, a hipótese é descartada, ou seja há evidências de relação entre **Z** e **y**, tanto melhor quanto maior o valor de **MQ_R/MQ_r**. A razão **MQ_{faj}/MQ_{ep}** em comparação com **F_{(m-p),(n-m)}**, serve para avaliar se o modelo está ou não bem ajustado às observações. Valores altos de **MQ_{faj}/MQ_{ep}** significarão muita falta de ajuste.

Uma tabela de análise de variância para ajuste de um modelo é mostrada a seguir.

Tabela A1.1 - Tabela de análise de variância para ajuste de um modelo

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Número de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	$SQ_R = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	p-1	$MQ_R = SQ_R/(p-1)$
Resíduos	$SQ_r = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \hat{y}_i)^2$	n-p	$MQ_r = SQ_r/(n-p)$
Falta de Ajuste	$SQ_{faj} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$	m-p	$MQ_{faj} = SQ_{faj}/(m-p)$
Erro Puro	$SQ_{ep} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$	n-m	$MQ_{ep} = SQ_{ep}/(n-m)$
Total	$SQ_T = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y})^2$	n-1	