



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA AGRÍCOLA
COPEAG - COORD. DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENG. AGRÍCOLA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA

Dissertação de Mestrado

**DIFUSÃO DE MASSA EM CORPOS ESFÉRICOS:
SOLUÇÕES ANALÍTICAS E NUMÉRICAS, MODELAGENS E
APLICAÇÃO NA SECAGEM DE UVAS SEM SEMENTES**

PEDRO LUIZ DO NASCIMENTO

**Campina Grande
Paraíba**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA AGRÍCOLA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**DIFUSÃO DE MASSA EM CORPOS ESFÉRICOS:
SOLUÇÕES ANALÍTICAS E NUMÉRICAS, MODELAGENS
E APLICAÇÃO NA SECAGEM DE UVAS SEM SEMENTES**

AUTOR: Pedro Luiz do Nascimento

ORIENTADORES: Prof. Dr. Wilton Pereira da Silva
Prof.^a. Dr.^a. Josivanda Palmeira Gomes

Campina Grande, dezembro de 2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA

DIFUSÃO DE MASSA EM CORPOS ESFÉRICOS:
SOLUÇÕES ANALÍTICAS E NUMÉRICAS, MODELAGENS
E APLICAÇÃO NA SECAGEM DE UVAS SEM SEMENTES

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola da Universidade Federal de Campina Grande como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Agrícola.

AUTOR: Pedro Luiz do Nascimento

ORIENTADORES: Prof. Dr. Wilton Pereira da Silva

Prof.^a Dr.^a Josivanda Palmeira Gomes

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Processamento e Armazenamento de
Produtos Agrícolas

Campina Grande – Paraíba

Dezembro, 2013

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

- N244d Nascimento, Pedro Luiz do.
Difusão de massa em corpos esféricos: soluções analíticas e numéricas, modelagens e aplicação na secagem de uvas sem sementes / Pedro Luiz do Nascimento. – Campina Grande, 2013.
103 f. : il.
- Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais.
- "Orientação: Prof. Dr. Wilton Pereira da Silva, Prof^a. Dr^a. Josivanda Palmeira Gomes".
- Referências.
1. Otimização. 2. Condição de Contorno Convectiva. 3. Modelo de Difusão. 4. Geometria Esférica e Modelos Empíricos. I. Silva, Wilton Pereira da. II. Gomes, Josivanda Palmeira. III. Título.

CDU 634.8 (043)

DIGITALIZAÇÃO:

SISTEMOTECA - UFCG



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AGRÍCOLA



PARECER FINAL DO JULGAMENTO DA DISSERTAÇÃO

PEDRO LUIZ DO NASCIMENTO

**DIFUSÃO DE MASSA EM CORPOS ESFÉRICOS: SOLUÇÕES ANALÍTICAS E
NUMÉRICAS, MODELAGENS E APLICAÇÃO NA SECAGEM
DE UVAS SEM SEMENTES**

BANCA EXAMINADORA

PARECER



Dr. Wilton Pereira da Silva
Orientador (UAF/UECG)

APROVADO



Dr. Josivanda Palmeira Gomes
Examinador (UAEA/UFPG)

APROVADO



Dr. Cleide Maria D. P. S. e Silva
Examinadora (UAF/UFPG)

APROVADO



Dr. Laerson Duarte da Silva
Examinador (UAF/UFPG)

APROVADO



Dr. Marcos José de Almeida Gama
Examinador (UAF/UFPG)

APROVADO

DEZEMBRO DE 2013

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho:

A Deus, todo poderoso, por me conceder coragem para a realização deste trabalho, dando-me força para superar os problemas no dia a dia da vida.

A meus pais, João Luiz do Nascimento e Severina Antônia de Lima (em memória)

A minha querida companheira, Sonia Maria Cardoso Ferreira, pela compreensão, incentivo, apoio e dedicação em todas as horas.

A meus queridos filhos, Pedro Paulo, Saulo Samuel, Pedro Luiz Junior, Thiago Luiz Siqueira Nascimento (em memória) e a minha querida filha, Ana Cecília, que me encorajaram nas adversidades surgidas durante toda a realização e conclusão desta dissertação.

A minha querida neta, Ana Graziela.

A meus queridos irmãos e irmãs, pelo valioso apoio.

Ao meu colega e Professor Dr. Wilton Pereira da Silva, pelo incentivo durante tantos anos e somente nesses últimos dois anos é que resolvi a conclusão desta dissertação.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me ter concedido paciência, força e muita coragem nas dificuldades e nos momentos difíceis da vida, possibilitando-me superá-los.

Aos meus orientadores, professor Wilton Pereira da Silva e professora Josivanda Palmeira Gomes, pela orientação e ajuda na realização deste trabalho.

À Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, na pessoa de Dermeval Araújo Furtado pela atenção e apoio nos últimos meses.

Aos meus professores, João Evangelista (Fenômenos de Transporte), Antonio Gilson de Lima (Termodinâmica), Josivanda e Francisco de Assis (Armazenagem de Produtos Agrícolas), Mario Eduardo (Secagem de Produtos Agrícolas), Maria Elita (Propriedades Físicas de Produtos Agrícolas), Wilton Pereira da Silva (Introdução ao Visual Fortran e Volumes Finitos I), Alexandre José Queiroz (Seminário de Engenharia Agrícola), e professor Francisco de Assis Santos (Estatística Aplicada à Engenharia Agrícola)

A todos os colegas que cursaram disciplinas nos mesmos períodos.

Ao Professor Marcos José de Almeida Gama, pelo aconselhamento insistente na realização deste trabalho.

Ao professor Alexandre José de Almeida Gama, pelo apoio e incentivo na busca da realização desta dissertação.

Aos membros da Banca Examinadora, por disponibilizarem seu tempo na avaliação deste trabalho.

À professora Cleide, pelo apoio em disponibilizar seu tempo para acompanhamento deste trabalho.

Aos funcionários do Laboratório de Processamento e Armazenamento de Produtos Agrícolas (LAPPA), em especial ao Renato, pela valiosa ajuda e ao Luizinho, funcionário da UAEA, pelo apoio, sempre que necessário.

Aos funcionários da secretaria de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola.

Aos colegas da UAF, em especial ao professor Laerson Duarte, colega de sala na UAF e colega de disciplina Física Experimental II e Laboratório de Ótica, Eletricidade e Magnetismo.

A todos que contribuíram, direta ou indiretamente, na realização desta dissertação.

À Universidade Federal de Campina Grande, pela oportunidade da realização deste trabalho.

Aos funcionários do Laboratório de Ensino de Física Anthony Jean, Waldemir Soares, Edvaldo Araújo e Edite da Silva, com quem convivo todos os dias, meu muito obrigado.

SUMÁRIO

| | |
|---|-----|
| LISTA DE TABELAS | xi |
| LISTA DE FIGURAS | xii |
| NOMENCLATURA | xv |
| RESUMO | xix |
| ABSTRACT | xx |
| CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 – Metodologia..... | 2 |
| 1.2 – Objetivos..... | 2 |
| 1.2.1 – Objetivo geral..... | 3 |
| 1.2.2 – Objetivo específico..... | 3 |
| CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 5 |
| 2.1 – Alguns conceitos de secagem..... | 6 |
| 2.1.1 – Medição de massa..... | 6 |
| 2.1.2 – Teor de umidade..... | 6 |
| 2.1.3 – Teor de umidade médio..... | 7 |
| 2.1.4 – Teor de umidade de equilíbrio..... | 8 |
| 2.1.5 – Umidade relativa do ar..... | 10 |
| 2.2 – Secagem em geral..... | 10 |
| 2.2.1 – Secagem de uvas sem sementes..... | 12 |
| 2.3 – Alguns trabalhos sobre secagem..... | 13 |
| 2.4 – Modelos para descrição de secagem..... | 15 |
| 2.4.1 – Modelo empírico..... | 16 |
| 2.4.2 – Modelo semi-empírico..... | 16 |
| 2.4.3 – Modelo de Newton..... | 16 |

| | |
|---|-----------|
| 2.4.4 – Modelo de Page..... | 17 |
| 2.4.5 – Modelo de Thompson..... | 18 |
| 2.4.6 – Modelo de Wang e Singh..... | 18 |
| 2.4.7– Modelo de Roa e Macedo..... | 18 |
| 2.4.8 – Modelo de Sharaf e Eldeenet..... | 18 |
| 2.4.9 – Modelo de Cavalcanti Mata..... | 18 |
| 2.4.10 – Difusão Líquida..... | 18 |
| 2.4.11 – Soluções da equação de difusão..... | 21 |
| 2.4.11.1 – Solução Analítica..... | 21 |
| 2.4.11.2 – Solução Numérica..... | 22 |
| 2.5 – Mecanismos físicos e modelos de secagem..... | 22 |
| 2.6 – Alguns tipos de pré-tratamentos..... | 23 |
| 2.6.1 – Alguns trabalhos sobre pré-tratamento..... | 25 |
| 2.7 – Uvas sem sementes..... | 27 |
| 2.7.1 – Uvas sem sementes Sultanas..... | 29 |
| 2.8 – Secagem de produtos agrícolas..... | 30 |
| | |
| CAPÍTULO 3 – MATERIAL E MÉTODOS..... | 33 |
| 3.1 – Equação de difusão..... | 33 |
| 3.2 – A equação de difusão e condição de contorno convectiva..... | 34 |
| 3.3 – Solução analítica para condição de contorno convectiva..... | 35 |
| 3.4 – O método da bisseção..... | 37 |
| 3.5 – Soluções numéricas: discretizações..... | 38 |
| 3.5.1 – Volumes de controle internos..... | 40 |
| 3.5.2 – Volumes de controle número 1..... | 41 |
| 3.5.3 – Volumes de controle no contorno..... | 42 |
| 3.5.3.1 – Condição de contorno do terceiro tipo..... | 42 |
| 3.5.3.2 – Condição de contorno do primeiro tipo..... | 43 |
| 3.6 – Valor médio para o teor de umidade..... | 44 |
| 3.7 – Difusividade efetiva de massa..... | 44 |
| 3.8 – Otimização..... | 45 |
| 3.9 – Software..... | 47 |
| 3.10 – Modelos de difusão..... | 47 |

| | |
|---|-----------|
| 3.10.1 – Modelo 1..... | 47 |
| 3.10.2 – Modelo 2..... | 48 |
| 3.10.3 – Modelo 3..... | 48 |
| 3.10.4 – Modelo 4..... | 48 |
| 3.10.5 – Modelo 5..... | 48 |
| 3.11 – Modelos empíricos e taxas de secagem..... | 48 |
| 3.11.1 – Modelo de Newton..... | 49 |
| 3.11.2 – Modelo de Henderson e Pabis..... | 50 |
| 3.11.3 – Modelo de Page..... | 51 |
| 3.11.4 – Modelo de Silva et alli..... | 51 |
| 3.11.5 – Modelo de Peleg..... | 52 |
| 3.11.6 – Modelo de Wang e Singh..... | 52 |
| 3.12 – Dados experimentais..... | 53 |
| 3.13 – Algoritmo TDMA..... | 56 |
| 3.14 – Informações gerais..... | 58 |
| CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 59 |
| 4.1 – Modelo 1: Volume e difusividade constante com condição de contorno de equilíbrio..... | 59 |
| 4.2 – Modelo 2: Difusividade constante, volume variável com condição de contorno de equilíbrio..... | 63 |
| 4.3 – Modelo 3: Volume e difusividade constantes com condição de contorno de convectiva..... | 65 |
| 4.4 – Modelo 4: Difusividade constante, volume variável com condição de contorno de convectiva..... | 67 |
| 4.5 – Modelo 5: Difusividade e volume variáveis com condição de contorno de convectiva..... | 69 |
| 4.6 – Modelo de Newton..... | 73 |
| 4.7 – Modelo de Henderson e Pabis..... | 75 |
| 4.8 – Modelo de Page..... | 77 |
| 4.9 – Modelo de Silva et alli..... | 79 |
| 4.10 – Modelo de Peleg..... | 81 |
| 4.11 – Modelo de Wang e Singh..... | 83 |

| | |
|--|-----------|
| 4.13 – Discussão sobre os resultados obtidos..... | 85 |
| 4.13.1 – Modelos empíricos..... | 85 |
| 4.13.2 – Modelos de difusão..... | 86 |
| 4.13.3 – Análise dos melhores modelos de secagem..... | 87 |
| CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES..... | 89 |
| 5.1 – Conclusões..... | 89 |
| 5.1.1 – Modelos empíricos..... | 89 |
| 5.1.2 – Modelos de difusão..... | 90 |
| 5.1.3 – Comparação entre modelos de difusão e modelos empíricos..... | 90 |
| 5.2 – Sugestões para trabalhos futuros..... | 91 |
| CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 92 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|--------------|---|----|
| TABELA 2.1 – | Equações empíricas para o cálculo do teor de umidade de equilíbrio, em que T (°C) e UR (%) são a temperatura e a umidade relativa do ar de secagem..... | 9 |
| TABELA 3.1 – | Dados da cinética de uvas sem sementes..... | 55 |
| TABELA 4.1 – | Difusividade efetiva de massa obtida através de otimização para a condição de contorno do primeiro tipo considerando o volume constante..... | 60 |
| TABELA 4.2 – | Expressões para a difusividade efetiva de massa como uma função do teor de umidade local adimensional considerando volume variável..... | 69 |
| TABELA 4.3 – | Principais resultados obtidos com modelos empíricos | 86 |
| TABELA 4.4 – | Principais resultados obtidos com modelos de difusão. | 86 |

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|---------------|--|----|
| FIGURA 2.1 – | Uvas sem sementes Sultanas. Fonte: Leão (2005) | 30 |
| FIGURA 3.1 – | (a) Malha uniforme: N volumes de controle com espessura, Δr (b) Volume de controle com ponto nodal P e os seus vizinhos a oeste (W) e a leste (E)..... | 39 |
| FIGURA 3.2 – | Dados da cinética de secagem de uvas sem sementes..... | 54 |
| FIGURA 4.1 – | Simulação supondo volume e difusividade constante com condição de contorno de Dirichlet, (modelo 1)..... | 61 |
| FIGURA 4.2 – | Distribuição de erro do modelo 1: (a) Erro médio: $9,77 \times 10^{-3}$; (b) ajuste de um polinômio de grau 5 aos erros: $R^2 = 0,9924$ | 62 |
| FIGURA 4.3 – | Simulação para difusividade constante, com condição de contorno de Dirichlet e com volume variável (modelo 2)..... | 63 |
| FIGURA 4.4 – | Distribuição dos erros para o modelo 2 (a) erro médio: $9,35 \times 10^{-3}$; (b) ajuste de um polinômio de grau 5 aos erros: $R^2 = 0,9848$ | 64 |
| FIGURA 4.5 – | Modelo 3: Ajuste de Eq. (3.13) a uma parte dos dados experimentais ($F_o > 0,2$). | 65 |
| FIGURA 4.6 – | Modelo 3: Simulação considerando todos os pontos experimentais..... | 66 |
| FIGURA 4.7 – | Distribuição dos erros para o modelo 3: (a) erro médio: $1,4970 \times 10^{-2}$; (b) ajuste de um polinômio de grau 5 aos erros: $R^2 = 0,9963$ | 66 |
| FIGURA 4.8 – | Simulação para a condição de contorno de Cauchy, com volume variável e difusividade efetiva constante (modelo 4).. | 68 |
| FIGURA 4.9 – | Distribuição dos erros para o modelo 4: (a) erro médio: $2,44 \times 10^{-3}$; (b) ajuste de um polinômio de grau 5 aos erros: $R^2 = 0,9704$ | 68 |
| FIGURA 4.10 – | Melhores funções obtidas para a difusividade efetiva de massa como função do teor de umidade local adimensional (modelo 5)..... | 70 |
| FIGURA 4.11 – | Simulação para a condição de contorno de Cauchy, com | |

| | | |
|---------------|--|----|
| | volume variável e a expressão para a difusividade efetiva de massa, dada pela função 1, na Tab.2 (modelo 5)..... | 70 |
| FIGURA 4.12 – | Distribuição dos erros para o modelo 5: (a) erro médio: $2,68 \times 10^{-5}$; (b) ajuste de um polinômio de grau 5 aos erros: $R^2 = 0,6821$ | 71 |
| FIGURA 4.13 – | Gráficos de contorno (sem escala) mostrando a distribuição radial de umidade nos instantes: (a) 13510s; (b) 26320s; (c) 41250s; (d) 59740s..... | 72 |
| FIGURA 4.14 – | Ajuste do modelo de Newton aos dados experimentais da cinética de secagem de uvas..... | 73 |
| FIGURA 4.15 – | Taxa de secagem de uvas dada pelo modelo de Newton..... | 74 |
| FIGURA 4.16 – | Tempo de secagem de uvas em função da razão de umidade dado pelo modelo de Newton..... | 75 |
| FIGURA 4.17 – | Ajuste do modelo de Henderson e Pabis obtido para os dados experimentais..... | 75 |
| FIGURA 4.18 – | Taxa de secagem de uvas dada pelo modelo de Henderson Pabis..... | 76 |
| FIGURA 4.19 – | Tempo de secagem em função da razão de umidade dado pelo modelo de Henderson e Pabis..... | 77 |
| FIGURA 4.20 – | Gráfico do modelo de Page ajustado aos dados experimentais da secagem..... | 77 |
| FIGURA 4.21 – | Gráfico da taxa de secagem obtido através do modelo de Page..... | 78 |
| FIGURA 4.22 – | Tempo em função da razão de umidade para o modelo de Page..... | 79 |
| FIGURA 4.23 – | Gráfico do modelo de Silva et alli obtido ajustado aos dados experimentais..... | 79 |
| FIGURA 4.24 – | Gráfico da taxa de secagem obtido através do modelo de Silva et alli..... | 80 |
| FIGURA 4.25 – | Tempo em função da razão de umidade para o modelo de Silva et alli..... | 81 |

| | |
|---|----|
| FIGURA 4.26 – Cinética de secagem de uvas sem sementes usando o modelo de Peleg ajustado aos dados experimentais..... | 81 |
| FIGURA 4.27 – Taxa de secagem de uva sem sementes obtida através do modelo de Peleg..... | 82 |
| FIGURA 4.28 – Tempo em função da razão de umidade dado pelo o modelo de Peleg..... | 83 |
| FIGURA 4.29 – Gráfico do modelo de Wang e Singh ajustado aos dados experimentais..... | 83 |
| FIGURA 4.30 – Gráfico da taxa de secagem obtido através do modelo de Wang e Singh..... | 84 |
| FIGURA 4.31 – Tempo em função da razão de umidade dado pelo o modelo de Wang e Singh..... | 85 |

NOMENCLATURA

Letras Latinas

| | |
|--|-----------------------------------|
| a, b – Parâmetro de ajuste | [s ⁻¹] |
| A – Parâmetro da difusividade variável | [s ⁻¹] |
| A ₁ A ₂ A ₃ – Parâmetro de ajuste | [-] |
| A _e , A _p , A _w – Coeficiente da equação de difusividade discretizada | [-] |
| B – Termo fonte | [-] |
| B ₁ – Parâmetro de ajuste | [-] |
| B _n – Coeficiente da solução analítica para teor de umidade médio | [-] |
| Bi – Número de Biot | [-] |
| C _n – Coeficiente dos termos da série | [s ⁻²] |
| D – Difusividade efetiva de massa | [m ² s ⁻¹] |
| D – Coeficiente de difusão de líquido | [m ² s ⁻¹] |
| D ₀ – Coeficiente limite de difusão | [m ² s ⁻¹] |
| D _b – Difusividade efetiva de massa no contorno | [m ² s ⁻¹] |
| D _e – Coeficiente de difusão na fronteira leste | [m ² s ⁻¹] |
| D _w – Coeficiente de difusão na fronteira oeste | [m ² s ⁻¹] |
| Δr – Espessura do volume de controle | [m] |
| E – Energia de ativação | [kJ mol ⁻¹] |
| h – Coeficiente de transferência convectiva de massa | [m s ⁻¹] |
| k – Constante de secagem | [s ⁻¹] |
| m – Massa | [kg] |
| m _s – Massa seca do corpo | [kg] |
| m _{h₂o} – Massa de água | [kg] |
| \bar{M} – Valor médio do teor de umidade | [kg kg ⁻¹] |
| M – Teor de umidade em base seca | [kg kg ⁻¹] |
| M ₀ – Teor de umidade inicial em base seca | [kg kg ⁻¹] |

| | |
|--|---|
| M_b – Teor de umidade no contorno em base seca | $[\text{kg kg}^{-1}]$ |
| M_e – Teor de umidade a leste | $[\text{kg kg}^{-1}]$ |
| M_{eq} – Teor de umidade de equilíbrio em base seca | $[\text{kg kg}^{-1}]$ |
| M_i^{exp} – Teor de umidade medido no ponto experimental “i” em base seca | $[\text{kg kg}^{-1}]$ |
| M_i^{sim} – Teor de umidade simulado em base seca | $[\text{kg kg}^{-1}]$ |
| M_j – Teor de umidade do volume de controle “j” | $[\text{kg kg}^{-1}]$ |
| M_p – Teor de umidade no ponto nodal P | $[\text{kg kg}^{-1}]$ |
| M_w – Teor de umidade a oeste | $[\text{kg kg}^{-1}]$ |
| N_p – Número de pontos experimentais | $[-]$ |
| P_{VS} – Pressão de vapor saturado | $[\text{Pa}]$ |
| P_V – Pressão de vapor de água no ar | $[\text{Pa}]$ |
| P_1, P_2, P_k, P_n – Parâmetro do algoritmo TDMA | $[-]$ |
| q – Define o sistema de coordenadas | $[-]$ |
| Q_1, Q_2, Q_k, Q_n – Parâmetro do algoritmo TDMA | $[-]$ |
| r – Posição no interior da esfera | $[\text{m}]$ |
| r_p – Posição no interior da esfera no ponto nodal P | $[\text{m}]$ |
| r_e – Posição no interior da esfera na fronteira leste | $[\text{m}]$ |
| r_w – Posição no interior da esfera na fronteira oeste | $[\text{m}]$ |
| R – Constante universal dos gases ideais | $[\text{J.kg}^{-1}\text{K}^{-1}.\text{mol}^{-1}]$ |
| RX – Razão de umidade | $[-]$ |
| S – Termo fonte | $[-]$ |
| t – Tempo de secagem | $[\text{s}]$ |
| UR – Umidade relativa do ar | $[\%]$ |
| V – Volume | $[\text{m}^3]$ |
| V_j – Volumes dos volumes do contorno “j” | $[\text{m}^3]$ |
| X – Teor de água do produto | $[\text{kg kg}^{-1}]$ |
| X^* – Razão de umidade do produto | $[-]$ |

| | |
|---|-------------------------|
| X_e – Teor de água de equilíbrio | [kg kg ⁻¹] |
| X_0 – Teor de água inicial | [kg kg ⁻¹] |
| \bar{X} – Teor de umidade médio | [kg kg ⁻¹] |
| \bar{X}_{bu} – Teor de umidade em base úmida | [-] |
| \bar{X}_{bs} – Teor de umidade em base seca | [-] |
| \bar{X}_i^{exp} – Teor de umidade experimental | [kg kg ⁻¹] |
| \bar{X}_i^{sim} – Teor de umidade simulado | [kg kg ⁻¹] |

Letras Gregas

| | |
|--|-----|
| α – Resultado | [-] |
| α_{ob} – É o valor obtido para α | [-] |
| α_v – É o valor verdadeiro para α | [-] |
| Γ^Φ – Difusividade da variável dependente Φ | [-] |
| Δ – Variação | [-] |
| λ – Parâmetro do processo de difusão | [-] |
| μ_n – Raízes da equação característica para esfera | [-] |
| $1/\sigma_i^2$ – Peso estatística referente ao ponto “i” | [-] |
| Φ – Variável de interesse no processo de difusão | [-] |
| χ^2 – Qui-quadrado | [-] |
| ∇ – Gradiente | [-] |

Sobrescritos

| |
|--|
| 0 – Tempo anterior |
| e – Face leste do volume de controle |
| p – Nó do volume de controle em estudo |
| q – Expoente da posição radial r |

Subscritos

bs – Base seca

bu – Base úmida

eq – Equilíbrio

e, w – Fronteiras leste e oeste de um volume de controle

H₂O – Água

i – Inicial

s – Seco

v – Vapor

vs – Vapor saturado

RESUMO

Visando à conservação de produtos da indústria agrícola é indispensável no processo de secagem, conhecer as características e propriedades do material que está sendo estudado a fim de desenvolver o controle e dimensionar o local para armazenagem. Neste trabalho são aplicados a difusão líquida e alguns modelos empíricos, além de descrever e desenvolver modelos, comparar entre si e escolher o melhor modelo para secagem de uvas sem sementes, para a produção de passas. No estudo da secagem empregou-se a difusão líquida para descrever o processo da cinética de secagem em coordenadas esféricas. Estudaram-se modelos que foram analisados considerando-se as condições de contorno dos primeiro e terceiro tipos, com valores constantes e variável para o volume V , com difusividade efetiva de massa constante e variável, D , e coeficiente de transferência conectiva de massa constante, h . As soluções da equação de difusão (analítica e numérica) foram utilizadas para determinação de D e h a partir dos experimentos da literatura sobre secagem de uvas sem sementes. Para os dados analisados na simulação da cinética de secagem verificou-se que o melhor modelo deve considerar: 1) encolhimento; 2) condição de contorno convectiva; 3) e difusividade efetiva de massa variável. Após a análise dos resultados constatou-se que o melhor modelo para descrever os dados experimentais analisados é o difusivo. A expressão que melhor descreve e representa a difusividade efetiva de massa é uma função dada pelo cosseno hiperbólico do teor de umidade local. Para este caso os erros entre os dados experimentais e a simulação numérica podem ser considerados de distribuição aleatória.

Palavras-chave: otimização, condição de contorno convectiva, modelo de difusão, geometria esférica e modelos empíricos.

ABSTRACT

In drying process for the conservation of agricultural products, it is indispensable to know the characteristics and properties of the materials that are used in order to develop the control and to dimension the place that will be used for storage. In this work it will be studied the liquid diffusion and some empirical models, and it will be made comparisons between the models, choosing the best one to describe drying of seedless grapes with the goal to produce raisins. In the drying study it was employed the liquid diffusion to describe the kinetics process of drying in spherical coordinates. In this work were studied models that will be analyzed considering boundary condition of the first and the third kind, constant and variable volume V , constant and variable effective mass diffusivity D , and constant convective mass transfer coefficient, h . The solutions of the diffusion equation (analytic and numerical) were used to determinate D and h using datasets from the literature. It was verified that the best model to describe drying of seedless grape must consider: 1) shrinkage; 2) boundary condition of the third kind; 3) variable effective mass diffusivity. After the analysis of the simulated data it was found that the best model for the diffusivity is a function of the type hyperbolic cosine. For this case, the errors may be considered with a random distribution.

Keywords: optimization, convective boundary condition, diffusivity model, spherical geometry and empirical models

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Em todas as partes do mundo uma atividade industrial importante é aquela referente à produção de alimentos. Em diversos setores da indústria de alimentos uma das etapas essenciais no processo produtivo, tanto do ponto de vista econômico quanto da qualidade do produto final, consiste em sua secagem. A necessidade de estudos de processos de secagem com reflexos na qualidade do produto final a custos mais acessíveis faz, deste trabalho de pesquisa, uma atividade significativa. Pretende-se, com esta pesquisa, colocar à disposição de interessados subsídios teóricos no tocante à transferência de massa nos processos de secagem de sólidos com forma esférica, incluindo variações dimensionais, bem como propriedades termo-físicas variáveis, o que ainda é pouco discutido pela comunidade científica: normalmente, lança-se mão de equações empíricas na descrição de processos de secagem, o que implica, quase sempre, no descarte de variações de parâmetros termo-físicos e de volume.

Assim, diante da escassez de pesquisas em fenômenos de difusão de massa em corpos esféricos enfocando parâmetros termo-físicos variáveis, em particular na sua determinação através de conceitos de otimização, esta pesquisa deverá conter aspectos

inovadores, fornecendo novos subsídios à comunidade científica com relação à descrição de secagem de produtos.

1.1 – Metodologia

A presente pesquisa foi desenvolvida com suporte dos laboratórios disponíveis no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola do CTRN/UFCG, e realizada sob a forma de estudos dirigidos e elaboração de trabalhos, tendo em vista alcançar os objetivos delineados. Este trabalho apresentará, inicialmente, o desenvolvimento de modelos matemáticos em coordenadas esféricas utilizando-se a teoria da difusão líquida, para descrever as trocas de massa entre o produto e o ar de secagem. Os modelos deverão incorporar o efeito das variações dimensionais do sólido ao longo do processo e considerar as propriedades termo-físicas variáveis.

Após o estudo visando às soluções analíticas e numéricas das equações diferenciais parciais inerentes ao problema sob investigação, será desenvolvido um software na plataforma Windows, implementando tais soluções; este software será codificado em Visual Fortran. O método numérico utilizado será o método dos volumes finitos com uma formulação totalmente implícita. Para a solução dos sistemas de equações lineares serão disponibilizados dois métodos para o usuário do software desenvolvido: TDMA e Gauss-Seidel.

Serão desenvolvidos também, via método inverso, otimizadores a serem acoplados às soluções analíticas e numéricas referentes aos processos difusivos, com vista à determinação de parâmetros ótimos (difusividade térmica e de massa e coeficiente de transferência convectivo de massa), que serão obtidos a partir da comparação das soluções analíticas e numéricas com dados experimentais.

1.2 – Objetivos

Os objetivos deste trabalho são listados a seguir.

1.2.1 – Objetivo geral

Este trabalho tem, como objetivo, estudar modelos empíricos e de difusão para a descrição de secagem de uvas sem sementes usando soluções analíticas e numéricas, submetendo-as à redução do teor de umidade do fruto em estudo.

1.2.2 – Objetivos específicos

- Apresentar soluções analíticas e numéricas para o problema de difusão transiente de massa, em corpos com forma esférica, com base nas teorias da difusão líquida;
- Desenvolver um *software* computacional na plataforma *Windows*, para simular o processo de difusão de propriedades em corpos com forma esférica e determinar parâmetros termo-físicos, via otimização, a partir de dados experimentais;
- Simular a distribuição do teor de umidade e temperatura no interior de sólidos porosos e suas respectivas cinéticas de difusão, utilizando-se de modelos matemáticos a serem desenvolvidos;
- Modelar e examinar o efeito da retração ocorrida em um sólido de geometria esférica em consequência do efeito da secagem;
- Modelar e examinar o efeito do fenômeno de difusão de massa;
- Aplicar os modelos numéricos desenvolvidos no estudo da secagem de uvas;
- Comparar os resultados da simulação numérica com os resultados experimentais e determinar os coeficientes de transferência de massa:

difusivo no interior e convectivo na superfície do produto, para várias condições de secagem;

- Estudar os efeitos das considerações adotadas nos diversos modelos, sobre os coeficientes de transporte;
- Obter correlações matemáticas para os coeficientes de difusão e de transferência convectiva de massa, como função dos parâmetros de secagem e das dimensões do sólido;
- Descrever a secagem de uvas, também através de modelos empíricos simples, com até dois parâmetros de ajuste de tal forma que se possa determinar a taxa de secagem através da derivada da equação referente ao modelo.

Os resultados obtidos na descrição da secagem de uvas através dos vários modelos propostos, difusivos e empíricos, serão discutidos e analisados; ao final, um modelo será selecionado para descrever o processo.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica pretende dar uma ideia sobre o estado da arte com respeito às ferramentas disponíveis para a simulação da cinética do transporte de água, enfocando tanto formulações analíticas quanto numéricas. A expressão “transporte de água” tem o significado não apenas de secagem mas também de reidratação de um sólido poroso. Particularmente, será dada ênfase à apresentação dos estudos sobre o transporte de água em camada fina, visto que o principal objetivo deste trabalho tem, como base, propor metodologias para otimização e descrição deste tipo de transporte em produtos com forma esférica. Tais metodologias envolvem simulações através de soluções analíticas quanto de soluções numéricas.

Essas ferramentas serão aplicadas no estudo da cinética de secagem de uvas sem sementes, descritas nesta revisão bibliográfica por meio de informações acerca desta fruta.

2.1 – Alguns conceitos de secagem

Neste tópico far-se-á uma revisão sobre os principais conceitos de secagem.

2.1.1 – Medição de massa

A medição de massa se dá pelo método gravimétrico, que consiste na aquisição de massa em intervalos de tempo pré-estabelecidos, a qual pode ser automática quando o dispositivo de medida está ligado a um computador para registrar a aquisição dos dados, ou manual; neste último caso, a pesagem é realizada em balança de precisão analítica ou analógica e o valor obtido é registrado manualmente em tabelas.

A massa inicial (m_0) é a massa medida no início do experimento enquanto que a massa de equilíbrio (m_e) é a massa medida quando não há mais variação significativa de seu valor nos tempos subsequentes. Para obtenção da massa seca (m_s) quando já se chegou ao equilíbrio, a amostra é colocada em estufa a $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$ por 24h, e em seguida se coloca o produto em um dessecador, até que sua temperatura entre em equilíbrio com o meio ambiente, ou seja, ele deve ter sido resfriado e, então, é novamente pesado, sendo o valor obtido a massa seca.

2.1.2 – Teor de umidade

Todos os alimentos, qualquer que seja o método de industrialização a que tenham sido submetidos, contêm água em maior ou menor proporção (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008). Geralmente, a umidade representa a água contida no alimento, a qual pode ser classificada em: umidade de superfície, que se refere à água livre ou presente na superfície externa do alimento, facilmente evaporada e umidade adsorvida, e a referente à água ligada, encontrada no interior do alimento, sem se combinar quimicamente com o mesmo. A umidade corresponde à perda em peso sofrida pelo produto quando aquecido em condições em que a água é removida.

O teor de umidade corresponde à quantidade de água adsorvida ao material sólido devido à propriedade de higroscopicidade do material. Portanto, quando se avalia

a massa de um material higroscópico em uma balança, sabe-se que o peso indicado pela balança corresponde à massa sólida da amostra somada à massa de água.

Determinar o teor de umidade de alimentos é de grande importância e muito utilizada na análise de alimentos, além de fundamental, uma vez que a água é responsável pela deterioração dos alimentos. Assim, no processo de secagem de um produto essa determinação tem grande significação, já que está relacionada à sua estabilidade e qualidade. Os alimentos estocados com alto teor de umidade tendem a se deteriorar mais facilmente. O alto teor de umidade propicia o aparecimento de fungos e outros agentes biológicos que degradam o produto durante a estocagem, motivo pelo qual se efetua primeira a secagem reduzindo o teor de umidade e, com isto, ocorre o aumento do tempo de estocagem. A secagem ainda minimiza custos de estocagem, embalagem, armazenamento e transporte, de vez que diminui o peso e o volume do produto.

Um dos métodos mais utilizados para a determinação do teor de umidade em alimentos envolve uma estufa que tem, por base, a remoção da água através do aquecimento. O ar quente é absorvido por uma camada muito fina do alimento e é então transportado para o interior, por condução. A condutividade térmica dos alimentos costuma ser baixa e a completa remoção de água demora de 6 a 18 horas, a 100 – 105 °C.

2.1.3 – Teor de umidade médio

O teor de umidade médio \bar{X} pode ser expresso em base úmida ou em base seca. O teor de umidade em base úmida, \bar{X}_{bu} , é definido como a massa de água contida em um corpo com relação à sua massa total, que pode ser expressa da seguinte forma (BROOKER et al., 1992, SILVA, 2007, SILVA, 2010):

$$\bar{X}_{bu} = \frac{m_{H_2O}}{m_{H_2O} + m_s}, \quad (2.1)$$

onde:

m_{H_2O} : é a massa de água;

$(m_{H_2O} + m_s)$: é a massa total;

m_s : é a massa seca do corpo.

O teor de umidade médio em base seca, \bar{X}_{bs} , é definido através da massa de água em relação à massa seca deste corpo. O teor de umidade médio em base seca é expresso do seguinte modo:

$$\bar{X}_{bs} = \frac{m_{H_2O}}{m_s} . \quad (2.2)$$

O termo “médio” é usado neste trabalho para diferenciar a definição do teor de umidade local, em determinada posição do corpo. Por outro lado, na forma como foram expressas as definições anteriores, dadas pelas Eq. (2.1) e (2.2), os respectivos valores para os teores de umidade são frequentemente referidos como teores na forma decimal, que podem ser escritos na forma percentual pela multiplicação de tais valores por 100.

É importante, para um estudioso do tema, saber se o teor de água é uma porcentagem de massa úmida ou da massa seca; isto se faz especificando a base em que foram feitas as determinações; me algumas ocasiões torna-se necessário expressar o teor de água em ambos os sistemas. Se o teor de umidade não for especificado, ele é considerado como de base úmida.

2.1.4 – Teor de umidade de equilíbrio

Conforme vários pesquisadores, particularmente Silva (2007), o teor de umidade de equilíbrio, X_{eq} , é interpretado como o valor do teor de umidade médio de um corpo exposto a determinadas condições do meio que o envolve, após um tempo longo, de tal forma que não haja mais mudança na sua massa, em tempos posteriores.

Existem diversas equações empíricas disponíveis na literatura para a determinação do teor de umidade de equilíbrio de vários produtos (SILVA, et al., 2005). O interesse neste parâmetro é devido ao fato de que a descrição do transporte de água em um sólido ao longo do tempo, depende do seu valor. A quantidade de energia

requerida no processo depende, dentre outros fatores, das condições iniciais do produto e do seu teor de umidade de equilíbrio; assim, a determinação do teor de umidade de equilíbrio desempenha papel fundamental em processos de secagem. Para a determinação deste parâmetro vários modelos teóricos têm sido propostos, dentre os quais, podem ser citados: Kelvin (condensação por capilaridade), Langmuir, BET, GAB (cinética de adsorção) e Harkins-Jura (teoria de potencial). Detalhes sobre tais modelos são descritos por BROOKER et al. (1992). Segundo esses autores, desses modelos teóricos apenas a equação GAB é capaz de prever teores de água de equilíbrio para produtos agrícolas, de forma acurada, para as mais diversas situações práticas de condições de secagem. Observa-se que, como as constantes das equações empíricas não são conhecidas para muitos produtos agrícolas, alguns estudiosos fazem uso de equações empíricas mais simples, como as Equações de Chung, Copace, Henderson, Halsey, Chung-Pfost, Oswin, Sabbah, Sigma-Copace e Cavalcanti Mata. Todas elas enfocam apenas três parâmetros e são encontradas em trabalhos relativos à secagem de produtos em camada fina. Cada uma destas equações mencionadas pode, ou não apresentar bons resultados para determinação do teor de umidade de equilíbrio para um tipo específico de produto. Algumas das equações empíricas citadas são apresentadas na Tabela 2.1:

Tabela 2.1 – Equações empíricas para o cálculo do teor de umidade de equilíbrio, em que a temperatura T (°C) e UR(%) é a umidade relativa do ar de secagem .

| N ^o | Nome | Equação empírica |
|----------------|----------------------|--|
| 1 | Chung | $X_{eq} = a - b \ln[-(T + c) \ln(UR/100)]$ |
| 2 | Copace | $X_{eq} = \exp(a - bT + c UR/100)$ |
| 3 | Henderson mod. | $X_{eq} = \{-\ln(1 - UR/100)/[a(T + b)]\}^c$ |
| 4 | Chung-Pfost mod. | $X_{eq} = -\ln[-(T + b) \ln(UR/100)/a]/c$ |
| 5 | Halsey mod. | $X_{eq} = [-e^{(a+bT)} / \ln(UR / 100)]^{(1/e)}$ |
| 6 | Oswin mod. | $X_{eq} = \{(a + bT)[(UR/100)/(1 - \Phi/100)]\}^c$ |
| 7 | Sabbah | $X_{eq} = a[(UR/100)^b]/T^c$ |
| 8 | Sigma-Copace | $X_{eq} = \exp[a - bT + c \exp(UR/100)]$ |
| 9 | Cavalcanti Mata | $X_{eq} = [-\ln(1 - UR/100)/(aT^b)]^c$ |
| 10 | Silva et al. (2005c) | $X_{eq} = e^{aT} / \ln(b + cUR + 1/UR)$ |

Fonte: SILVA et al. (2005)

2.1.5 – Umidade relativa do ar

Segundo BROOKER et al. (1992) o teor de umidade de equilíbrio para um produto é dependente da temperatura do ar de secagem e da atividade de água que, em condições de equilíbrio, resulta na umidade relativa do ar de secagem, que é definida pela seguinte equação:

$$UR = \frac{P_v}{P_{vs}} \quad (2.3)$$

onde:

UR - teor de umidade de equilíbrio;

P_v - pressão parcial de vapor de água no ar de secagem;

P_{vs} - pressão parcial de vapor saturado.

2.2 – Secagem em geral

A secagem é um processo físico que consiste na eliminação de água por evaporação, de modo a melhorar a conservação de um produto; é, também, um dos métodos mais antigos de conservação de alimentos que se tem notícia e surgiu quando os povos primitivos observaram que as sementes das plantas, de que se alimentavam, se conservavam mais tempo depois de expostas ao sol; a partir daí começou-se a secar ao sol outros alimentos, como carne, peixe e os próprios grãos (FERREIRA, 2005; SILVA, 2010).

A secagem permite:

- Estabilizar a atividade microbiológica;
- Reduzir as reações químicas e enzimáticas devido à diminuição da atividade da água;
- Dispor do produto durante todo o ano;
- Reduzir o peso dos produtos e, conseqüentemente, os custos com transporte, armazenamento e embalagem.

A secagem é uma das etapas do processamento de produtos agrícolas que tem a finalidade de retirar parte da água contida no produto a fim de conservar sua qualidade por mais tempo. Deve ser entendida como um processo simultâneo de transferência de calor e massa entre o produto e o ar de secagem. Durante o processo é necessário o fornecimento de calor para evaporar a água do material; deve também, haver um sorvedor para remover o vapor d'água da superfície do material a ser secado (BROD et al., 1999).

A secagem pode ocorrer tanto na forma natural como artificial; na primeira, o produto fica na própria plantação, nos terreiros, teto, solo de pedra ou em cima de lona ou em tabuleiros nos quais recebem a radiação direta do sol. Os alimentos ficam expostos às intempéries, às poeiras e aos insetos, o que não favorece a qualidade do produto final, causando muito prejuízo ao produtor. Além disto, o produto ocupa o campo por um período de tempo maior embora não requeira mão de obra especializada nem gasto com energia.

Já na secagem artificial o produto é posto em contato com o ar quente, por transferência de calor do ar ao produto, ocorrendo por diferença de temperatura existente entre eles (AKPINAR e BICER, 2006; ESMAILI, et al., 2007; ROBERTS et al., 2008).

A remoção da água de um produto agrícola deve ocorrer de forma que a umidade do produto fique em equilíbrio com a umidade relativa do ambiente quando se encontra armazenado mantendo sua aparência e qualidades nutritivas (SILVA et al., 2000).

Em geral, durante a secagem de um corpo ou produto constituído por materiais porosos ocorre uma retração do corpo, isto é, diminuição do seu volume devido à perda de água. Assim, uma descrição correta do processo deve levar em consideração este fenômeno, o encolhimento. Em alguns produtos, como o arroz, a secagem não reduz substancialmente o volume do produto e o encolhimento pode ser descartado (HACIHAFIZOGLU et al., 2008; SILVA et al., 2010a). No entanto, em produtos como banana (QUEIROZ e NEBRA, 2001; SILVA, 2010; SILVA, 2012) e uva (ESMAILI et al., 2007; RAMOS et al., 2010), o encolhimento é tão importante que seu efeito não

deve ser descartado mas se o encolhimento é considerado, seu efeito sobre a difusividade também deve ser considerado: a difusividade efetiva de massa deve ter um valor variável ao longo do processo (ESMAILI et al., 2007; RAMOS et al., 2010).

Em referência à determinação das variáveis que caracterizam o processo de secagem, tal como a obtenção de domínio maior e conhecimento nos fundamentos dos mecanismos envolvidos, muitos pesquisadores têm estudado a secagem de alimentos em camada fina (DI MATTEO et al., 2000; DOYMAZ e PALA, 2002; ESMAILI et al., 2007; JANJAI et al., 2010; XIAO et al., 2010).

Nas espécies medicinais a secagem é uma operação unitária de preparação para o armazenamento a fim de atender às necessidades da indústria farmacêutica de fitoterápicos, que não tem estrutura para usar as plantas frescas nas quantidades exigidas com vista à produção industrial (LORENZI, 2002; FERREIRA, 2005).

2.2.1 – Secagem de uvas sem sementes

Uma das alternativas para a industrialização das uvas, é a secagem. Além de manter as características do produto natural, que são ótimas fontes de vitaminas e minerais, possuem alto teor calórico e traz enormes benefícios à saúde (MATOS, 2007).

A uva é fonte de diversos compostos fenólicos em elevadas concentrações e os subprodutos da vinificação, em sua maioria, podem manter quantidades apreciáveis principalmente de fenólicos, que pertencem ao grupo dos flavonoides. Os glicosídeos de flavonois e as antocianinas estão entre os compostos fenólicos mais determinados e estudados nas uvas, por sua destacada atividade antioxidante e por suas propriedades anti-inflamatórias e anticancerígenas (LEÃO e SILVA, 2003; ROCKENBACH, 2008; FERREIRA et al., 2012).

A fim de utilizar as soluções referidas neste trabalho visando à descrição de secagem de uva sem sementes, os parâmetros do processo devem ser conhecidos; esses parâmetros podem ser determinados através de processos de otimização, normalmente se utilizando o método inverso (SILVA et al., 2009; SILVA et al., 2010b). Uma vez conhecidos os parâmetros do processo, a simulação da cinética de secagem pode ser

realizada e o teor de unidade pode ser determinado num instante t em qualquer posição r dentro da uva.

Como vários modelos estão disponíveis na literatura para descrever a secagem de uvas, este trabalho investiga aquele que é o mais apropriado. Deste modo, modelos de difusão e empíricos que envolvem os aspectos discutidos acima, foram utilizados para descrever a secagem de uvas sem sementes; em seguida, os resultados para cada modelo foram comparados uns com os outros, para determinar o melhor modelo.

2.3 – Alguns trabalhos sobre secagem

Segundo BROOKER et al. (1992), há sementes ricas em óleo que apresentam graus de umidade de equilíbrio inferiores em relação às sementes amiláceas, quando armazenadas em condições ambientais semelhantes, pois absorvem menos água, por serem hidrófobas. Resultados semelhantes foram obtidos por BENEDETTI e JORGE (1987), observados em sementes de amendoim que contêm altos teores de lipídios e, portanto, apresentam menor teor de umidade de equilíbrio quando comparadas com as sementes de arroz, milho, soja e trigo, a uma mesma temperatura.

LARRAURI et al. (1997) estudaram o efeito da temperatura de secagem no teor de polifenóis e na atividade antioxidante de cascas de bagaço de uva fermentada e observaram que não há perdas significativas nas características avaliadas a 60 °C, em comparação com a amostra de referência liofilizada.

TELIS et al. (2004) fizeram um estudo utilizando uva da variedade Rubi, com pré-tratamentos não convencionais. Dois pré-tratamentos foram utilizados: o primeiro foi uma combinação de óleo de oliva e carbonato de potássio em diversas percentagens, numa temperatura de 50°C e o tempo durante o qual as uvas foram mergulhadas foi variado e as curvas de secagem foram obtidas enquanto a melhor combinação dessas substâncias foi uma solução de 2,5% de óleo de oliva e 6% de carbonato de potássio, em que as uvas foram imersas durante 2 minutos, a 50°C; o outro pré-tratamento químico foi uma solução de lecitina de soja a 2% a 50° C, as uvas foram mergulhadas nesta solução por 5 minutos. Nos dois pré-tratamentos a taxa de secagem diminuiu, porém se constatou que no primeiro pré-tratamento as passas de uva apresentaram uma

superfície pegajosa, tornando o produto de má qualidade. No pré-tratamento com lecitina, não foram observados, visualmente, danos à pele das passas, o que resultou em passas uniformes, sem ocorrência de queimaduras na pele das uvas, como pode ocorrer durante a utilização de um pré-tratamento alcalino e com aparência muito atraente; como consequência, as passas com melhor aparência são um produto de melhor qualidade. Os pesquisadores concluíram que é importante, para os produtores brasileiros, um tratamento baseado na solução de lecitina, pois seria economicamente mais vantajosa uma vez que é um subproduto de óleo de soja, enquanto que o azeite é um ingrediente mais caro. Em toda a cinética de secagem foi utilizado o método analítico, e em todas as curvas de secagem se utilizou o modelo de Page.

Almeida et al. (2006) verificaram, avaliando a cinética de secagem em frutos de acerola em um secador de leito fixo com temperatura de 50, 60 e 70°C e velocidade do ar de secagem de 1,0 e 1,5 m.s⁻¹, que a temperatura foi o fator que apresentou maior influência neste processo.

Esmaili et al. (2007) estudaram o processo de secagem de uva sem semente utilizando dois pré-tratamentos para diminuir o tempo de secagem, um tratamento químico, com uma solução de oleato de etila (EO) na qual as uvas foram mergulhadas por 60s, e o outro pré-tratamento natural: foi usada água da torneira aquecida a 95°C, e as uvas foram aí mergulhadas, por 15s. Após o pré-tratamento as uvas foram secadas em um secador de bandejas convectivo, em condição de operação controlada (condições de temperatura e velocidade do ar). Durante as experiências a temperatura variou 50 - 70°C, e a umidade variou entre 10-15% e a velocidade do ar de secagem foi fixada em 1,5 m/s. Esses pesquisadores estudaram o encolhimento e a variação da difusividade; para isto, uma solução numérica foi utilizada e o resultado foi comparado com três técnicas de resolução: técnicas de elementos finitos (FE), técnica das diferenças finitas (FD) e a técnica de quadratura diferencial generalizada (GDQ). Como resultado da análise do modelo que considera encolhimento e variação na difusividade, as previsões do modelo tiveram boa concordância com os dados experimentais. Os resultados deste estudo indicaram que o método numérico GDQ é uma técnica eficiente para resolução de equações não lineares do modelo, pois requer um esforço computacional menor do que os outros métodos. O pré-tratamento diminuiu o tempo de secagem em pelos menos 4 vezes, sendo que o pré-tratamento com água quente resultou em passas menos

atrativas para o consumidor do que as tratadas com EO, devido às fissuras e ao escurecimento.

ROBERTS et al. (2008) estudaram a cinética de secagem por ar aquecido das sementes de uva, para posterior extração do óleo; no entanto, não foi encontrado trabalho algum sobre a cinética de secagem de bagaço de uva em sua totalidade, composto de cascas e sementes, forma normalmente obtida nas vinícolas. A modelagem matemática das curvas de secagem e os valores da difusividade efetiva e energia de ativação são fundamentais para o projeto e construção de equipamentos de secagem

Alexandre et al. (2009), verificaram a secagem de abacaxi em fatias sem talo em secador de leito fixo, com espessura de camada igual a 1,0 cm e velocidade do ar de secagem de $1,4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$; a cinética de secagem era fortemente influenciada pela temperatura, com o menor tempo a 70°C e o maior a 50°C .

Xiao et al. (2010) investigaram a cinética de secagem e a qualidade de uvas sem sementes, da variedade Monukka, com relação à textura e à retenção de vitamina C. Os experimentos foram realizados em secador de impacto sob diferentes temperaturas de secagem ($50, 55, 60$ e 65°C) e a velocidades do ar de secagem de ($3, 5, 7$ e 9 m/s) cujos resultados indicaram que o efeito da temperatura do ar de secagem com relação ao tempo de secagem foi mais distinto do que a velocidade do ar. A difusividade efetiva variou de $1,82 \times 10^{-10}$ para $5,84 \times 10^{-10} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ calculado usando-se a segunda lei de Fick para difusão. A energia de ativação também foi determinada a partir da equação de Arrhenius tendo, como resultado, uma energia de $67,29 \text{ kJ/mol}$. Com relação à qualidade da textura, a dureza mostrou tendência crescente, como o aumento da temperatura do ar de secagem mas não foi encontrada nenhuma relação significativa entre a velocidade do ar de secagem e a dureza das amostras. Já a retenção da vitamina C nas amostras variou de $10,26$ para $39,73\%$ com relação à uva imatura; os resultados também mostraram que a temperatura do ar de secagem foi o principal fator de controle na retenção de vitamina C; já a velocidade do ar de secagem não mostrou qualquer influência significativa sobre a retenção da vitamina C.

2.4 – Modelos para a descrição de secagem

A secagem de produtos higroscópios pode ser descrita por métodos teóricos, semiteóricos e empíricos. Nos métodos teóricos consideram-se as condições externas nas quais a operação ocorre como também os mecanismos internos de transferência de energia e massa e seus efeitos.

2.4.1 Modelo empírico

O modelo empírico é um método de abordagem com base em dados experimentais e na análise adimensional. Os modelos empíricos de secagem apresentam uma relação direta entre o conteúdo médio de umidade e o tempo de secagem; omitem os fundamentos do processo de secagem e seus parâmetros não têm significado físico. Consequentemente, não oferecem uma visão apurada dos processos importantes que ocorrem durante o fenômeno embora descrevam as curvas de secagem para determinadas condições experimentais (KEEY, 1972). Entre esses modelos tem-se o de THOMPSON et al. (1968), o de WANG E SING (1978) e outros citados na literatura, tradicionalmente utilizados nos estudos de secagem de produtos agrícolas e de alimentos.

2.4.2 – Modelo semi-empírico

O modelo semi-empírico oferece uma relação entre a teoria e a aplicação sem, entretanto, refletir toda a complexidade do fenômeno, visto que ambas se baseiam, em geral, na lei de resfriamento de Newton aplicada à transferência de massa presumindo-se que, durante a secagem, as condições sejam isotérmicas e que a transferência de umidade se restrinja à superfície do produto (SYARIEF et al., 1984).

As equações empíricas não levam em consideração os fundamentos termodinâmicos dos processos de secagem mas fornecem uma relação direta entre o tempo de secagem e o teor de água do produto. Entretanto, são equações com maior sucesso na prática de secagem de produtos agrícolas sendo que sua validade está restrita às condições em que os dados experimentais foram obtidos (ROSSI e ROA, 1980).

2.4.3 - Modelo de Newton

As equações semiteóricas e empíricas se baseiam na lei de resfriamento de Newton aplicada à transferência de massa. Durante o processo de secagem considera-se que as condições sejam isotérmicas e que a transferência de água se limite à superfície do produto. Brooker et al. (1992), propuseram que o período de taxa de secagem decrescente de produtos higroscópicos porosos, como são as sementes, a perda de água seja proporcional à diferença entre o teor de umidade do produto e o teor de umidade de equilíbrio, ou seja:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = -k(X - X_e) \quad (2.4)$$

Sendo k a constante de secagem com a integração dessa equação no tempo para conteúdos de água decrescente (U) a partir do conteúdo de água inicial (U_i), tem-se:

$$RX = \frac{X - X_e}{X_o - X_e} = \exp(-kt) \quad (2.5)$$

onde:

X : teor de umidade do produto;

X_e : teor de umidade de equilíbrio

X_o : teor de umidade inicial

RX : razão de umidade

2.4.4 – Modelo de Page

Page (1949) introduz a correção da Eq. (2.4) introduzido um termo potencial (N) caso em que a equação é dada por;

$$RX = \exp(-k.t^n) \quad (2.6)$$

onde:

RX : razão de umidade.

2.4.5 - Modelo de Thompson

O modelo de THOMPSON et al. (1968), de WANG E SINGH (1978) e de Noomhorm e Verma (1986) é citado como exemplo de expressões empíricas, por PARTI (1990).

$$t = A \cdot \ln(RX) + B[\ln(RX)]^2 \quad (2.7)$$

2.4.6 - Modelo de Wang e Singh

$$RX = 1 + At + B.t^2 \quad (2.8)$$

2.4.7 - Modelo de Roa e Macedo

ROA e MACEDO (1976) propuseram em seus trabalhos com feijão, café, milho e amendoim em casca, a seguinte equação empírica:

$$RX = \exp \left[-m (P_{vs} - P_v)^n t^q \right] \quad (2.9)$$

2.4.8 - Modelo de Sharaf e Eldeen

SHARAF e ELDEEN et al. (1980), estudando a secagem de milho em espiga propuseram a seguinte equação:

$$RX = A_1 \exp(-k.t) + (1 - A_1) \exp(-A_1.k.t) \quad (2.10)$$

2.4.9 - Modelo de Cavalcanti Mata

Segundo CAVALCANTI MATA (2002) as curvas de secagem em camada fina não apresentam uma só curvatura, o que pode ser comprovado na sua equação que se baseia na equação de Page. A Eq. (2.11) permite haver um ajuste melhor da curva de secagem nos dados experimentais.

$$RX = A_1 \exp \left[- (k_1.t)^{N_1} \right] + A_2 \exp \left[- (k_1.t)^{N_2} + A_3 \right] \quad (2.11)$$

2.4.10 – Difusão líquida

Em vários trabalhos disponíveis na literatura, a difusividade efetiva é determinada por regressão não linear, usando-se alguns termos da solução analítica para a realização do ajuste (PARK et al., 2002; TELLO-PANDURO et al., 2004; SILVA et al., 2008a). Embora este recurso seja útil para descrever a maior parte da cinética do transporte de umidade no produto, tal procedimento não produz bons resultados para descrição dos instantes iniciais da cinética.

Para que o modelo possa ser aproximado da situação física a ser simulada, é assumido que a difusividade de água possa variar com o teor de umidade do produto estudado em um processo de secagem. A partir de então, uma metodologia numérica pode ser desenvolvida e utilizada para simular a cinética de secagem em camada fina de um produto. Por outro lado e uma vez escolhida uma expressão $D_{ef} = f(X,a,b)$ na qual a difusividade efetiva D_{ef} pode depender do teor de umidade X , o método inverso pode ser usado no desenvolvimento de um otimizador que determina os valores ótimos dos parâmetros “a” e “b”, minimizando uma função objetivo (SILVA et al., 2007; SILVA et al., 2008b).

Segundo FORTES (1978), Lewis, Newman e Sherwood foram os primeiros pesquisadores a propor a teoria de difusão líquida para explicar a movimentação de líquido no interior de um sólido durante o processo de secagem. A teoria de difusão é fundamentada na segunda lei de Fick que expressa a difusão de umidade por meio do gradiente de concentração no sólido, tal que:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla X) \quad (2.12)$$

onde:

D: difusividade efetiva de massa.

Comumente, o coeficiente de difusão é considerado constante ou independente da temperatura e concentração.

A Eq. (2.13) pode depender também da temperatura; neste caso, as difusividades são determinadas pela equação denominada modelo de Arrhenius:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2.13)$$

onde:

D: coeficiente de difusão de líquido, em $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$;

D_0 : Coeficiente limite de difusão, $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$;

E: energia de ativação, kJmol^{-1} ;

R: constante universal dos gases ideais, $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

SILVA (2010) cita na sua dissertação de mestrado, que para geometrias simples a equação de difusão pode ser expressa da seguinte maneira:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{1}{r^q} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^q \Gamma^\Phi \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) \quad (2.14)$$

Na Eq. (2.14) o parametro Γ^Φ representa a difusividade da variável dependente Φ (que tanto pode significar teor de umidade quanto temperatura) e o valor do expoente q define o sistema de coordenadas para a solução da equação de difusão unidimensional.

Se $q = 0$, implica em parede infinita (coordenadas cartesianas);

Se $q = 1$, implica em cilindro infinito (coordenadas cilíndrica);

Se $q = 2$, implica em esfera (coordenadas esféricas).

A Eq. (2.14) pode ser resolvida tanto pelos métodos analíticos (LUIKOV, 1968; CRANK, 1992; FIOREZE, 2004;) quanto pelos métodos numéricos (GASTÓN et al.,

2002; WU et al., 2004; SILVA et al., 2007) mas, para simular a cinética de secagem a partir de dados experimentais é necessário que algum tipo de otimizador seja acoplado à solução.

2.4.11 – Soluções da equação de difusão

As soluções visando à equação de difusão para a simulação de transporte de água podem ser de duas categorias:

1- Solução analítica;

2- Solução numérica.

Serão apresentadas algumas considerações sobre cada uma dessas soluções.

2.4.11.1 - Solução analítica

Em geral, os modelos difusivos descrevem a cinética de transporte de teor de umidade no interior de um corpo, satisfatoriamente.

Para geometrias simples com volume e difusividade constantes e supondo a distribuição inicial de umidade uniforme, a equação de difusão tem soluções analíticas (LUIKOV, 1968; CRANK, 1992), e tais soluções são usadas por muitos pesquisadores para descrever o teor de umidade de um corpo, ao longo do tempo (LIMA et al., 2004; BELLO et al., 2004; AMENDOLA e QUEIROZ, 2007; CUNNINGHAM et al., 2007; HACIHAFIZOGLU et al., 2008). Uma vez conhecida a difusividade, a distribuição de umidade no interior do corpo pode ser determinada e esta é, uma informação útil para a análise de tensões internas, o que não é possível quando a cinética é descrita através de modelos empíricos.

Particularmente para grãos, em muitos processos de absorção e dessorção de umidade hipóteses simplificadoras feitas por vários pesquisadores possibilitam assumir a condição de contorno do primeiro tipo para obtenção da solução da equação de

difusão (AZZOUZ et al., 2002; DOYMAZ e PALA, 2003; IGUAZ et al., 2003; LIMA et al., 2004; BELLO et al., 2004; HACIHAFIZOGLU et al., 2008. SILVA et al. 2008b). Com isto, as soluções para várias geometrias simples são dadas por uma série infinita que depende apenas do teor de umidade inicial (assumido como uniforme), do teor de umidade de equilíbrio e da difusividade efetiva.

2.4.11.2 – Solução numérica

Para geometrias simples ou geometrias complexas com volume e difusividade variáveis, as soluções numéricas são sugeridas para equação de difusão (GASTÓN et al., 2002; GASTÓN et al., 2003; WU et al., 2004; AMENDOLA & QUEIROZ, 2007; SILVA et al., 2008a).

Os métodos numéricos possibilitam simular satisfatoriamente a cinética de secagem para qualquer produto e qualquer geometria admitida para o produto enquanto o modelo matemático suposto poderá ser discretizado e simulado numericamente podendo ser analisado e validado com dados da literatura pertinente, no caso deste trabalho irá simular a secagem de uva sem semente usando a geometria esférica; os métodos numéricos serão estudados em detalhe no capítulo seguinte.

A vantagem de soluções numéricas em relação às soluções analíticas, é que as primeiras possibilitam incluir volume e difusividade variáveis no modelo a ser resolvido.

2.5 – Mecanismos físicos e modelos de secagem

Os mecanismos físicos propostos para descrever a transferência de água em produtos capilares porosos são:

- 1) Difusão capilar: depende do movimento de líquido devido às forças superficiais;
- 2) Difusão líquida: depende do movimento de líquido em razão das diferenças na concentração de umidade;

- 3) Difusão na superfície: movimento de líquido em virtude da difusão da umidade nas superfícies dos poros;
- 4) Difusão de vapor: movimento de vapor devido a diferenças na concentração de vapor;
- 5) Difusão térmica: movimento de vapor devido a diferenças de temperatura;
- 6) Fluxo hidrodinâmico: movimento de água e de vapor devido às diferenças de pressão total.

Para explicar esses mecanismos foram desenvolvidas algumas teorias, conforme descreve a literatura especializada; neste caso será abordada a difusão líquida unidimensional para geometria esférica.

Um modelo matemático deve ser usado para descrever o processo de secagem. Vários modelos matemáticos empíricos de secagem estão disponíveis na literatura (PANGAVHANE et al., 1999; AZZOUZ et al., 2002; DOYMAZ e PALA, 2002; DOYMAZ, 2006; MARGARIS e GHIAUS, 2007) e os modelos de difusão são muito comuns para descrever a cinética de secagem de produtos (DI MATTEO et al., 2000; AZZOUZ et al., 2002; BENNAMOUN e BELHAMRI, 2006; DOYMAZ e PALA, 2002; DOYMAZ, 2006; ESMAILI et al., 2007; MARGARIS e GHIAUS, 2007; RAMOS et al, 2010).

A fim de descrever a cinética de secagem através de um modelo de difusão, as condições iniciais e de contorno devem ser conhecidas. Em geral, a condição de contorno adequada é a do terceiro tipo (DI MATTEO et al. 2000; BENNAMOUN & BELHAMRI, 2006; ESMAILI et al. 2007). A condição de contorno de primeiro tipo também é encontrada em alguns trabalhos de pesquisa (AZZOUZ et al., 2002; DOYMAZ & PALA, 2002; DOYMAZ, 2006; ESMAILI et al., 2007; MARGARIS e GHIAUS, 2007; RAMOS et al. 2010), especialmente se algum pré-tratamento é usado antes do processo de secagem.

2.6 – Alguns tipos de pré-tratamento

O processo de secagem de uvas sob condições naturais (BENAMOUN e BELHAMRI, 2006; MARGARIS e GHIAUS, 2007) geralmente ocorre de forma lenta devido à resistência da sua pele, que é recoberta por uma película cerosa. A fim de aumentar a taxa de secagem, um pré-tratamento é realizado antes da secagem a fim de retirar ou modificar esta cutícula serosa e aumentar a permeabilidade da água através da pele da uva (DI MATTEO, et al., 2000; PAHLAVANZADEH et al., 2001; DOYMAZ e PALA, 2002; TELIS et al., 2006; ESMAILI et al., 2007, XIAO, et al., 2010). Várias técnicas de pré-tratamento envolvendo o uso de aditivos químicos são descritas na literatura (PANGAVHANE et al., 1999; AZZOUZ et al., 2002; DOYMAZ e PALA, 2002; DOYMAZ, 2006; ESMAILI et al., 2007). A demanda por alimentos naturais sem adição de produtos químicos, é cada vez maior em muitas partes do mundo. Portanto, alternativas para a não utilização de aditivos químicos são utilizados como pré-tratamento para a produção de uva - passa, por exemplo: o método de abrasão (DI MATTEO et al., 2000) e imersão em água quente (ESMAILI et al., 2007; RAMOS et al., 2010).

De acordo com Belitz e Grosh (1985), a película de cera que recobre a uva possui, em sua composição, ésteres de ácidos graxos de alto peso molecular, álcoois, hidrocarbonetos, ácidos graxos livres, álcoois livres, cetonas e aldeídos, constituindo uma estrutura apolar que, ao ser mantida em contato com uma solução básica, sofrerá uma reação de saponificação, tornando-se polar.

Conforme Femenia et al. (1998), os pré-tratamentos não são usados somente para aumentar a taxa de secagem mas também para preservar as características físico-químicas, nutricionais e sensoriais do produto seco. Bolin e Jackson (1985) relatam a importância de se adicionar aos pré-tratamentos pequenas quantidades de SO₂, com o objetivo de reduzir o escurecimento enzimático como o não enzimático, durante a secagem e estocagem.

Desde a década de 70 são utilizados, na Austrália, pré-tratamentos com emulsões diluídas de óleo em soluções alcalinas (O/A), denominadas “dipping oils”. A fase oleosa é formada principalmente por ésteres etílicos de ácidos graxos saturados, ésteres de

ácido oleico e ácido oleico livre, sendo o éster etílico de ácido oleico (EO: oleato de etila), um dos componentes mais ativos (GRNCAREVIC, 1963; PONTING e MC BEAN, 1970).

2.6.1 – Alguns trabalhos sobre pré-tratamento

Bolin e Stafoord (1980) obtiveram bons resultados em seus estudos com uma solução de 2 % de oleato de metila e 10% de K_2CO_3 .

Barnett (1980) usou, como pré-tratamento de uvas, soluções diluídas de soda cáustica quente, porém, essas soluções causam fissuras na casca da uva e modificam a estrutura do produto.

Saravacos e Marousis (1988) secaram uvas previamente imersas em 0,5 % de NaOH como controle e adicionaram, ao pré-tratamento, 2 % de oleato de etila verificando um aumento significativo na taxa de secagem e atribuíram este fato à dissolução da cera da superfície da uva pelo oleato de etila.

Gabas et al. (1998) pesquisaram a influência da concentração do oleato de etila na permeabilidade de uva Itália e constataram que um aumento na concentração do agente de 0 e 3% em soluções de 2% de carbonato de cálcio levou a menores tempos de secagem de uvas tratadas durante 3 min, a 50°C.

Pangavhane et al. (1999), estudaram a influência de pré-tratamentos na cinética de secagem convectiva da uva Thompson a 60 °C e velocidade de ar 0,5 m/s e utilizaram pré-tratamentos como o tradicional “dipping oil” comercial, soluções de oleato de etila, óleo de oliva (temperatura ambiente) e hidróxido de sódio quente (93 °C). A taxa de secagem das uvas tratadas com hidróxido de sódio apresentou maior valor; esta solução provocou fissuras na casca da uva o que facilitou a saída de água e aumentou a taxa. As taxas dos outros pré-tratamentos foram maiores que a taxa da uva *in natura*, fenômeno que pode ser atribuído à remoção ou modificação da camada de cera que envolve a uva.

Di Matteo et al. (2000), estudaram um método físico como alternativa para aumentar a taxa de secagem de uvas sem sementes. Utilizando uma abrasão superficial da casca da uva através de um material abrasivo inerte. A eficácia deste novo processo foi comparada com a de oleato de etilo pelo processo de imersão tradicional analisando não só os respectivos tempos de secagem mas também as superfícies de descasque por digitalização microscopia eletrônica. Além do mais, a cinética de secagem dos dois tratamentos acima foi reconstruída utilizando-se um modelo matemático, os pré-tratamentos utilizados aumentaram o efeito da difusão da água na casca da uva mas não na polpa da uva. Embora o método de abrasão tenha sido considerado eficiente como o método químico tradicional, isto consiste em mergulhar as uvas na solução de oleato de etilo. No final do processo de secagem a estrutura original dos frutos foi mantida independentemente do pré-tratamento utilizado. A abrasão foi bastante uniforme ao longo de toda a superfície das uvas e não envolve qualquer perda de suco, porque a fenda não foi observada tanto depois do pré-tratamento físico nem após a secagem.

Não só o tempo de secagem necessário para reduzir a umidade média das uvas de 84% para 20% w/w, a 50°C no fim de 35 h, mas também o padrão das curvas de secagem foi muito semelhante para as duas amostras, ou seja, tratamentos quimicamente e fisicamente. Este tempo de secagem foi de cerca de um terço do tempo necessário para secar as uvas não tratadas.

A qualidade das passas foi avaliada medindo-se sua cor, em termos variáveis da escala Hunter; em geral, a cor das uvas abrasivas era mais escura do que a das uvas tratadas quimicamente, que mostraram uma cor mais clara e mais apreciadas pelos consumidores. Este escurecimento em uva branca ocorre por reações de escurecimento enzimático e não-enzimático.

Pahlavanzadeh et al. (2001) estudaram a influência de pré-tratamentos com várias soluções alcalinas, à base de K_2CO_3 e óleo de oliva, em diferentes concentrações e tempos de imersão. O menor tempo de secagem e o produto final com melhor qualidade foram obtidos com as uvas imersas em uma solução de carbonato de potássio a 42 °C.

Doymaz (2004) estudou o efeito acelerador da solução de oleato de etila sobre a cinética de secagem de ameixa a 65°C e velocidade do ar de 1,2 m/s com isso determinou, também, os coeficientes de difusão, tanto para a uva *in natura* como para uva pré-tratada. Os valores dos coeficientes ficaram em torno de $2,171 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ e $2,401 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.

Salengke e Satry (2005) estudaram os efeitos de um pré-tratamento ôhmico sobre a taxa de secagem da uva de variedade “seedless” e relataram que este pré-tratamento aumentou significativamente a taxa de secagem.

Lourençon et al.(2006) estudaram pré-tratamentos alternativos à base de lecitina de soja, em que a uva apresentou características surfactantes. Os autores relataram, em seu trabalho, que soluções de lecitina de soja usadas em testes laboratoriais foram efetivas na redução do tempo de secagem da uva Rubi em relação à uva *in natura* porém menos eficientes que o tratamento com emulsão de azeite de oliva com carbonato de potássio.

2.7 – Uvas sem sementes

O cultivo da videira começou na Ásia Menor, na região entre o mar Negro e o Cáspio. Muitos botânicos acreditam que esta região é o berço da *Vitis vinifera* L, a espécie da qual a maioria das variedades cultivadas se derivam. No Brasil a viticultura de mesa teve início em 1532, quando Martim Afonso de Sousa trouxe as primeiras vinhas para a capitania de São Vicente (MASHIMA, et. al., 2000).

Xiao, et al. (2010) afirmaram que a uva é uma fruta sazonal, sendo um dos mais populares e de maiores colheitas do mundo, segundo a Food and Agriculture Organization (FAO), a produção de uva em 2007, foi, em todo o mundo, de cerca de 66.271.676 de toneladas; os cinco principais países produtores de uva são a Itália ($8,52 \times 10^6$ t), França ($6,50 \times 10^6$ t), a China e os Estados Unidos ($6,11 \times 10^6$ t) e Espanha ($6,01 \times 10^6$ t), (FAO, 2008).

A produção de uvas finas de mesa no Brasil está concentrada principalmente nas regiões norte do Paraná, noroeste de São Paulo, Submédio do Rio São Francisco (Petrolina/Juazeiro) e Pirapora-MG, sendo que a cultivar Itália e suas mutações representam cerca de 90% da produção (NACHTIGAL, 2005).

No polo agrícola de Petrolina/Juazeiro, situado na região do submédio do Rio São Francisco produzindo uva o ano inteiro, o Brasil se torna um exportador em potencial já que na época de entressafra em outros países, ele consegue exportar uvas de excelente qualidade (SEBRAE, PE, 2004).

A produção brasileira de uvas finas de mesa se desenvolveu com base em uvas com sementes, especialmente do cultivar Itália e de suas mutações (Rubi, Benitaka e Brasil). A expansão da viticultura tropical com esses cultivares, além de abastecer o mercado interno durante todo o ano proporcionou, ao País, uma oportunidade ímpar, isto é, “exportar uvas frescas nos períodos de entressafra”, tanto para os países produtores do Hemisfério Norte como os do Hemisfério Sul.

A viticultura é uma das atividades mais significativas, sobretudo na produção de uva de mesa, o que exige muitos cuidados e é mais eficiente quando praticada por pequenos produtores com interesses diretos nos resultados. Caracteriza-se pelo uso intensivo de mão de obra e, sendo uma atividade artesanal, é ideal para pequenas e médias propriedades (SEBRAE, PE, 2004).

A região do Vale do São Francisco se consagrou como polo produtor e exportador de uvas de mesa de alta qualidade, através do cultivo da uva Itália com alto padrão de qualidade tecnológico. Nos últimos anos, entretanto, o viticultor se tem preocupado em diversificar a produção vinícola para adaptar as exigências do mercado internacional, e perceber que o melhor espaço no mercado internacional era ocupado por uvas sem sementes, não cultivadas naquela nem em outras regiões do País, para o que eles procuram pela excelência da qualidade das uvas sem sementes (apirênicas). Várias tentativas já foram realizadas por empresas e produtores, no sentido de viabilizar o cultivo das principais cultivares de uvas sem sementes, como Thompson Seedless (sultana), Crimson Seedless e Superior Seedless, nas condições brasileiras (SEBRAE, PE, 2004; NACHTIGAL, 2005).

As uvas sem sementes apresentam sérios problemas de adaptação, e fertilidade baixa, produzindo colheitas irregulares, elevados custos de produção e são mais sensíveis às doenças e às fissuras nas uvas pela ocorrência de chuvas, o que as inviabiliza comercialmente (LEÃO, 2001; CAMARGO, 2003; NACHTIGAL, 2005); entretanto, segundo Protas et al. (2002), é necessário que ocorra conversão urgente da matriz produtiva de uvas finas de mesa em favor da produção de uvas sem sementes (apirênicas), como forma de habilitar a viticultura brasileira a competir, interna e externamente, neste mercado, já que estas apresentam melhor aceitação pelos consumidores. Deferida situação gerou uma forte demanda do setor produtivo sobre a Embrapa no sentido de desenvolver cultivares de uvas sem sementes, adaptadas às condições das regiões produtoras do País e com qualidade para competir no mercado externo.

Com o objetivo de melhorar várias pesquisas foram realizadas e já se dispõe de uva sem sementes, de excelente qualidade, pois se está plantando, desde 1999, uvas sem semente na região do submédio do Rio São Francisco, em área irrigada.

2.7.1 – Uvas sem sementes Sultanias

Talvez uma das mais conhecidas uvas sem sementes seja a uva Sultana também conhecida como Sultanina, Kishmish e Thompson Seedless; pode ser consumida in natura ou usada para produção de passas e seu ciclo fenológico tem duração intermediária, em torno de 100 dias, desde a poda até a colheita. “Os cachos são grandes, com peso médio de 500 g, formato cilíndrico e com ombro” desenvolvido, muito compacto. As bagas têm formato elíptico alongado, coloração verde-amarelado, textura crocante e sabor neutro muito agradável; as uvas tendem a ser menores em comparação com outros tipos de uva. A aderência ao pedicelo é baixa durante a fase final de maturação sobretudo nos períodos chuvosos. O teor de sólidos solúveis totais alcança facilmente valores acima de 18°Brix; entretanto, a acidez titulável pode atingir níveis elevados em alguns ciclos recomendando-se, nesses casos, a colheita com um mínimo de 18°Brix para que resulte no equilíbrio adequado da relação sólido solúvel e acidez titulável.

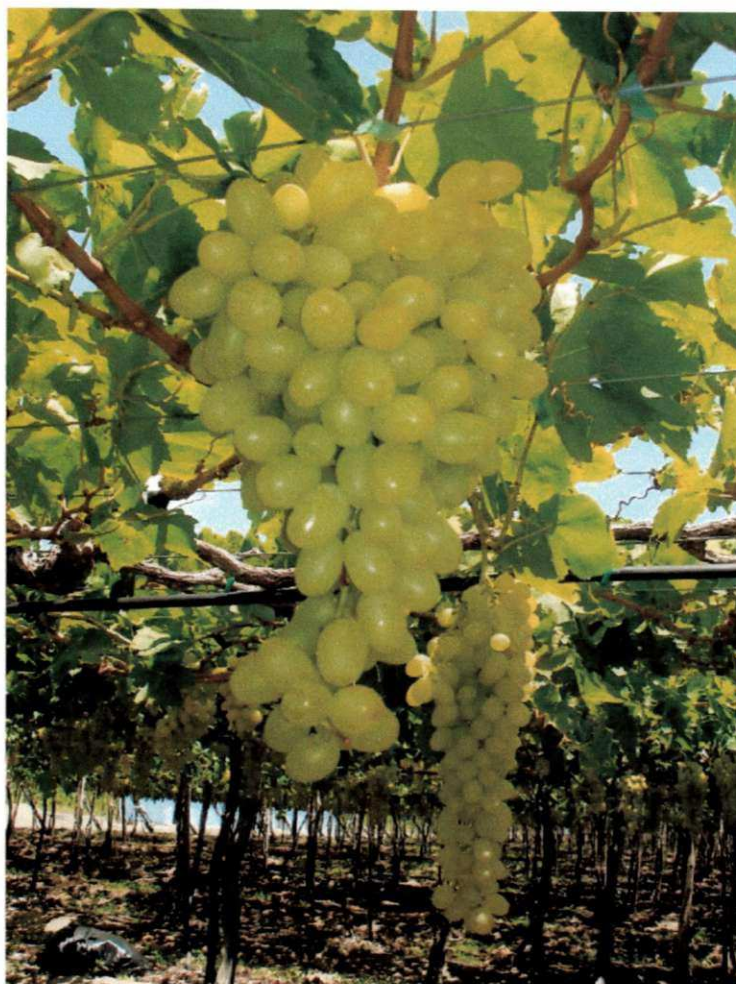


Figura 2.1 - Uvas sem sementes Sultanas. Fonte: Leão (2005).

Apresentam alta suscetibilidade a doenças fúngicas, como míldio, oídio e antracnose e ao cancro bacteriano.

2.8 – Secagem de produtos agrícolas

Após a colheita o tempo de conservação de frutos, em condições naturais, é limitado há apenas alguns dias. Uvas, por exemplo, é uma das frutas mais perecíveis; elas são muito suscetíveis à deterioração microbiana e a perda de umidade. Em geral, dois mecanismos são utilizados para prolongar o tempo de consumo de uvas: o resfriamento e a secagem; no segundo caso o tempo de vida do produto se torna muito maior do que no primeiro caso e também resulta em um alimento bastante apreciado em diversos lugares do mundo, ou seja, passas.

Para descrever o processo de secagem um modelo matemático deve ser usado. Vários modelos de secagem estão disponíveis na literatura: os modelos empíricos (PANGAVHANE ET AL., 1999; AZZOUZ et al., 2002; DOYMAZ e PALA, 2002; DOYMAZ, 2006; MARGARIS E GHIAUS, 2007) e os modelos de difusão, são muito comuns para descrever a cinética de secagem de uvas (DI MATTEO et al., 2000; AZZOUZ et al., 2002; BENNAMOUN e BELHAMRI, 2006; DOYMAZ e PALA, 2002; DOYMAZ, 2006; ESMAILI et al., 2007; MARGARIS e GHIAUS, 2007; RAMOS et al, 2010).

Se um modelo de difusão é usado para descrever a secagem de um produto, a equação de difusão para esse modelo deve ser resolvida. Alguns trabalhos apresentam soluções analíticas para a equação de difusão, especialmente se a condição de contorno é do primeiro tipo (DI MATTEO et al., 2000; AZZOUZ et al., 2002; DOYMAZ e PALA, 2002; DOYMAZ, 2006; ESMAILI et al., 2007; MARGARIS e GHIAUS, 2007). Se uma solução analítica é proposta, com condição de contorno do terceiro tipo, a série que representa a solução é normalmente expressa somente pelo primeiro termo e os parâmetros do processo são determinados por regressão (JIAN-FENG et al., 2007; KAYA et al., 2010). No entanto, este procedimento só funciona bem com os dados experimentais referindo-se a números de Fourier maiores do que 0,2. Para a condição de contorno do terceiro tipo, soluções numéricas são frequentemente encontradas na literatura complementando o estudo da cinética de secagem (JIA et al, 2001; GASTÓN et al., 2002; LI et al., 2004; WU et al., 2004; CARMO E LIMA, 2005; BENNAMOUN e BELHAMRI, 2006; SILVA et al., 2008a).

A fim de utilizar as soluções acima referidas para a descrição de secagem de uva sem sementes, os parâmetros do processo devem ser conhecidos. Esses parâmetros podem ser determinados através de processos de otimização, utilizando-se, comumente, o método inverso (SILVA et al., 2009; SILVA et al., 2010b). Uma vez conhecidos os parâmetros do processo a simulação da cinética de secagem pode ser realizada e o teor de unidade pode ser determinado num instante t em qualquer posição r dentro da uva.

Como vários modelos estão disponíveis na literatura para descrever a secagem de uvas, este trabalho investiga aquele que é o mais apropriado. Deste modo, cinco modelos de difusão e seis modelos empíricos que envolvem os aspectos discutidos acima, foram utilizados para descrever a secagem de uvas sem sementes; em seguida, os resultados para cada modelo foram comparados uns com os outros, para determinar o modelo mais apropriado.

CAPÍTULO 3

MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo serão definidos os modelos matemáticos para descrição da secagem de uvas, e serão apresentados os dados experimentais de secagem, incluindo o pré-tratamento definido para o processo.

3.1 – Equação de difusão

De maneira geral, a equação de difusão é escrita através da seguinte expressão (LUIKOV, 1968; CRANK, 1992; BIRD et al., 2001):

$$\frac{\partial}{\partial t}(\lambda\Phi) = \nabla \cdot (\Gamma^{\Phi}\nabla\Phi) + S \quad (3.1)$$

em que Φ é a variável de interesse no processo de difusão, λ e Γ^{Φ} são os parâmetros de processo e S é um termo fonte. No caso de secagem o parâmetro λ é feito igual à unidade e o parâmetro Γ^{Φ} é identificado com a difusividade efetiva de massa D , enquanto o termo fonte S é feito igual zero. Assim e se identificando a variável de

interesse Φ com o teor de umidade em base seca M , a equação de difusão passa a ser escrita como:

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla M) \quad (3.2)$$

Neste caso, $\partial M / \partial t$ é o termo transiente e o termo $\nabla \cdot (D \nabla M)$ é o termo referente à difusão em uma geometria qualquer.

As soluções da equação de difusão para descrever a secagem de uvas sem sementes pressupõem as seguintes hipóteses: 1) as uvas são consideradas esferas; 2) as uvas são consideradas homogêneas e isotrópicas; 3) a distribuição de umidade no interior das uvas deve apresentar simetria radial e ser inicialmente uniforme; 4) o coeficiente de transferência convectivo de massa é constante; 5) a difusão é o único mecanismo de transporte de massa no interior das uvas.

Os dados experimentais da secagem de uva a serem utilizados foram obtidos na literatura e se leva em consideração o encolhimento do produto.

3.2 – Equação de difusão e condição de contorno convectiva

Dadas as hipóteses acima, a equação de difusão unidimensional de umidade dada pela Equação (3.2) pode ser escrita em coordenadas esféricas como:

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D \frac{\partial M}{\partial r} \right) \quad (3.3)$$

onde M já foi identificado com o teor de umidade em base seca (bs), r define uma posição no interior da esfera (m), D é a difusividade efetiva de massa ($m^2 s^{-1}$) e t é o tempo (s). Na Eq. (3.3) os termos seguintes podem ser identificados:

$$\frac{\partial M}{\partial t} \text{ é o termo transiente}$$

e

$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D \frac{\partial M}{\partial r} \right)$ é o termo difusivo.

A condição de contorno do terceiro tipo pode ser expressa pela equação:

$$-D_b \left. \frac{\partial M}{\partial r} \right|_b = h(M_b - M_{eq}), \quad (3.4)$$

em que h é o coeficiente de transferência convectivo de massa ($m s^{-1}$), M_b é o teor de umidade no contorno (bs) e M_{eq} é o teor de umidade de equilíbrio (bs).

3.3 – Solução analítica para a condição de contorno convectiva

A solução analítica apresentada neste trabalho refere-se a uma geometria esférica regida pelas Eqs. (3.1) - (3.2), em que D é a difusividade efetiva de massa considerada com valor constante. Para uma esfera com raio R e um teor de umidade inicial M_0 , a solução $M(r, t)$ da Eq. (3.1) com condição de contorno dada pela Eq. (3.4) é (Luikov, 1968; Crank, 1992):

$$M(r, t) = M_{eq} - (M_{eq} - M_0) \sum_{n=1}^{\infty} C_n \exp\left(-\mu_n^2 \frac{D}{R^2} t\right) \frac{R}{\mu_n r} \sin\left(\frac{\mu_n}{R} r\right), \quad (3.5)$$

com

$$C_n = \frac{4[\sin \mu_n - \mu_n \cos \mu_n]}{2\mu_n - \sin(2\mu_n)}, \quad (3.6)$$

onde C_n são coeficientes dos termos da série e μ_n são as raízes de uma equação característica, que será definida posteriormente; na Eq. (3.5), $M(r, t)$ é o teor de umidade (bs) na posição r do centro da esfera em um tempo t .

O valor médio do teor de umidade em um tempo t é definido por:

$$\bar{M}(t) = \frac{1}{V} \int M(r, t) dV. \quad (3.7)$$

A solução da equação de difusão para o valor médio $\bar{M}(t)$ de um corpo esférico é obtida pela substituição da Eq. (3.5) na Eq. (3.7), que resulta em:

$$\bar{M}(t) = M_{eq} - (M_{eq} - M_0) \sum_{n=1}^{\infty} B_n \exp\left(-\mu_n^2 \frac{D}{R^2} t\right), \quad (3.8)$$

onde

$$B_n = \frac{6Bi^2}{\mu_n^2 (\mu_n^2 + Bi^2 - Bi)}. \quad (3.9)$$

aqui, Bi é o número de Biot dado por:

$$Bi = \frac{hR}{D}, \quad (3.10)$$

e μ_n são as raízes da equação característica para uma esfera:

$$Bi = 1 - \frac{\mu_n}{\text{tg } \mu_n}. \quad (3.11)$$

A Equação (3.11) é uma equação transcendental e, para um número de Biot, os valores de μ_n podem ser determinados por vários métodos em que um deles, que foi usado neste trabalho, é o método da bisseção.

Se apenas os dados experimentais correspondentes a um número de Fourier $Fo = Dt/R^2 > 0,2$ são analisados, a cinética de secagem é bem descrita pelo primeiro termo da soma dada na Eq. (3.8) (KAYA et al., 2010). Usando o teor de umidade adimensional,

$$\bar{X}(t) = \frac{\bar{M}(t) - M_{\text{eq}}}{M_0 - M_{\text{eq}}}, \quad (3.12)$$

A Eq. (3.8) se reduz nesta situação, a:

$$\bar{X}(t) = B_1 e^{-A_1 t}, \quad (3.13)$$

onde B_1 é dado pela Eq. (3.9), com $n = 1$, e

$$A_1 = \mu_1^2 \frac{D}{R^2}. \quad (3.14)$$

Então, os parâmetros B_1 e A_1 podem ser determinados pelo ajuste da Equação Eq. (3.13) aos dados experimentais. Por substituição da Eq. (3.11) na Eq. (3.9), com $n = 1$, obtém-se uma equação transcendental, cuja raiz μ_1 , pode ser determinada usando-se, por exemplo, o método da bissecção; desta forma, o número de Biot também pode ser determinado através da Equação. (3.11) e a difusividade efetiva de massa pela Eq. (3.14). Uma vez que B_i e D são determinados, obtém-se o coeficiente de transferência convectivo de massa, h , pela Eq. (3.10).

3.4 – O método da bissecção

Na solução analítica da equação de difusão para uma esfera, as raízes μ_n da Equação (3.11) foram determinadas para determinado B_i , pelo método da bissecção. Este método determina as raízes de uma função através de aproximações sucessivas. Em virtude da dificuldade ou impossibilidade de aplicação do método analítico, as raízes da Equação (3.11) podem ser obtidas pelo método da bissecção. Para uma função $f(x)$ definida em um intervalo $[A, B]$, se nele existir somente uma raiz da função, então o produto do valor da função nos extremos do intervalo será um número negativo, $f(x_A) * f(x_B) < 0$.

Se houver uma única raiz no intervalo $[A, B]$, este intervalo será, então, dividido ao meio, com coordenada x_m , transformando-o em dois, cuja amplitude é a metade do primeiro. A raiz da função deve ser encontrada em um dos dois intervalos menores: no primeiro $[A, x_m]$ ou no segundo $[x_m, B]$. O intervalo onde se encontra a raiz da função, é mais uma vez, aquele cujo produto da função nos extremos for menor que zero; o outro intervalo, em que esta condição não for verificada, pode ser descartado.

Na primeira iteração se reduz a amplitude do intervalo, no qual se encontra a raiz, na metade do intervalo inicial. O processo deve ser repetido N vezes. Após a N -ésima iteração, a amplitude do intervalo encontrado será 2^N vezes menor do que a amplitude do intervalo inicial. Ao final dessas iterações os intervalos estarão tão pequenos que o módulo da função nos extremos e no ponto médio serão praticamente iguais entre si e muito próximo a zero, dentro de certa tolerância $|f(x_A)| \cong |f(x_m)| \cong |f(x_B)| \cong 0$. Desta forma determina-se a primeira raiz μ_1 da função. Com um procedimento similar novas raízes da função podem ser determinadas.

3.5 – Soluções numéricas: Discretizações

A Equação (3.1) também foi resolvida numericamente usando-se o método dos volumes finitos, com uma formulação totalmente implícita (PATANKAR, 1980; SILVA et al., 2008a). A Fig. 3.1 apresenta uma malha esférica unidimensional uniforme. Os volumes de controle têm uma espessura Δr (m) e o número de volumes de controle "i" tem um ponto nodal "P".

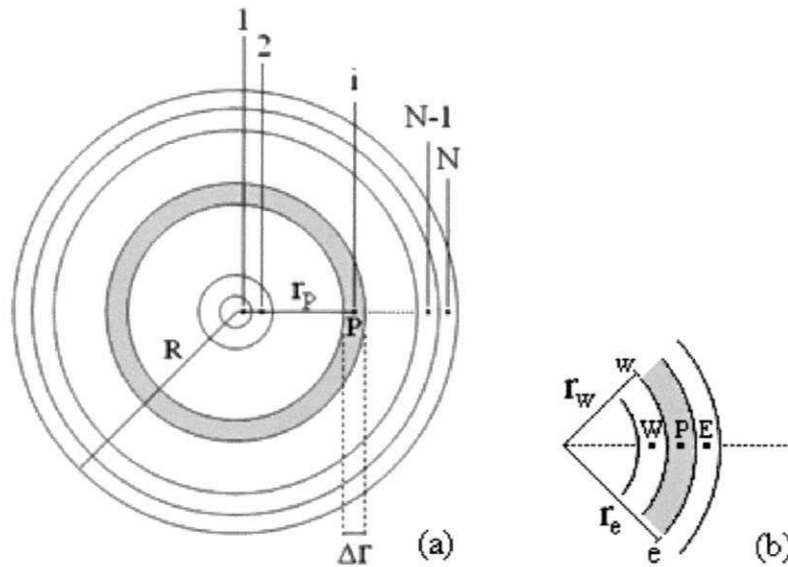


Figura 3.1 – (a) malha uniforme: N volumes de controle com espessura, Δr (b) Volume de controle com ponto nodal P e seus vizinhos a oeste (W) e a leste (E).

Integrando a Eq. (3.3) no espaço, $(4\pi r_p^2 \Delta r)$ e no tempo (Δt) obtém-se a seguinte expressão para o volume de controle com ponto nodal P:

$$\frac{M_P - M_P^0}{\Delta t} r_P^2 \Delta r = r_e^2 D_e \frac{\partial M}{\partial r} \Big|_e - r_w^2 D_w \frac{\partial M}{\partial r} \Big|_w, \quad (3.15)$$

onde o sobrescrito "0" significa "tempo anterior t" e sua ausência significa "tempo atual $t + \Delta t$ ". Os índices de "P", "e" e "w" se referem, respectivamente, ao ponto nodal e as interfaces do volume de controle a leste e a oeste.

Na Equação (3.15) foi feita a seguinte aproximação numérica:

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \frac{M_P - M_P^0}{\Delta t} \quad (3.16)$$

Por outro lado, para o volume de controle N (contorno), pode-se fazer a aproximação.

$$\left. \frac{\partial M}{\partial r} \right|_b = -D_b \frac{M_b - M_P}{\Delta r/2} \quad (3.17)$$

Assim, discretizando-se a Eq. (3.4), tem-se:

$$-D_b \frac{M_b - M_P}{\Delta r/2} = h(M_b - M_{eq}), \quad (3.18)$$

e, portanto, o teor de umidade no contorno pode ser determinado pela expressão:

$$M_b = \frac{M_{eq} + \frac{D_b}{h\Delta r/2} M_P}{1 + \frac{D_b}{h\Delta r/2}}, \quad (3.19)$$

onde o subscrito b se refere à fronteira.

3.5.1 – Volumes de controle internos

Para um volume de controle interno pode-se escrever as derivadas da Equação (3.15) através das seguintes aproximações:

$$\left. \frac{\partial M}{\partial r} \right|_e \cong \frac{M_E - M_P}{\Delta r} \quad (3.20)$$

e

$$\left. \frac{\partial M}{\partial r} \right|_w \cong \frac{M_P - M_W}{\Delta r} \quad (3.21)$$

Assim, para um volume de controle interno (volume de controle de 2 até N-1), a Eq. (3.15) resulta em:

$$A_p M_P = A_w M_W + A_e M_E + B, \quad (3.22)$$

onde

$$A_p = \frac{r_p^2 \Delta r}{\Delta t} + \frac{r_e^2}{\Delta r} D_e + \frac{r_w^2}{\Delta r} D_w; \quad A_w = \frac{r_w^2}{\Delta r} D_w; \quad (3.23a-d)$$

$$A_e = \frac{r_e^2}{\Delta r} D_e; \quad B = \frac{r_p^2 \Delta r}{\Delta t} M_P^0.$$

3.5.2 – Volume de controle número 1

Para o volume de controle número 1 (central), devido à condição de simetria para o problema unidimensional, tem-se:

$$\left. \frac{\partial M}{\partial r} \right|_w \cong 0 \quad (3.24)$$

Desta forma, para o volume de controle 1, devido à condição de simetria (fluxo zero no centro), a Eq. (3.15), é dada por:

$$A_p M_P = A_e M_E + B, \quad (3.25)$$

com

$$A_p = \frac{r_p^2 \Delta r}{\Delta t} + \frac{r_e^2}{\Delta r} D_e; \quad A_e = \frac{r_e^2}{\Delta r} D_e; \quad (3.26a-c)$$

$$B = \frac{r_p^2 \Delta r}{\Delta t} M_P^0.$$

3.5.3 – Volume de controle no contorno

Para este volume de controle duas condições de contorno serão analisadas: convectiva e prescrita. Antes da apresentação das equações discretizadas é importante observar, para os demais tipos de volume de controle, que não há alteração nas equações devido a mudanças na condição de contorno.

3.5.3.1 – Condição de contorno do terceiro tipo

Para a condição de contorno do terceiro tipo a seguinte derivada para o volume de controle N pode ser definida:

$$\left. \frac{\partial M}{\partial r} \right|_b = -D_b \frac{M_b - M_P}{\Delta r/2} \quad (3.27)$$

Então, para um volume de controle N (fronteira), combinando as Eqs. (3.15) e (3.18), para a condição de contorno do terceiro tipo, obtém-se:

$$A_p M_P = A_w M_W + B, \quad (3.28)$$

com

$$A_p = \frac{r_p^2 \Delta r}{\Delta t} + \frac{r_b^2 D_b}{\Delta r/2 + D_b/h} + \frac{r_w^2 D_w}{\Delta r}; \quad A_w = \frac{r_w^2 D_w}{\Delta r}; \quad (3.29a-c)$$

$$B = \frac{r_p^2 \Delta r}{\Delta t} M_P^0 + \frac{r_b^2 D_b}{\Delta r/2 + D_b/h} M_{eq}.$$

3.5.3.2 – Condição de contorno do primeiro tipo

Para a condição de contorno do primeiro tipo a seguinte derivada para o volume de controle N pode ser definida:

$$\left. \frac{\partial M}{\partial r} \right|_e \cong D_b \frac{M_{eq} - M_P}{\Delta r/2} \quad (3.30)$$

Desta forma, para a condição de contorno de equilíbrio, a equação de difusão para um volume de controle N, na fronteira, continua sendo dada pela Equação (3.28); entretanto, os coeficientes da Equação (3.28) são dados, neste caso, pelas expressões a seguir.

$$A_p = \frac{r_p^2 \Delta r}{\Delta t} + \frac{2r_b^2 D_b}{\Delta r} + \frac{r_w^2 D_w}{\Delta r}; \quad A_w = \frac{r_w^2 D_w}{\Delta r}; \quad (3.31a-c)$$

$$B = \frac{r_p^2 \Delta r}{\Delta t} M_p^0 + \frac{2r_b^2 D_b}{\Delta r} M_{eq}$$

Note-se que para os volumes de controle de 1 até N-1 as equações discretizadas são as mesmas obtidas para a condição de contorno do terceiro tipo.

Considerando a solução numérica o sistema de equações (3.22), (3.25) e (3.28) pode ser resolvido para cada intervalo de tempo, por exemplo, pelo método TDMA (Press et al., 1996). Note-se que os coeficientes A são calculados apenas uma vez, se a difusividade efetiva de massa D for constante, enquanto que B é calculado em cada intervalo de tempo e devido o seu valor depender de M_p^0 , ou seja, o teor de umidade do volume de controle P no início de cada intervalo de tempo.

Se a difusividade efetiva de massa é variável, os coeficientes de A também devem ser calculados em cada passo de tempo, devido às não-linearidades causadas pela variação de D, caso em que os referentes a essas não-linearidades podem ser eliminados por meio de refinamento de tempo adequado. Como o volume do fruto é variável durante o processo a posição r de cada ponto nodal deve ser recalculada em cada passo de tempo.

3.6 – Valor médio para o teor de umidade

Uma vez que $M(r, t)$ tenha sido numericamente determinado, o teor de umidade M_b (na fronteira) pode ser calculado a partir da Eq. (3.19) em determinado tempo t . O valor médio de M em dado tempo t , pode ser calculado pela Eq. (3.7), escrito, na forma discretizada (Silva et al., 2008a):

$$\bar{M} = \frac{1}{V} \sum_{j=1}^N M_j V_j, \quad (3.32)$$

onde V_j são os volumes do volumes de controle “j” (m^3) e

$$V = \sum_j^N V_j, \quad (3.33)$$

é o volume da esfera (m^3).

3.7 – Difusividade efetiva de massa

No caso da solução numérica o parâmetro de processo D pode ser calculado em pontos nodais de uma relação apropriada entre D e o teor de umidade M,

$$D = f(M, a, b), \quad (3.34)$$

onde "a" e "b" são parâmetros que se enquadram na solução numérica aos dados experimentais e são determinados por otimização.

Nas interfaces entre os volumes de controle, por exemplo, "e" (Fig. 3.1), uma média harmônica dada pela expressão seguinte deve ser usada para determinar D_e (Patankar, 1980; Silva et al., 2008a):

$$D_e = \frac{2D_E D_P}{D_E + D_P}, \quad (3.35)$$

que é válido para malhas uniformes. Note-se que a Eq. (3.35) também é válida para uma difusividade efetiva de massa constante, com um valor D ; neste caso, $D_E = D$, $D_P = D$ e, portanto, Eq. (3.35) se torna $D_e = D$.

3.8 – Otimização

A expressão para o qui-quadrado envolvendo o ajuste de uma curva de simulação para os dados experimentais foi utilizada como função objetivo e é dada por (Bevington e Robinson, 1992; Taylor, 1997):

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{N_p} \left(M_i^{\text{exp}} - M_i^{\text{sim}} \right)^2 \frac{1}{\sigma_i^2}, \quad (3.36)$$

onde M_i^{exp} é o teor de umidade medido no ponto experimental "i" (bs), M_i^{sim} é o correspondente teor de umidade simulado (bs), N_p é o número de pontos experimentais, $1/\sigma_i^2$ é o peso estatístico referente ao ponto "i". Se os pesos estatísticos não são conhecidos eles são definidos como igual a 1. Na Equação (3.36), o qui-quadrado depende de M_i^{sim} , o qual é função de D e h . Se h pode ser considerado constante e a difusividade efetiva de massa é dada pela Eq. (3.34), os parâmetros a , b e h podem ser determinados através da minimização da função objetivo realizada em ciclos envolvendo as seguintes etapas:

Passo 1) Informar os valores iniciais para os parâmetros "a", "b" e "h".

Resolver a equação de difusão e determinar o qui-quadrado;

Passo 2) Informar o valor para a correção de "h";

Passo 3) Corrigir o parâmetro "h" mantendo os parâmetros "a" e "b" constantes. Resolver a equação de difusão e calcular o qui-quadrado;

Passo 4) Comparar o valor do último qui-quadrado calculado com o anterior. Se o último valor é menor, retornar ao passo 2; caso contrário, diminuir a última correção do valor de "h" e prosseguir para o passo 5;

Passo 5) Informar o valor para a correção de "a";

Passo 6) Corrigir o parâmetro "a" mantendo os parâmetros "b" e "h" constantes. Resolver a equação de difusão e calcular o qui-quadrado;

Passo 7) Comparar o valor calculado do último qui-quadrado com o anterior; se o último valor é menor retornar para o passo 5, caso contrário, diminuir a última correção do valor de "a" e prosseguir para o passo 8;

Passo 8) Informar o valor para a correção de "b";

Passo 9) Corrigir o parâmetro "b" mantendo os parâmetros "a" e "h" constantes. Resolver a equação de difusão e calcular o qui-quadrado;

Passo 10) Comparar o valor calculado do último qui-quadrado com o anterior; se o último valor é menor, retornar para o passo 8; caso contrário, diminuir a última correção do valor de "b" e avançar para o passo 11;

Passo 11) Comece um novo ciclo voltando para o passo 2 até a convergência estabelecida para os parâmetros "a", "b" e "h" ser atingida.

Em cada ciclo o valor da correção de cada parâmetro pode ser inicialmente pequena, comparada com a tolerância de convergência imposta para o problema. Então, para um ciclo, em cada retorno para os passos 2, 5 ou 8, o valor da nova correção pode

ser multiplicado pelo fator 2. Se a correção inicialmente informada for tão pequena que não minimiza a função objetivo, seu valor pode ser multiplicado pelo fator de -1 no próximo ciclo. Observe-se que os passos 8, 9 e 10 não são necessários quando a difusividade efetiva de massa é constante. Os valores iniciais para os parâmetros podem ser estimados através de valores obtidos a partir de outros produtos semelhantes disponíveis na literatura ou através de correlações empíricas.

3.9 – Software

O *software* utilizado para determinar h e D através de solução numérica foi desenvolvido em um computador com processador Intel Pentium IV com 1 GB de RAM. O programa foi compilado em Compaq Visual Fortran (CVF) 6.6.0 Professional Edition, usando a opção de programação QuickWin Application, em uma plataforma Windows XP. O *software* desenvolvido também foi utilizado para desenhar gráficos de contorno em tempos especificados mostrando a distribuição do teor de umidade no interior da geometria esférica que representa a uva. Além dessas características o *software* também desenha a simulação numérica da curva, que foi ajustada aos dados experimentais. Os indicadores estatísticos utilizados nas análises dos resultados obtidos foram o qui-quadrado χ^2 e o coeficiente de determinação R^2 (Bevington e Robinson, 1992; Taylor, 1997). O LAB Fit Curve Fitting Software V. 7.2.47 (www.labfit.net) foi utilizado para o tratamento estatístico dos dados.

3.10 – Modelos de difusão

No presente trabalho a descrição da secagem de uvas sem sementes será feita através dos modelos de difusão enumerados e caracterizados a seguir.

3.10.1 – Modelo 1

O modelo 1 pressupõe volume e difusividade constantes para as uvas e ainda uma condição de contorno de equilíbrio. O modelo 1 pressupõe, ainda, uma solução numérica para a equação de difusão.

3.10.2 – Modelo 2

O modelo 2, que admite difusividade constante e volume variável, também pressupõe condição de contorno de equilíbrio, como o modelo 1; desta forma e para este modelo, a equação de difusão também deve ser resolvida numericamente.

3.10.3 – Modelo 3

O modelo 3, a exemplo do modelo 1, pressupõe volume constante e difusividade de massa constantes mas com condição de contorno de convectiva; para este modelo a solução da equação de difusão será analítica.

3.10.4 – Modelo 4

Este modelo envolve difusividade constante, volume variável e condição de contorno de convectiva; em consequência destas características, uma solução numérica dever ser utilizada para a equação de difusão.

3.10.5 – Modelo 5

O modelo 5 pressupõe difusividade e volume variáveis, com condição de contorno de convectiva; este modelo, devido às suas características, envolve uma solução numérica para a equação de difusão.

3.11 – Modelos empíricos e taxas de secagem

São de fundamental importância os modelos matemáticos empregados no processo de transferência de massa tendo visto que as informações geradas são de grande ajuda para o desenvolvimento de cada vez mais equipamentos e previsão do tempo de secagem (SILVA et al., 2009).

Em geral, modelos empíricos são obtidos através de correlações matemáticas a partir de dados experimentais e são preferidos por muitos pesquisadores em virtude da

facilidade na descrição da cinética de secagem e na interpretação de resultados, não tendo relação com processos físicos fundamentais. Uma grande vantagem de modelos empíricos simples com até dois parâmetros de ajuste é a de possibilitar a determinação de uma expressão analítica para a taxa de secagem que, normalmente, é usada em modelos mais complexos envolvendo o acoplamento entre massa e energia. Além disto, vários modelos empíricos possibilitam fazer uma previsão do tempo decorrido até que determinado teor de umidade seja atingido.

Normalmente, os modelos empíricos expressam a razão de umidade em função do tempo; conforme já observado, a razão de umidade é definida como:

$$X^* = \frac{\bar{M}(t) - M_{eq}}{M_0 - M_{eq}}, \quad (3.37)$$

onde

X^* é razão de umidade do produto, adimensional

$\bar{M}(t)$ é o teor de umidade, decimal de base seca

M_0 é o teor de umidade inicial, decimal base seca

M_{eq} é o teor de umidade de equilíbrio, decimal base seca

A seguir são apresentados alguns modelos empíricos simples, com até dois parâmetros de ajuste, e tais modelos serão utilizados no presente trabalho para a descrição da secagem de uvas sem sementes.

3.11.1 – Modelo de Newton

O modelo de Newton é dado pela Eq. (3.38a), a seguir:

$$X^* = e^{-at} \quad (3.38a)$$

Este modelo envolve apenas 1 parâmetro de ajuste, “a”, cujo valor inicial será estipulado em $a_0 = 1 \times 10^{-5}$. É também chamado modelo de Lewis e foi usado, por exemplo, por Kaleta e Gornicki (2010).

Através do modelo de Newton a seguinte expressão para a taxa de secagem, é determinada:

$$\frac{dX^*}{dt} = -ae^{-at} \quad (3.38b)$$

Para este modelo o tempo de secagem pode ser previsto pela equação

$$t = -\ln X^*/a \quad (3.38c)$$

3.11.2 – Modelo de Henderson e Pabis

Este modelo é dado pela equação a seguir (DIAMANTE et al., 2010)

$$X^* = a e^{-bt} \quad (3.39a)$$

e os valores iniciais para o ajuste são $a_0 = 1$ e $b_0 = 1 \times 10^{-5}$. Para este modelo a taxa de secagem é expressa por:

$$\frac{dX^*}{dt} = -abe^{-bt} \quad (3.39b)$$

Neste caso, o tempo de secagem pode ser previsto pela equação

$$t = -\ln(X^*/a)/b \quad (3.39c)$$

3.11.3 – Modelo de Page

O modelo de Page envolve dois parâmetros de ajuste e é dado por (DIAMANTE et al., 2010)

$$X^* = e^{-at^b} \quad (3.40a)$$

Para o presente caso os seguintes valores iniciais foram estipulados parâmetros: $a_0 = 1 \times 10^{-6}$ e $b_0 = 0.5$. Como este ajuste é fortemente dependente dos valores iniciais, o parâmetro “Power” do LAB Fit foi estipulado em 100 ao invés de seu valor padrão de 1. Por outro lado, a taxa de secagem para este modelo é dada por:

$$\frac{dX^*}{dt} = -abt^{b-1}e^{-at^b} \quad (3.40b)$$

Para o modelo de Page o tempo de secagem pode ser previsto pela equação

$$t = (-\ln X^*/a)^{1/b} \quad (3.40c)$$

3.11.4 – Modelo de Silva et al.

Este modelo é dado por (SILVA et al., 2012)

$$X^* = e^{-at-b\sqrt{t}} \quad (3.41a)$$

Os valores iniciais para os parâmetros a serem determinados por regressão não-linear serão estipulados em $a_0 = 1 \times 10^{-5}$ e $b_0 = 1 \times 10^{-3}$. Para este modelo a taxa de secagem é dada por:

$$\frac{dX^*}{dt} = -(a + bt^{-1/2}/2)e^{-at-b\sqrt{t}} \quad (3.41b)$$

Para este modelo o tempo de secagem pode ser previsto por:

$$t = \left[\frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4a \ln X^*}}{2a} \right]^2 \quad (3.41c)$$

3.11.5 – Modelo de Peleg

O modelo de Peleg para descrever a razão de umidade é expresso por (MERCALI et al., 2010):

$$X^* = 1 - \frac{t}{(a + bt)} \quad (3.42a)$$

Para este modelo os seguintes valores iniciais para os parâmetros podem ser propostos: $a_0 = 1$ e $b_0 = 1$; a taxa de secagem é dada pela expressão:

$$\frac{dX^*}{dt} = -a/(a + bt)^2 \quad (3.42b)$$

e o tempo de secagem é dado por

$$t = a(1 - X^*)/(1 - b + bX^*) \quad (3.42c)$$

3.11.6 – Modelo de Wang e Singh

O modelo de Wang e Singh para descrever a razão de umidade é expresso por (KALETA e GORNICKI, 2010):

$$X^* = 1 + at + bt^2 \quad (3.43a)$$

Para este modelo, os valores iniciais seguintes para os parâmetros podem ser propostos: $a_0 = 1$ e $b_0 = 1$; a taxa de secagem é dada pela expressão:

$$\frac{dX^*}{dt} = a + 2bt \quad (3.43b)$$

e o tempo de secagem é dado por

$$t = \left(-a \pm \sqrt{a^2 - 4b(1 - X^*)} \right) / (2b) \quad (3.43c)$$

3.12 – Dados experimentais

Os dados experimentais obtidos por Esmaili et al. (2007) para a secagem de uvas sem sementes sultana (*Vitis vinifera* L.), com ar quente, são utilizados no presente trabalho. A fim de aumentar a permeabilidade da pele à umidade, foi realizado um pré-tratamento da uva, como descrito a seguir. As uvas foram mergulhadas durante 15 s em água quente a 95 °C. A temperatura do ar de secagem foi de 50 °C, a umidade relativa foi de 10% e a velocidade foi mantida a 1,5 m s⁻¹. O raio médio das uvas foi de 6,65 x 10⁻³ m no início do processo, o teor de umidade inicial foi 3,25 (bs), e o teor de umidade de equilíbrio foi de 0,17 (bs). Durante o processo de secagem o raio diminuiu de acordo com a seguinte expressão obtida experimentalmente:

$$r = 6,65 \times 10^{-3} [0,197 + 0,804 X^*]^{1/3}, \quad (3.44)$$

onde r é obtido em metros.

Os dados adimensionais do teor de umidade foram digitalizados usando-se o software xyExtract Graph Digitizer, obtido na Internet no endereço: http://zeus.df.ufcg.edu.br/labfit/index_xyExtract.htm. Tais dados são mostrados através da Figura 3.2 dada a seguir.

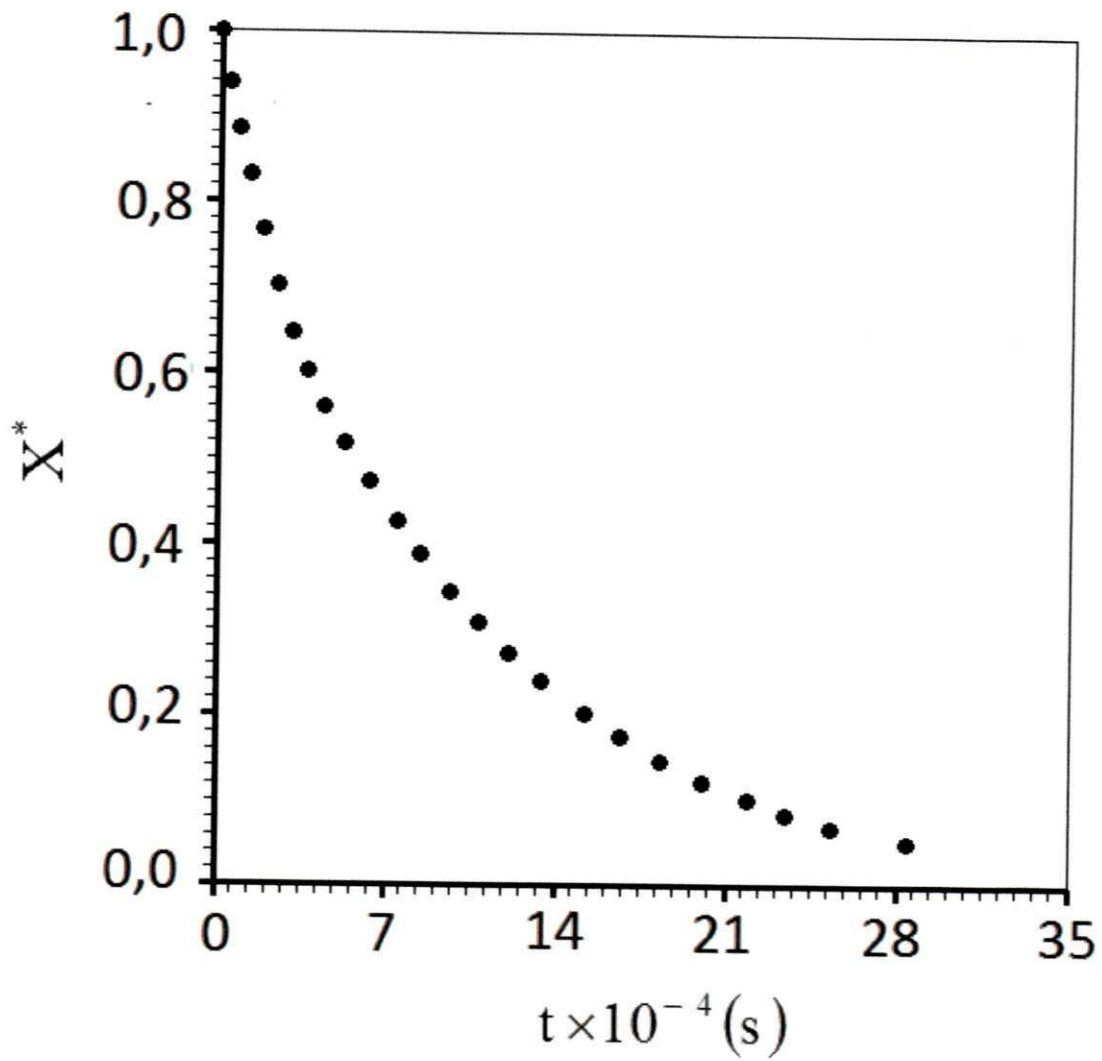


Figura 3.2 – Dados da cinética de secagem de uvas sem sementes.

Esses dados também são apresentados através da Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Dados da cinética de secagem de uvas sem sementes.

| t (s) | $\bar{X}(t)$ |
|--------|--------------|
| 0 | 1,0000 |
| 4369 | 0,9384 |
| 8252 | 0,885 |
| 12620 | 0,8316 |
| 18450 | 0,768 |
| 24760 | 0,7023 |
| 31070 | 0,6468 |
| 37380 | 0,6016 |
| 44170 | 0,5606 |
| 52910 | 0,5175 |
| 62620 | 0,4723 |
| 74270 | 0,4271 |
| 83980 | 0,3881 |
| 96120 | 0,345 |
| 107800 | 0,308 |
| 120400 | 0,2731 |
| 133500 | 0,2402 |
| 151900 | 0,2012 |
| 166500 | 0,1745 |
| 183000 | 0,1458 |
| 200000 | 0,1211 |
| 218400 | 0,1006 |
| 234000 | 0,08419 |
| 252900 | 0,06776 |
| 284500 | 0,04928 |

3.13 – Algoritmo TDMA

TDMA é uma sigla que significa “Tridiagonal matrix algorithm”. O algoritmo é usado para resolver sistemas de equações lineares, que são escritos através de uma matriz tri-diagonal. Tal algoritmo é muito rápido por se tratar de um método direto em que não é necessário inverter uma matriz. O algoritmo de Thomas, como também é chamado, é usado para resolver sistemas de equações dados na forma matricial mostrada a seguir (PRESS et al., 1996; BORTOLI, 2000; SILVA, 2010):

$$\begin{bmatrix} A_1 & B_1 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ C_2 & A_2 & B_2 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & C_3 & A_3 & B_3 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & C_{N-1} & A_{N-1} & B_{N-1} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & C_N & A_N \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Phi_1 \\ \Phi_2 \\ \Phi_3 \\ \dots \\ \Phi_{N-1} \\ \Phi_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \\ \dots \\ D_{N-1} \\ D_N \end{bmatrix} \quad (3.45)$$

As equações do sistema podem ser expressas do seguinte modo:

$$A_1 \Phi_1 + B_1 \Phi_2 = D_1, \quad (3.46a)$$

$$C_k \Phi_{k-1} + A_k \Phi_k + B_k \Phi_{k+1} = D_k, \text{ com } k \text{ variando de } 2 \text{ até } N-1, \quad (3.46b)$$

$$C_N \Phi_{N-1} + A_N \Phi_N = D_N. \quad (3.46c)$$

Da Eq. (3.46a) pode-se expressar Φ_1 na forma

$$\Phi_1 = Q_1 - P_1 \Phi_2, \quad (3.47a)$$

em que

$$P_1 = \frac{B_1}{A_1} \text{ e } Q_1 = \frac{D_1}{A_1}. \quad (3.47b-c)$$

Substituindo a Eq. (3.47a) na Eq. (3.46b), com $k = 2$, obtém-se:

$$\Phi_2 = Q_2 - P_2 \Phi_3, \quad (3.48a)$$

onde

$$Q_2 = \frac{D_2 - C_2 Q_1}{A_2 - C_2 P_1}, \quad (3.48b)$$

$$P_2 = \frac{B_2}{A_2 - C_2 P_1}. \quad (3.48c)$$

Com um raciocínio análogo pode-se generalizar:

$$\Phi_k = Q_k - P_k \Phi_{k+1}, \text{ com } k \text{ variando de } 2 \text{ até } N-1, \quad (3.49a)$$

onde

$$Q_k = \frac{D_k - C_k Q_{k-1}}{A_k - C_k P_{k-1}} \text{ e } P_k = \frac{B_k}{A_k - C_k P_{k-1}}. \quad (3.49b-c)$$

Para a última incógnita, tem-se:

$$\Phi_N = Q_N, \quad (3.50)$$

já que $P_N = 0$. Por outro lado, com os termos Q_k e P_k determinados para todo k , Φ_N torna-se conhecido, o que possibilita calcular Φ_{N-1} . Uma vez conhecido Φ_{N-1} , pode-se determinar Φ_{N-2} , e o processo continua até o cálculo de Φ_1 . Tal mecanismo de cálculo é conhecido como “back substitution”.

3.14 – Informações gerais

Como informação adicional, neste trabalho as regressões não-lineares, incluindo seus gráficos, foram realizadas utilizando-se o LAB Fit Curve Fitting Software (www.labfit.net).

Neste trabalho a precisão de um resultado α é indicada através de seu erro, dado por:

$$\text{erro} = \frac{\alpha_{\text{ob}} - \alpha_{\text{v}}}{\alpha_{\text{v}}} \times 100 \quad (3.45)$$

onde α_{ob} é o valor obtido para α , e α_{v} é seu valor verdadeiro.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Cinco modelos analíticos e numéricos de difusão e seis modelos empíricos foram utilizados para descrever a secagem de uvas sem sementes e os resultados são relatados. Em cada simulação numérica o domínio foi dividido em 100 volumes de controle. A fim de se ter uma ideia sobre a dispersão dos pontos experimentais em relação aos valores correspondentes simulados, a expressão seguinte foi utilizada para definir o erro num ponto “i”:

$$\text{Erro}_i = \bar{X}_i^{\text{exp}} - \bar{X}_i^{\text{sim}} \quad (4.1)$$

4.1 – Modelo 1: Volume e difusividade constantes com condição de contorno de equilíbrio

No modelo 1 a difusividade efetiva de massa foi determinada pelo algoritmo de otimização proposto na Seção 3.8, acoplado à solução numérica apresentada na seção

3.5. O coeficiente de transferência convectivo de massa foi mantido constante com o valor $h = 1 \times 10^{10} \text{ m s}^{-1}$, que corresponde a uma condição de contorno do primeiro tipo; neste caso, a função objetivo tem um único mínimo, como observado por Silva et al. (2009) e o algoritmo de otimização não é sensível ao valor inicial de D. Para os dados experimentais de secagem de uva sem sementes, por exemplo, usando vários valores iniciais significativamente diferentes de D, e se impondo a tolerância relativa de 1×10^{-4} com 1000 passos de tempo, a otimização proporciona o mesmo valor para a difusividade efetiva de massa, como pode ser visto na Tab. 4.1.

Tabela 4.1 – Difusividade efetiva de massa obtida através de otimização para a condição de contorno do primeiro tipo considerando-se o volume constante.

| Valor inicial ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$) | Resultados D ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$) |
|--|---|
| 1×10^{-16} | $2,781 \times 10^{-11}$ |
| 1×10^{-15} | $2,781 \times 10^{-11}$ |
| 5×10^{-13} | $2,781 \times 10^{-11}$ |
| 5×10^{-11} | $2,781 \times 10^{-11}$ |

Apesar do fato de que o último valor inicial de D é 5×10^5 vezes maior do que a primeira, a difusividade efetiva massa obtida foi a mesma em todas as otimizações. Isto é consistente com os resultados de Silva et al. (2009), que observaram haver um único valor para a difusividade que minimiza a função objetivo para a condição de contorno do primeiro tipo. A simulação de secagem considerando o volume e a difusividade para a condição de contorno do primeiro tipo ou de Dirichlet, são mostradas na Fig. 4.1.

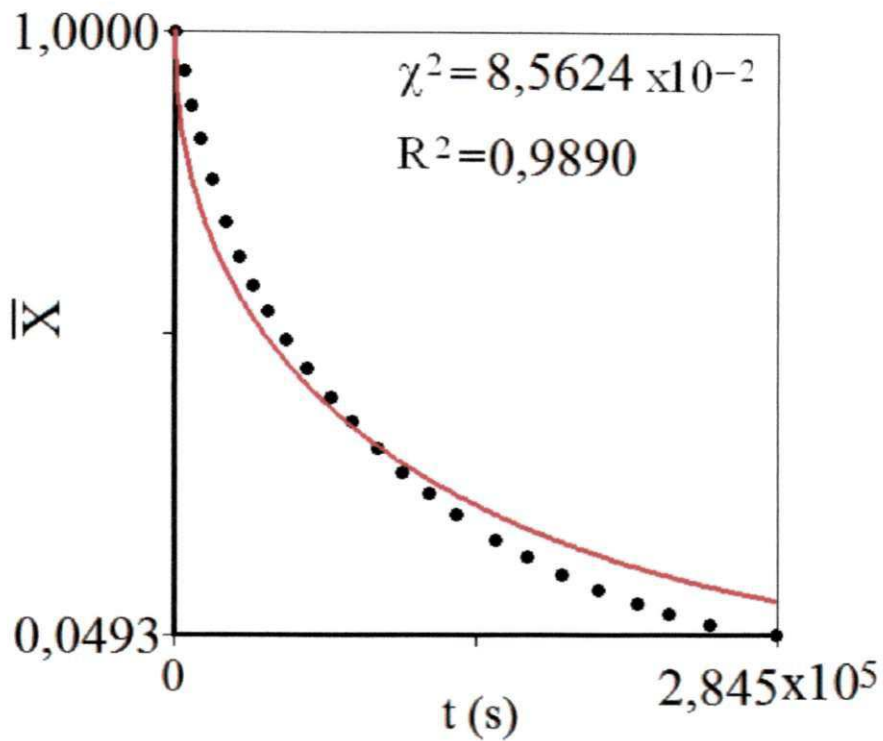


Figura 4.1 – Simulação supondo volume e a difusividade constante com condição de contorno de Dirichlet (modelo 1).

Os indicadores estatísticos desta simulação são: o qui-quadrado $\chi^2 = 8,56 \times 10^{-2}$ e o coeficiente de determinação $R^2 = 0,9890$. Usando a Eq. (4.1), cada erro pode ser calculado. O gráfico da distribuição de erro é mostrado na Fig. 4.2, que também mostra a possibilidade de se ajustar um polinômio de grau 5 aos erros.

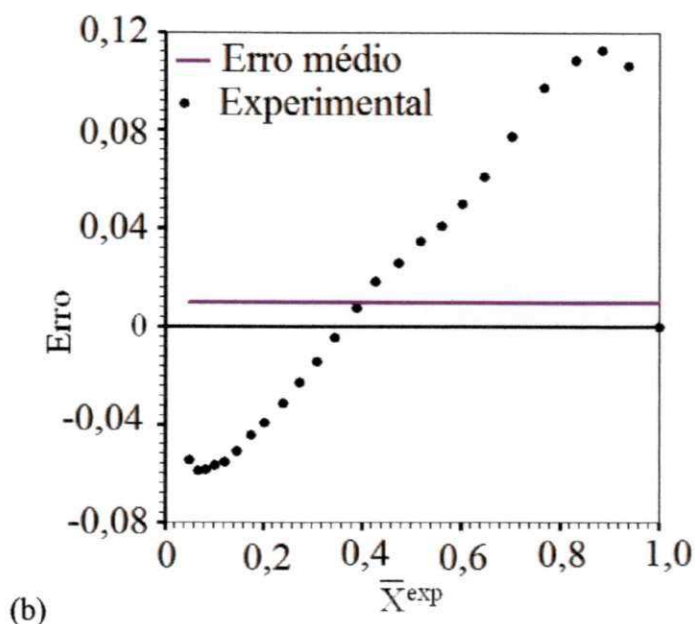
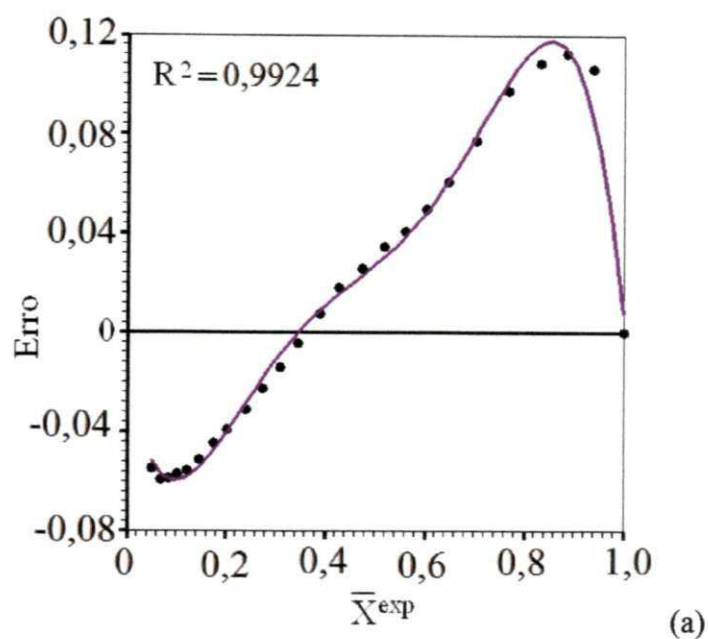


Figura 4.2 – Distribuição de erro do modelo 1: (a) Erro médio: $9,77 \times 10^{-3}$;

(b) ajuste de um polinômio de grau 5 aos erros: $R^2 = 0,9924$.

A Fig. 4.2 mostra que este modelo apresenta um ajuste tendencioso, com um valor elevado para o erro médio e, por conseguinte, deve ser eliminado como opção para descrever a cinética de secagem de uvas sem sementes para as condições experimentais investigadas no presente trabalho.

4.2 – Modelo 2: Difusividade constante e volume variável com condição de contorno de equilíbrio

Usando a solução numérica apresentada neste trabalho e impondo uma tolerância de 1×10^{-4} para a convergência da difusividade efetiva de massa, com o tempo de secagem dividido em 1000 passos, $D = 1,987 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ é obtida a partir do modelo 2. Uma simulação utilizando-se este valor para resultados de D é apresentada no gráfico da Fig. 4.3.

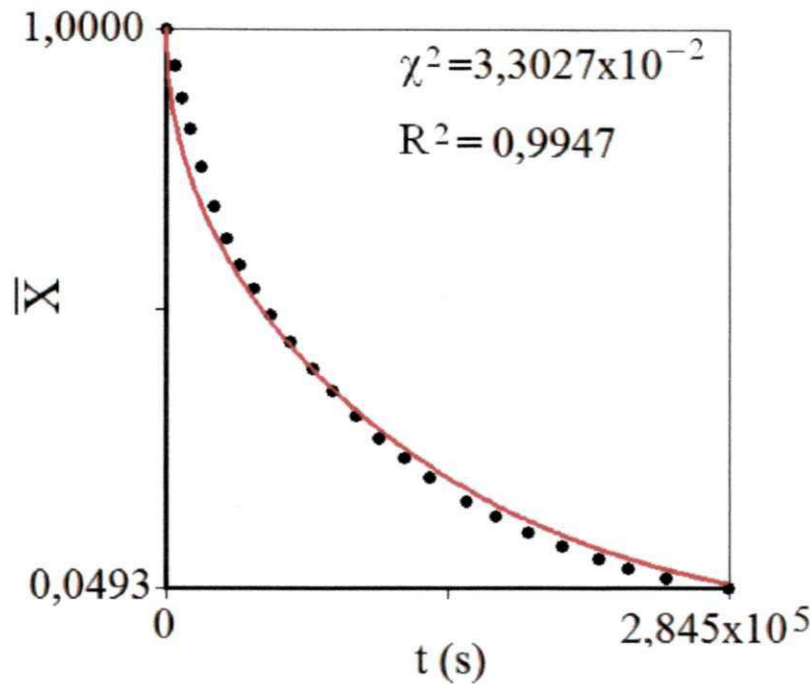


Figura 4.3 – Simulação para difusividade efetiva constante com condição de contorno de Dirichlet, com volume variável (modelo 2).

Os indicadores estatísticos para o modelo 2 são: $\chi^2 = 3,30 \times 10^{-2}$ e $R^2 = 0,9947$. Para esta simulação, utilizando novamente a Eq. (4.1), cada erro pode ser calculado. O gráfico de distribuição do erro é mostrado na Fig. 4.4, que mostra também a possibilidade de se ajustar um polinômio de grau 5 aos erros.

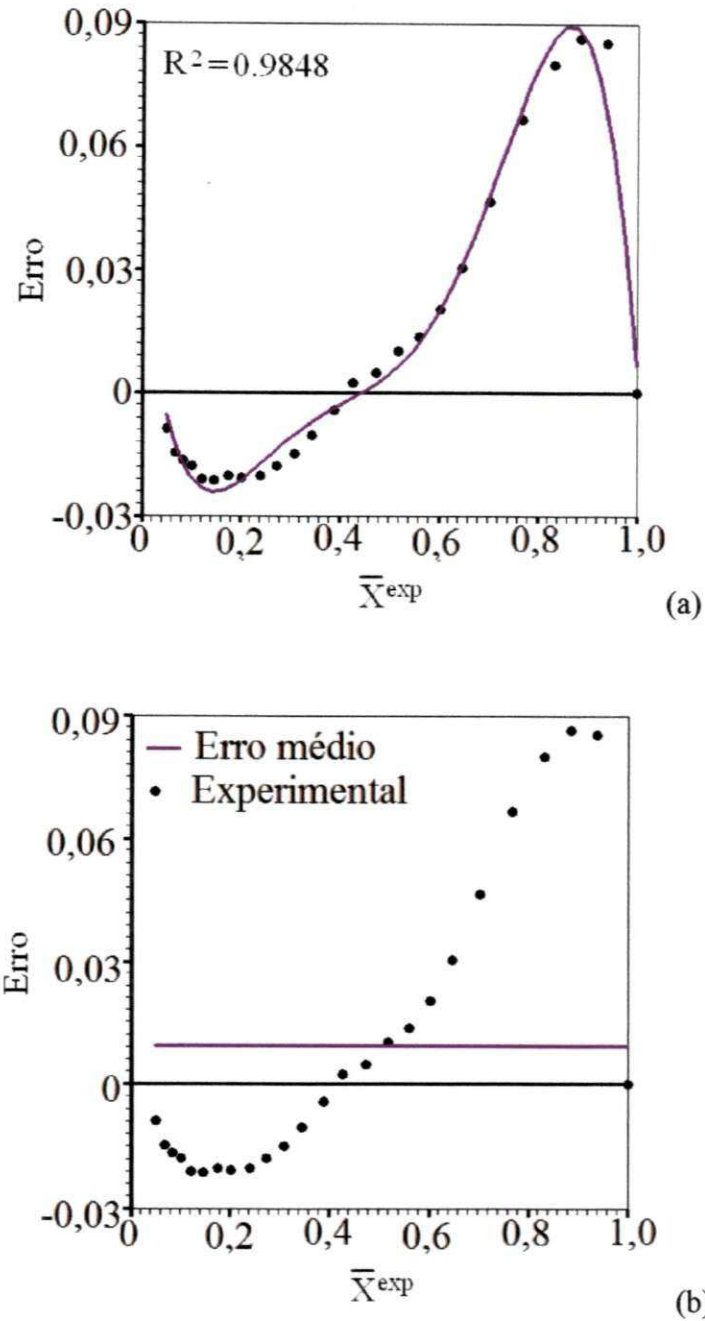


Figura 4.4 – Distribuição dos erros para o modelo 2: (a) erro médio: $9,35 \times 10^{-3}$; (b) ajuste de um polinômio de grau 5 aos erros: $R^2 = 0,9848$.

O modelo 2 também proporciona um ajuste tendencioso para a distribuição do erro, com um valor elevado para o erro médio. A comparação com o modelo 1 indica que a inclusão do encolhimento melhorou os resultados mas, como pode ser observado,

a condição de contorno de equilíbrio não é realmente adequada para descrever a cinética de secagem de uvas sem sementes para os dados experimentais analisados neste trabalho.

4.3 – Modelo 3: Volume e difusividade constantes com condição de contorno de convectiva

Para este modelo foi utilizada a solução analítica apresentada neste trabalho. A fim de garantir $Fo > 0,2$, a Eq. (3.13) foi ajustada aos dados experimentais sem os primeiros pontos obtendo-se para $B_1 = 0,8792$, e para $A_1 = 9,822 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, e, conseqüentemente, para $Bi = 4,115$, $D = 7,11 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ e $h = 4,40 \times 10^{-8} \text{ m s}^{-1}$. Um gráfico deste ajuste é mostrado na Fig. 4.5.

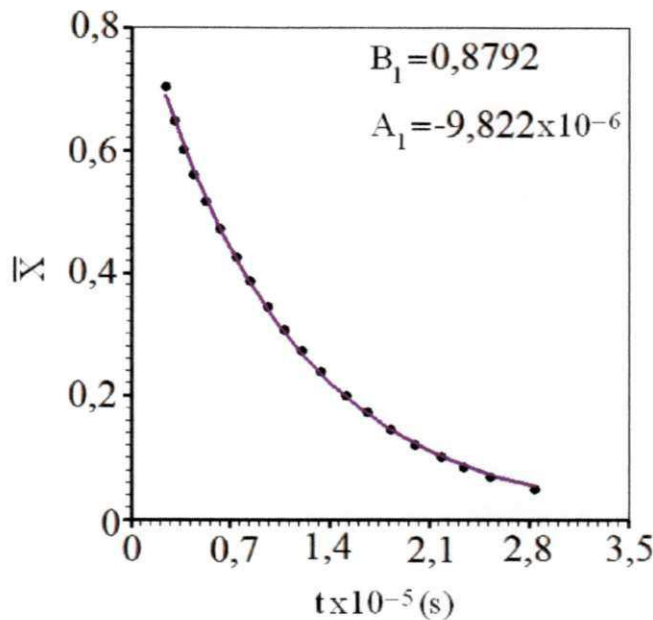


Figura 4.5 – Modelo 3: ajuste de Eq. (3.13) a uma parte dos dados experimentais ($Fo > 0,2$).

A Fig. 4.6 mostra a simulação de secagem incluindo todos os pontos dos dados experimentais.

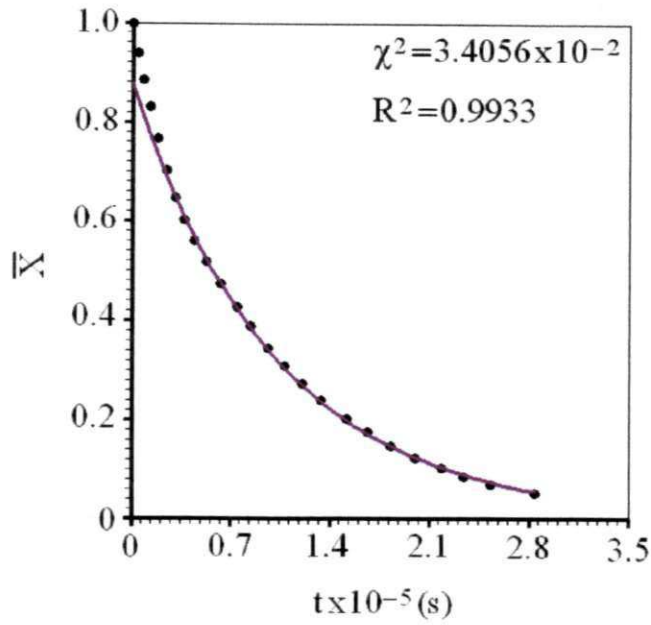


Figura 4.6 – Modelo 3: Simulação considerando-se todos os pontos experimentais.

A distribuição de erro é mostrada na Fig. 4.7(a), em conjunto com o valor médio dos erros, enquanto a Fig. 4.7(b) mostra o ajuste de um polinômio de grau 5 aos erros.

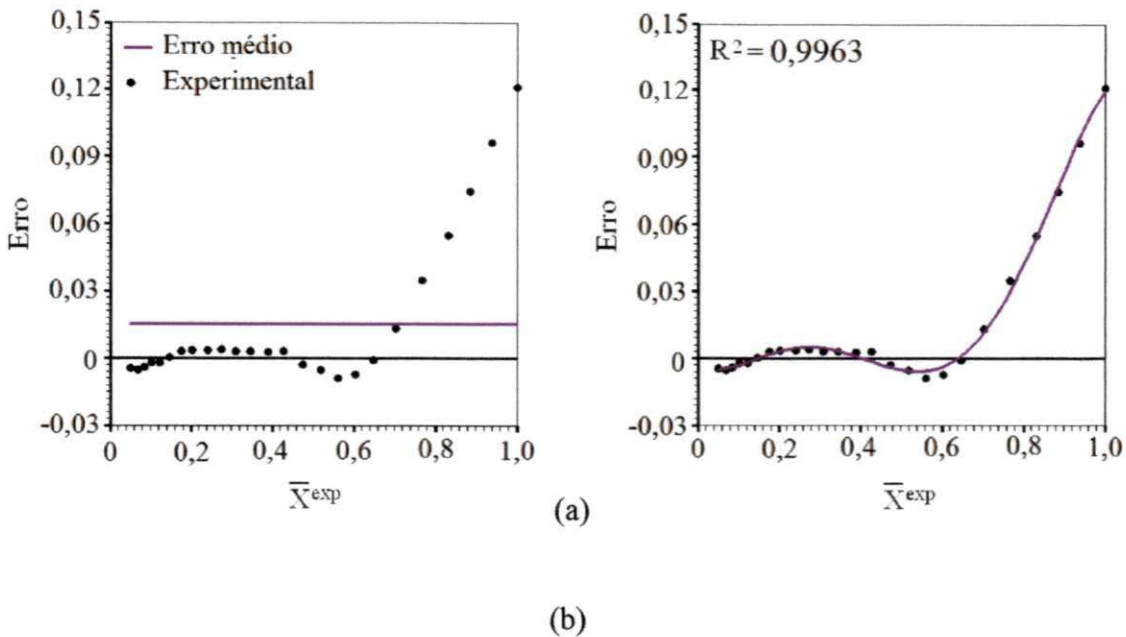


Figura 4.7 – Distribuição dos erros para o modelo 3: (a) erro médio: 1.4970×10^{-2} (b) ajuste de um polinômio de grau 5 aos erros: $R^2 = 0,9963$.

A Fig. 4.7 mostra que o modelo 3 também produz um ajuste tendencioso da distribuição de erro, com um valor elevado para o erro médio. A vantagem deste modelo é a sua simplicidade mas não considera o forte encolhimento das uvas. Além disto, os primeiros pontos experimentais não podem ser adequadamente descritos pelo modelo. Por outro lado, os resultados obtidos podem ser utilizados como valores iniciais para outros processos de otimização.

4.4 – Modelo 4: Difusividade constante e volume variável com condição de contorno de convectiva

Um valor inicial de D , que é duas ou três vezes maior do que o da difusividade efetiva de massa obtido a partir do modelo 1, geralmente produz resultados satisfatórios para a determinação simultânea de D e h . Este maior valor inicial de D compensa a resistência ao fluxo na fronteira.

Embora o modelo 3 não seja adequado para a descrição da cinética de secagem de uvas sem sementes para as condições experimentais investigadas no presente trabalho, ele pode ser usado para a estimativa de um valor inicial de h , impondo valores de número Biot como 4, 3, 2 ou 1 (valores muito menores do que 100 correspondendo à condição de contorno de equilíbrio) na Eq. (3.10). Por exemplo, um valor estimado inicial de $D = 5,5 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ em conjunto com um valor imposto $Bi = 2$ leva a uma estimativa de $h = 1,5 \times 10^{-8} \text{ m s}^{-1}$ para o valor inicial do coeficiente de transferência convectivo de massa. Realizando o processo de otimização com uma tolerância para os parâmetros de 1×10^{-4} , e 1000 passos de tempo, os seguintes resultados são obtidos: $D = 2,89 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ e $h = 8,05 \times 10^{-8} \text{ m s}^{-1}$, com $\chi^2 = 3,848 \times 10^{-3}$ e $R^2 = 0,9983$. Esses resultados são muito melhores do que aqueles obtidos a partir dos modelos 1, 2 e 3. O gráfico para o teor de umidade em função do tempo é mostrado na Fig. 4.8.

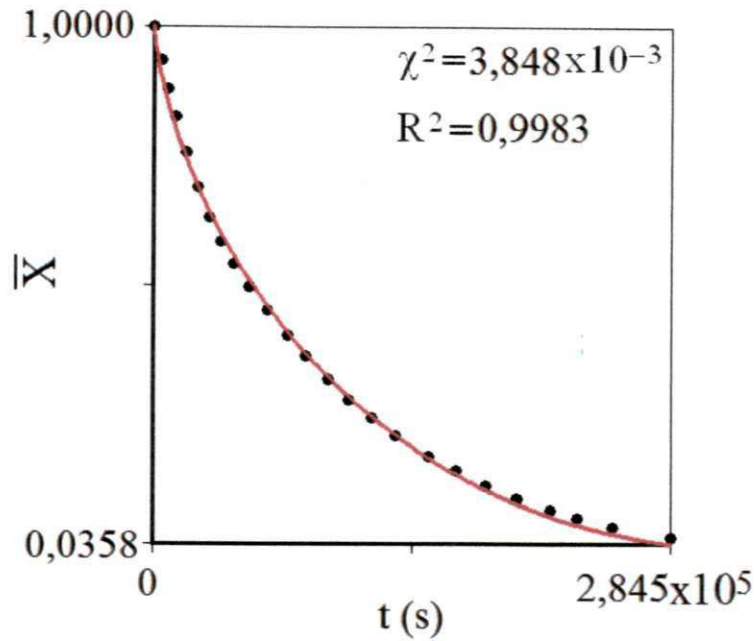


Figura 4.8 – Simulação para a condição de contorno de Cauchy, com volume variável e difusividade efetiva constante (modelo 4).

A distribuição de erro para o modelo 4 é mostrada na Fig. 4.9 (a), em conjunto com o valor médio dos erros, enquanto que a Fig. 4.9 (b) sinaliza o ajuste de um polinômio de grau 5 aos erros.

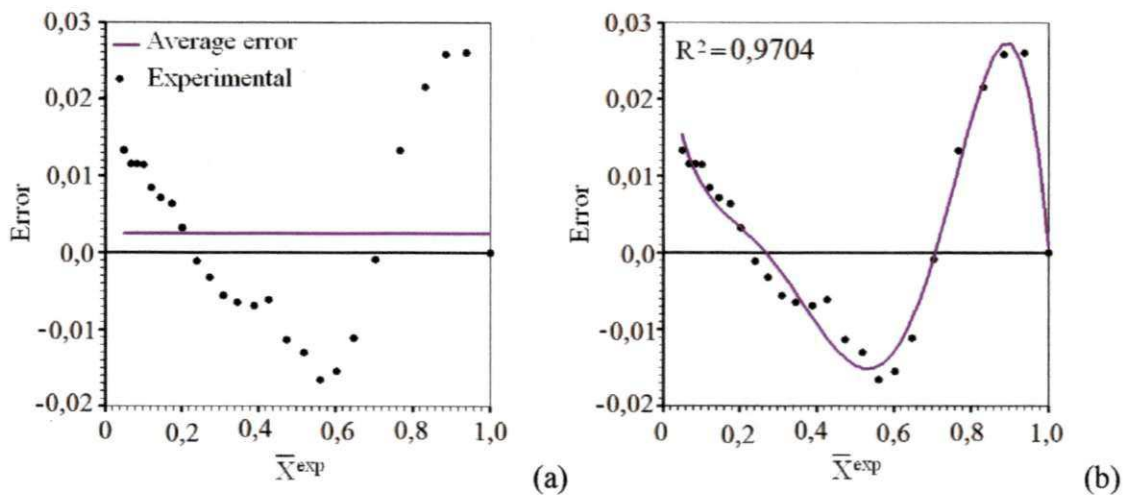


Figura 4.9 – Distribuição dos erros para o modelo 4: (a) erro médio: $2,44 \times 10^{-3}$; (b) ajuste de um polinômio de grau 5 aos erros: $R^2 = 0,9704$.

Embora o modelo 4 apresente resultados melhores do que os resultados dos modelos 1, 2 e 3, a Fig. 4.9 (a) indica que o erro médio para este modelo é grande e o ajuste é tendencioso. Na verdade, o forte encolhimento que ocorreu durante a secagem altera a estrutura interna das uvas; e esta alteração modifica a difusividade efetiva de massa do produto; assim, modelos que incluem difusividade efetiva de massa variável devem produzir melhores resultados para a descrição da cinética de secagem de uvas sem sementes.

4.5 – Modelo 5: Difusividade e volume variáveis com condição de contorno convectiva

Uma inspeção da parte final do gráfico dado na Fig. 4.8 indica que o valor da difusividade efetiva de massa deve ser ligeiramente menor que a do valor constante obtida a partir do modelo 4. Esta observação sugere que uma difusividade variável pode produzir melhores resultados do que um valor constante para este parâmetro. Assim, vários processos de otimização foram realizados com o tempo de secagem dividido em 2000 passos, supondo-se diferentes expressões para a difusividade efetiva de massa, D , como uma função do teor de umidade local adimensional $X(r, t)$. Os resultados obtidos para várias funções que expressam $D(X)$ estão resumidos na Tab. 2.

Tabela 4.2 – Expressões para a difusividade efetiva de massa como uma função do teor de umidade local adimensional considerando-se volume variável.

| | Função | a | b ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) $\times 10^{11}$ | h (m s^{-1}) $\times 10^8$ | χ^2 $\times 10^4$ | R^2 |
|---|------------------|------------------------|--|--|---------------------------|--------|
| 1 | $b \cosh(a X^2)$ | 4.12 | 3.04 | 3.56 | 3.24 | 0.9999 |
| 2 | $b \exp(a X^2)$ | 2.46 | 2.57 | 4.01 | 6.59 | 0.9997 |
| 3 | $b \cosh(a X)$ | 2.55 | 2.42 | 4.37 | 8.13 | 0.9996 |
| 4 | $a X^2 + b$ | 9.03×10^{-11} | 2.35 | 4.59 | 8.96 | 0.9996 |
| 5 | $b \exp(a X)$ | 1.82 | 1.89 | 4.54 | 11.24 | 0.9995 |
| 6 | $a X + b$ | 4.99×10^{-11} | 1.79 | 5.19 | 12.27 | 0.9994 |
| 7 | b | - | 2.89 | 8.05 | 38.48 | 0.9983 |
| 8 | b | - | 1.99 | - | 330.27 | 0.9947 |

As três expressões de D como uma função de X que dão os melhores resultados são apresentadas na Fig. 4.10.

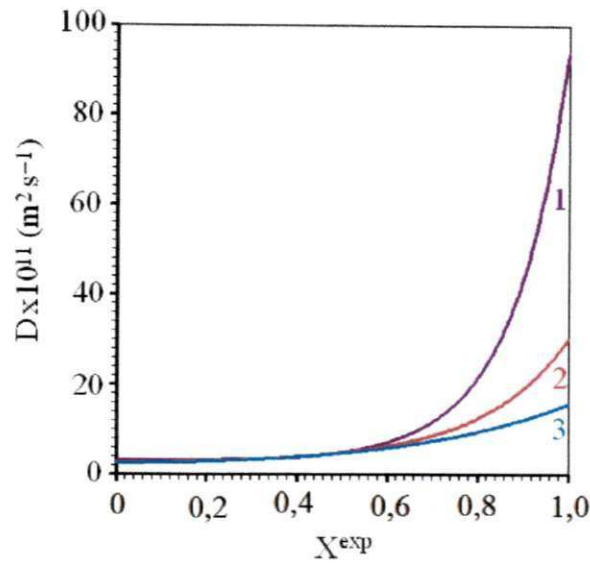


Figura 4.10. Melhores funções obtidas para a difusividade efetiva de massa como função do teor de umidade local adimensional (modelo 5).

As três funções para a difusividade efetiva de massa mostram quase o mesmo comportamento para o teor de umidade adimensional entre 0 e 0,6. A Fig. 4.11 ressalta a simulação da cinética de secagem usando a função 1.

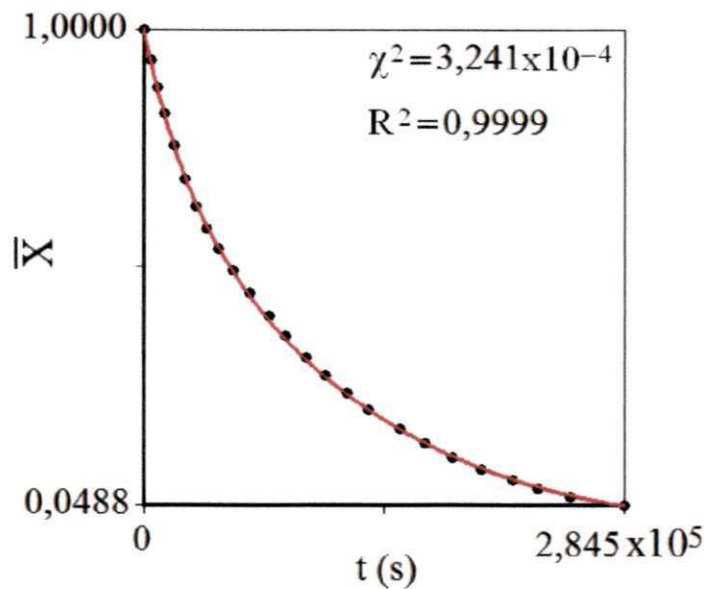


Figura 4.11 – Simulação para a condição de contorno de Cauchy com volume variável e a expressão para a difusividade efetiva de massa, dada pela função 1, na Tab. 2 (modelo 5).

Para a função 1 a difusividade efetiva de massa varia de $3,04 \times 10^{-11}$ (teor de umidade adimensional igual a 0) até $9,36 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (teor de umidade adimensional igual a 1), enquanto o coeficiente de transferência convectivo de massa é $3,56 \times 10^{-8} \text{ m s}^{-1}$; para o modelo 5, usando a função 1, os indicadores estatísticos da simulação foram $\chi^2 = 3.241 \times 10^{-4}$ e $R^2 = 0,9999$; a distribuição de erro é mostrada na Fig. 4.12.

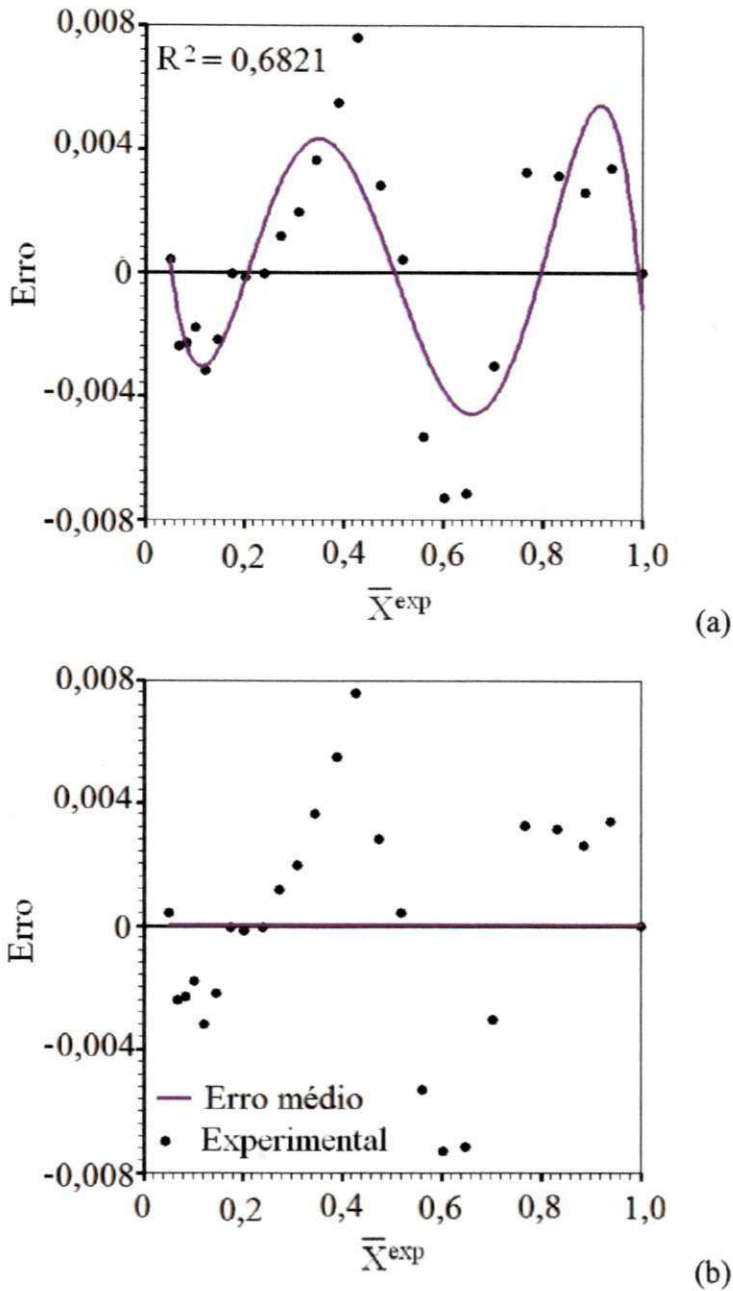


Figura 4.12 – Distribuição dos erros para o modelo 5: (a) erro médio: $2,68 \times 10^{-5}$; (b) ajuste de um polinômio de grau 5 aos erros: $R^2 = 0,6821$.

Na Fig. 4.12 observa-se que o erro médio é próximo de zero e o ajuste para a distribuição do erro é muito menos tendencioso do que para os outros modelos.

Para o modelo 5 a distribuição espacial de umidade para tempos previamente especificados pode ser vista na Fig. 4.13.

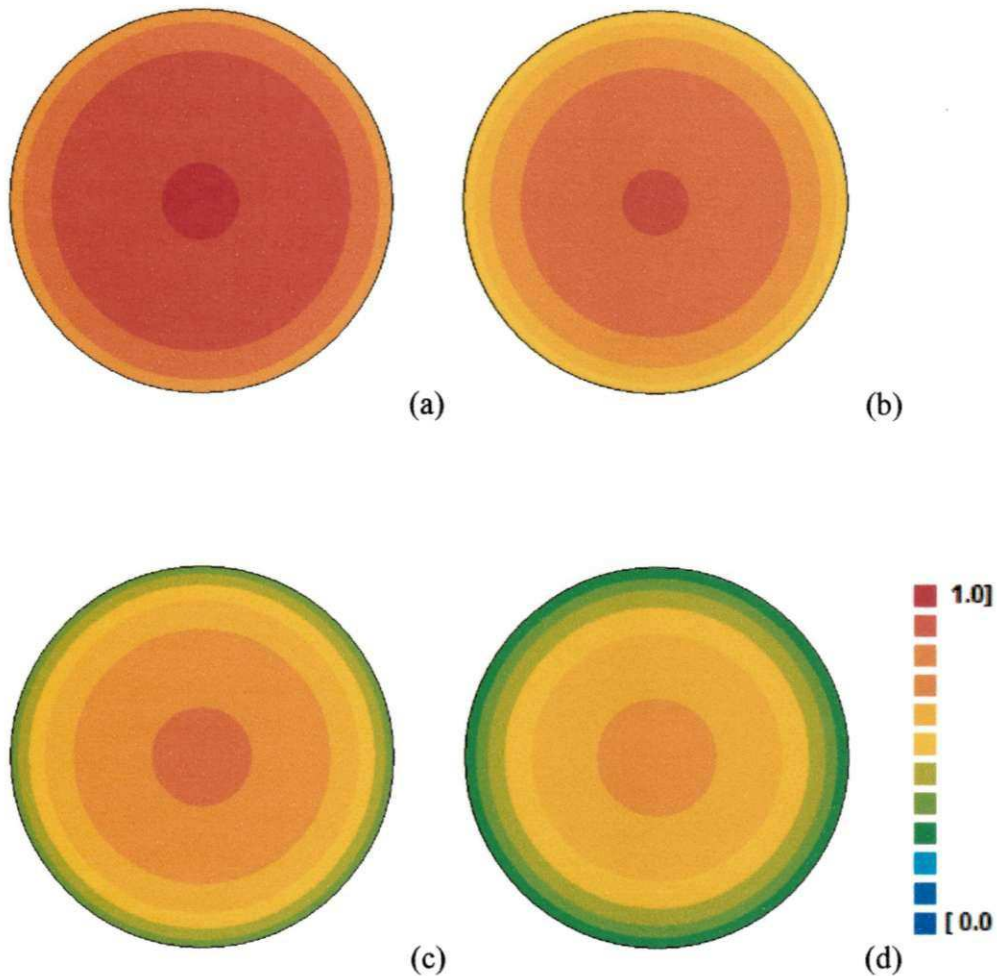


Figura 4.13 – Gráficos de contorno (sem escala) mostrando a distribuição radial de umidade nos instantes: (a) 13510 s; (b) 26320 s; (c) 41250 s; (d) 59740 s

Informação sobre a distribuição do teor de umidade adimensional no interior das uvas é imprescindível para a descrição da sua secagem pois permite analisar as tensões

internas durante o processo; o conhecimento dessas tensões é importante, haja vista que pode danificar o produto durante o processo de secagem.

4.6 – Modelo de Newton

Fazendo o ajuste do modelo de Newton (Equação (3.38a)) aos dados experimentais, obtém-se $a = 11,57 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, com $R^2 = 0,99651$ e $\chi^2 = 1,88976 \times 10^{-2}$.

Assim, a equação de Newton para descrever a cinética de secagem de uvas sem sementes é dada como segue:

$$X^* = \exp(-1,157 \times 10^{-5} t). \quad (4.2)$$

O gráfico deste modelo, juntamente com os dados experimentais, é mostrado através da Figura 4.14.

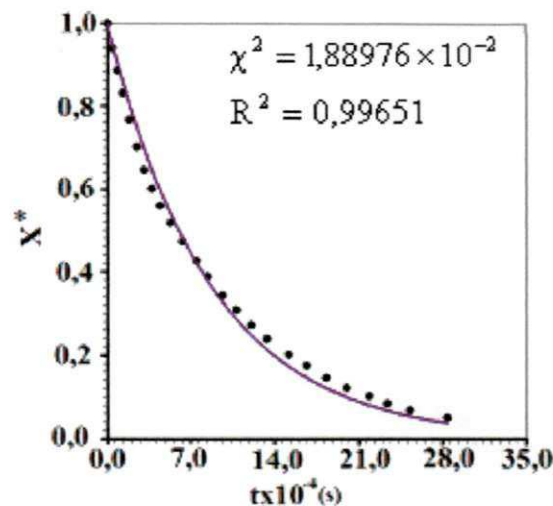


Figura 4.14 – Ajuste do modelo de Newton aos dados experimentais da cinética de secagem de uvas.

Com os resultados obtidos por ajuste de curvas a equação para a taxa de secagem referente ao modelo de Newton, dada pela Equação (3.38b), é agora escrita do seguinte modo:

$$\frac{dX^*}{dt} = -1,157 \times 10^{-5} \exp(-1,157 \times 10^{-5} t). \quad (4.3)$$

Desta forma, o gráfico da taxa de secagem referente ao modelo de Newton é dado através da Figura 4.15, a seguir.

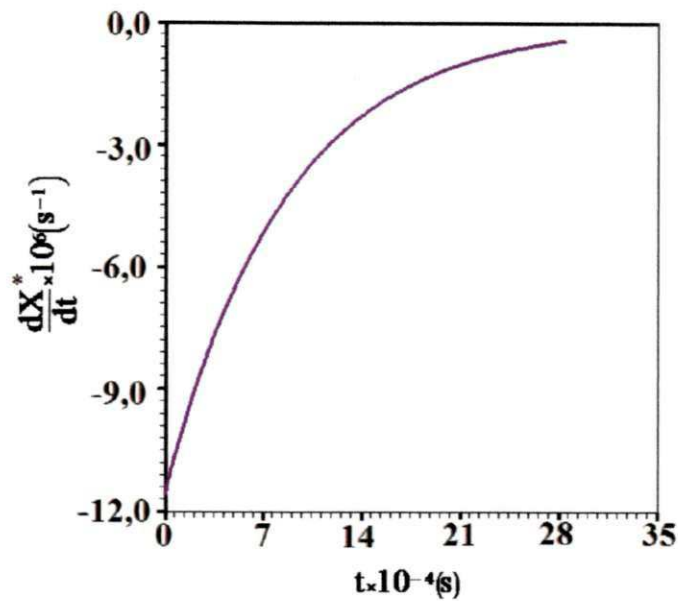


Figura 4.15 – Taxa de secagem de uvas dada pelo modelo de Newton.

Ainda quanto aos resultados obtidos para o modelo de Newton, a equação para o tempo de secagem pode ser escrita do seguinte modo:

$$t = -\ln X^* / 1,157 \times 10^{-5} \quad (4.4)$$

Logo, o gráfico do tempo dado em função da razão de umidade é dado a seguir.

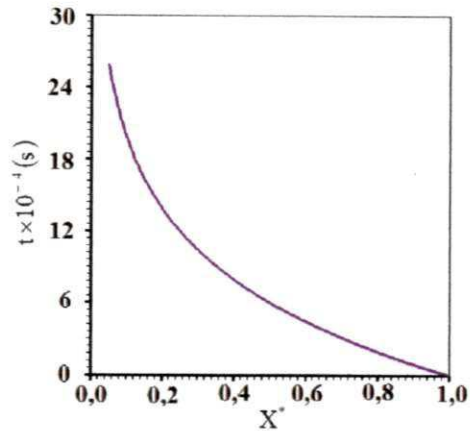


Figura 4.16 – Tempo de secagem de uvas em função da razão de umidade dado pelo modelo de Newton.

4.7 – Modelo de Henderson e Pabis

O ajuste do modelo de Henderson e Pabis (Equação (3.39a)) aos dados experimentais resulta em $a = 0,95315$ e $b = 1,0821 \times 10^{-5} s^{-1}$ com $R^2 = 0,99564$ e $\chi^2 = 9,7518 \times 10^{-3}$. Com esses resultados a equação de Henderson e Pabis para descrever a secagem é dada por

$$X^* = 0,95315 \exp(-1,0821 \times 10^{-5} t). \quad (4.5)$$

O gráfico da cinética de secagem descrito através do modelo de Henderson e Pabis, juntamente com os dados experimentais, é mostrado através da Figura 4.17.

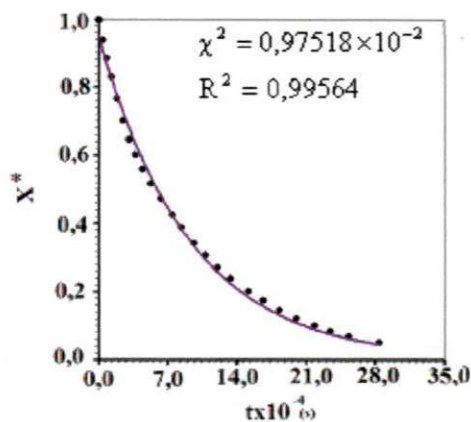


Figura 4.17 – Ajuste do modelo de Henderson e Pabis obtido para os dados experimentais.

Através da Equação (33.9b) e dos resultados da regressão não-linear obtida para o modelo de Henderson Pabis, pode-se escrever a expressão da taxa de secagem de uvas sem sementes referentes a este modelo:

$$\frac{dX^*}{dt} = -1,0314 \times 10^{-5} \exp(-1,0821 \times 10^{-5} t). \quad (4.6)$$

Com o resultado da Equação 4.6 tem-se o gráfico da taxa de secagem obtido usando-se o modelo de Henderson Pabis:

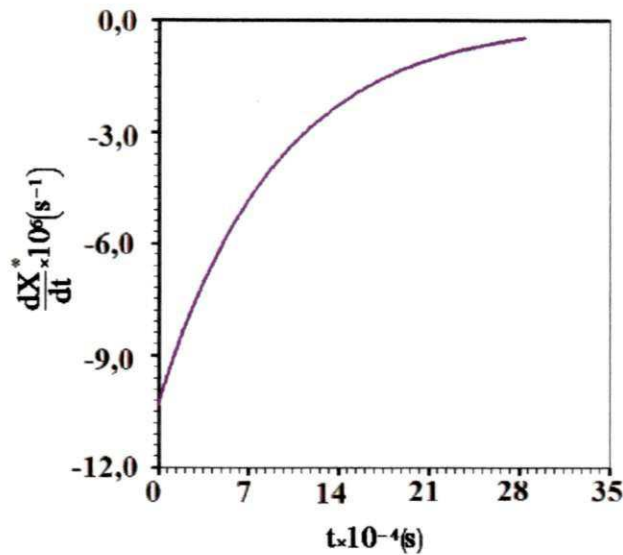


Figura 4.18 – Taxa de secagem de uvas dada pelo modelo de Henderson Pabis.

Para o modelo de Henderson e Pabis o tempo em função do teor de umidade adimensional é dado por:

$$t = -\frac{\ln(X^*/0,953)}{1,0821 \times 10^{-5}} \quad (4.7)$$

Com isto, o gráfico de t versus X^* é dado como segue.

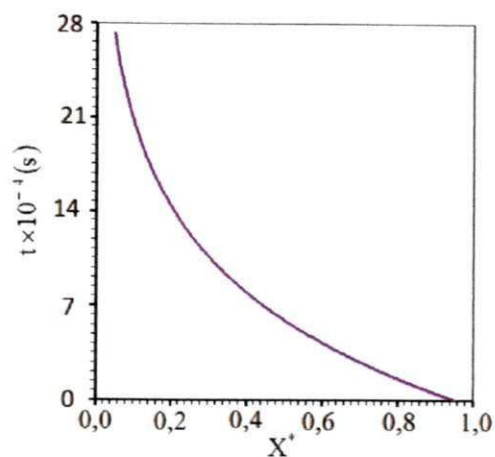


Figura 4.19 – Tempo de secagem em função da razão de umidade dado pelo modelo de Henderson e Pabis.

4.8 – Modelo de Page

Com o ajuste do modelo de Page (Equação (3.40a)) aos dados experimentais, obtém-se os seguintes parâmetros: $a = 0,54682 \times 10^{-4}$ e $b = 0,86327$ sendo $R^2 = 0,99910$ e $\chi^2 = 0,19501 \times 10^{-2}$.

$$X^* = \exp(-5.4682 \times 10^{-5} t^{0,86327}). \quad (4.8)$$

O gráfico deste modelo, juntamente com os dados experimentais, é mostrado através da Figura 4.20.

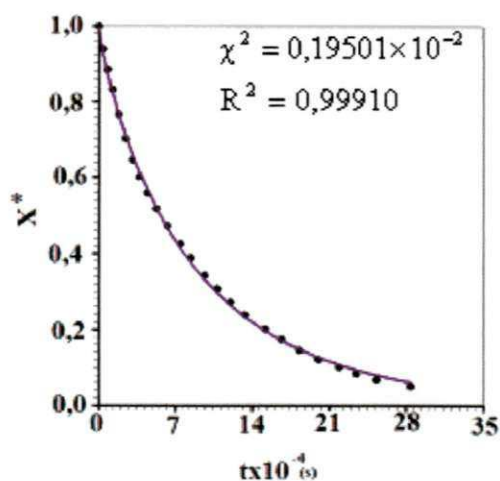


Figura 4.20 – Gráfico do modelo de Page ajustado aos dados experimentais da secagem.

A taxa de secagem para o modelo de Page é dada pela Equação (3.40b) que, para os resultados obtidos, pode ser reescrita como segue:

$$\frac{dX^*}{dt} = -4,721 \times 10^{-5} t^{-0,13673} \exp(-5,4682 \times 10^{-5} t^{0,86327}). \quad (4.9)$$

O gráfico referente à Equação 4.9 é dado pela Figura 4.21:

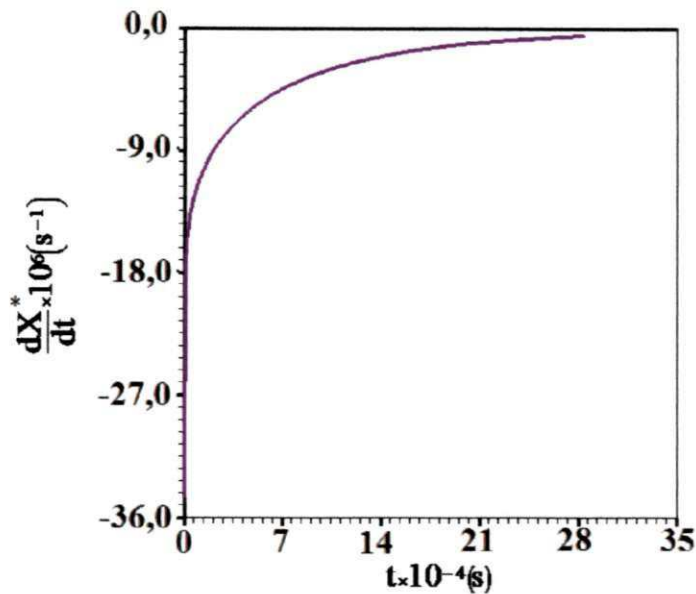


Figura 4.21 – Gráfico da taxa de secagem obtido através do modelo de Page.

O tempo de secagem para o modelo de Page é dado pela expressão:

$$t = \left(-\frac{\ln X^*}{5,4682 \times 10^{-5}} \right)^{1/0,86327} \quad (4.10)$$

Assim, o gráfico do tempo de secagem como função da razão de umidade é dado através da Figura 4.22.

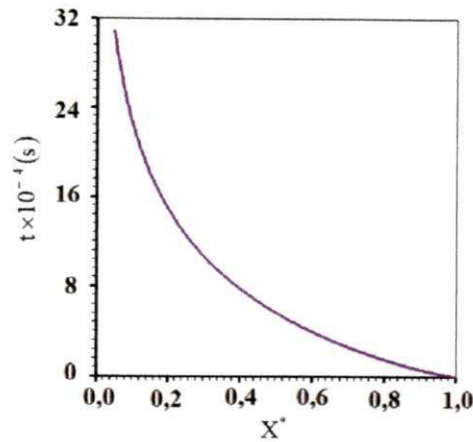


Figura 4.22 – Tempo em função da razão de umidade para o modelo de Page.

4.9 – Modelo de Silva et alli

Fazendo o ajuste do modelo de Silva et alli (Equação (3.41a)) aos dados experimentais, obtém-se $a = 0,87465 \times 10^{-5}$ e $b = 0,78429 \times 10^{-3}$, sendo os indicadores estatísticos dados por $R^2 = 0,99884$ e $\chi^2 = 0,25226 \times 10^{-2}$. Assim, o modelo de Silva et alli para a secagem de uvas sem sementes é escrito da seguinte forma:

$$X^* = \exp(-8,7465 \times 10^{-6} t - 7,8429 \times 10^{-4} \sqrt{t}). \quad (4.11)$$

A cinética de secagem das uvas descrita pelo modelo de Silva et alli Equação (4.11), é dada pelo gráfico da Figura 4.23.

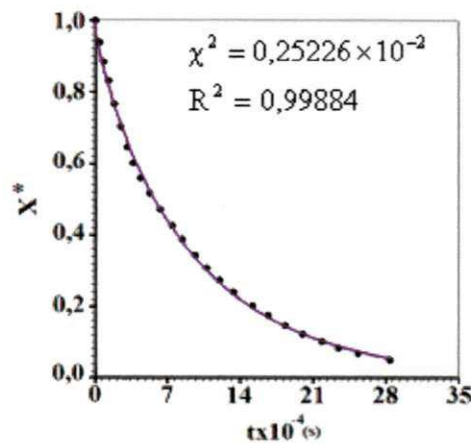


Figura 4.23 – Gráfico do modelo de Silva et alli obtido ajustado aos dados experimentais.

Para o modelo de Silva et ali a taxa de secagem é dada pela Equação (3.41b). Assim, com os valores dos parâmetros obtidos por ajuste de curvas, tem-se:

$$\frac{dX^*}{dt} = -(8,7465 \times 10^{-6} + 3,9214 \times 10^{-4} t^{-1/2}) \exp(-8,7465 \times 10^{-6} t - 7,8429 \times 10^{-4} \sqrt{t}) \quad (4.12)$$

Desta forma, o gráfico da taxa de secagem de uvas sem sementes dado pelo modelo de Silva et ali, pode ser visto na Figura 4.24.

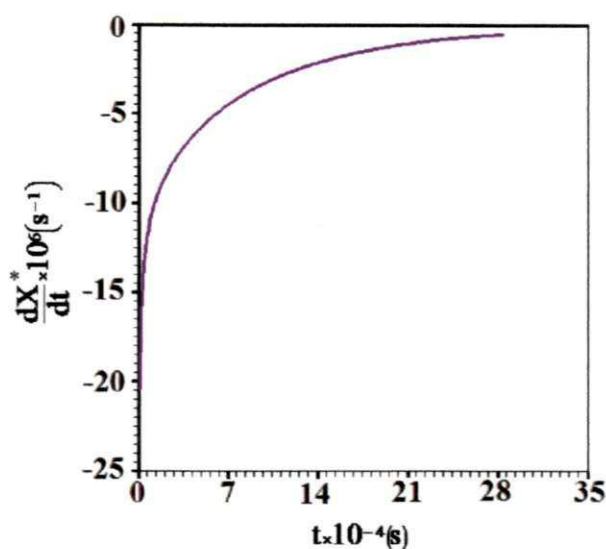


Figura 4.24 - Gráfico da taxa de secagem obtido através do modelo de Silva et ali.

Para o presente modelo a equação que visa à determinação do tempo para uma razão de umidade pré-fixada, é dada por:

$$t = \left[\left(-7,8429 \times 10^{-4} \pm \sqrt{(7,8429 \times 10^{-4})^2 - 3,4986 \times 10^{-5} \ln X^*} \right) / (1,7493 \times 10^{-5}) \right]^2 \quad (4.13)$$

em que o sinal positivo é o sinal adequado para o cálculo do tempo; daí, tem-se o seguinte gráfico:

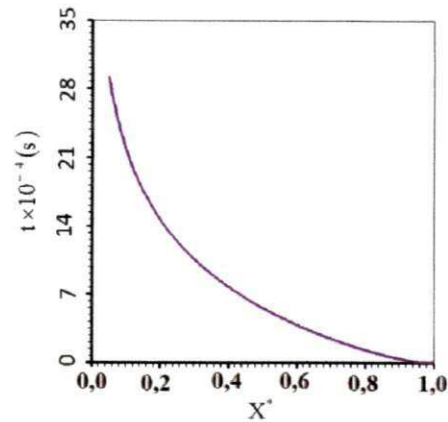


Figura 4.25 – Tempo em função da razão de umidade para o modelo de Silva et alii.

4.10 – Modelo de Peleg

Fazendo o ajuste do modelo de Peleg (Equação (3.42a)) aos dados experimentais, obtém-se $a = 0,66096 \times 10^5$ e $b = 0,816046$, enquanto que os indicadores estatísticos foram $R^2 = 0,99944$ e $\chi^2 = 0,12335 \times 10^{-2}$.

$$X^* = 1 - \frac{t}{(6,6096 \times 10^4 + 0,8160 t)} \quad (4.14)$$

A Figura 4.26 apresenta o gráfico deste modelo, juntamente com os dados experimentais.

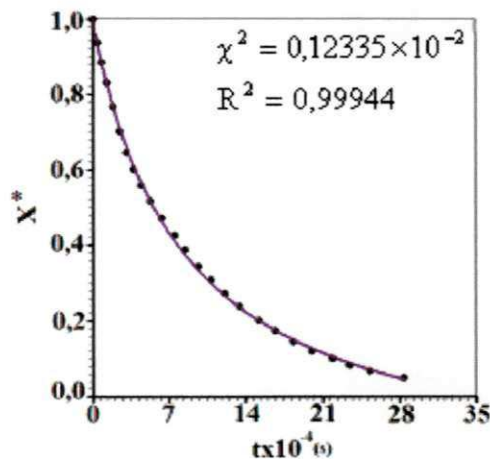


Figura 4.26 – Cinética de secagem de uvas sem sementes usando o modelo de Peleg ajustado aos dados experimentais.

Uma vez que os parâmetros de ajuste tenham sido determinados, a Equação (3.42b), obtida para a taxa de secagem referente ao modelo de Peleg, pode ser reescrita como segue:

$$\frac{dX^*}{dt} = -6,6096 \times 10^4 / (6,6096 \times 10^4 + 0,8160t)^2 \quad (4.15)$$

Assim, o gráfico da taxa de secagem é dado conforme a figura a seguir.

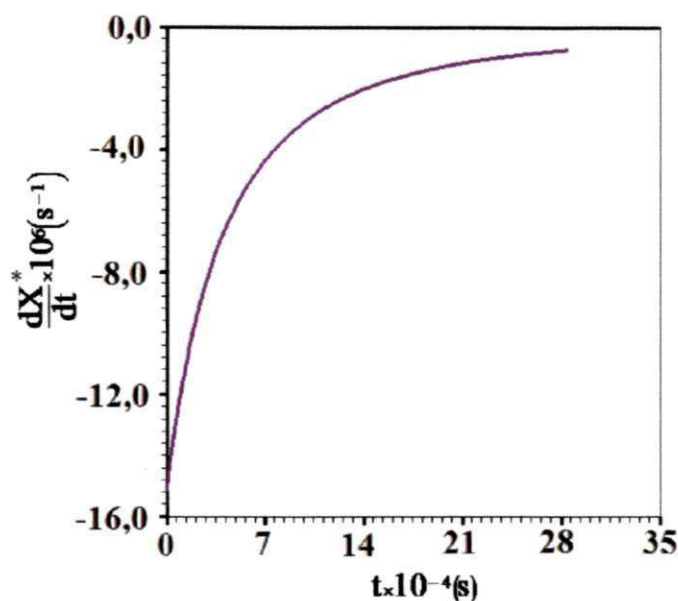


Figura 4.27 – Taxa de secagem de uva sem sementes obtida através do modelo de Peleg.

O tempo de secagem previsto pelo modelo de Peleg pode ser dado através da Equação (3.42c) que, para os parâmetros obtidos, é escrita do seguinte modo:

$$t = 6,6096 \times 10^4 (1 - X^*) / (0,1840 + 0,8160X^*) \quad (4.16)$$

Desta forma, tem-se o gráfico apresentado na Figura 4.28.

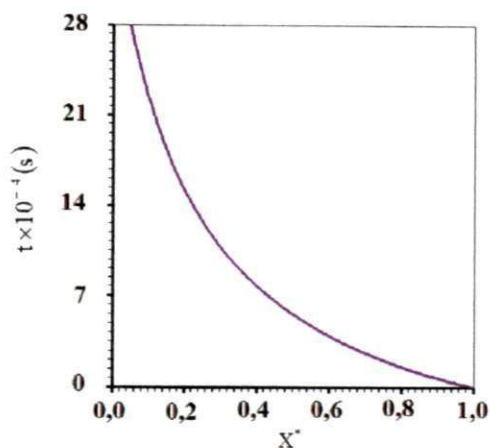


Figura 4.28 – Tempo em função da razão de umidade dado pelo modelo de Peleg.

4.11 – Modelo de Wang e Singh

O ajuste do modelo de Wang e Singh (Equação (3.43a)) aos dados experimentais resulta em $a = -0,87232 \times 10^{-5} s^{-1}$ e $b = 0,20262 \times 10^{-10} s^{-2}$, com os seguintes indicadores estatísticos: $R^2 = 0,977129$ e $\chi^2 = 0,94024 \times 10^{-1}$; a equação de Wang e Singh que representa a cinética de secagem é dada por

$$X^* = 1 - 8,7232 \times 10^{-6} t + 2,0262 \times 10^{-11} t^2. \quad (4.17)$$

Desta forma, a cinética de secagem referente a este modelo, juntamente com os dados experimentais, é mostrada através da Figura 4.29.

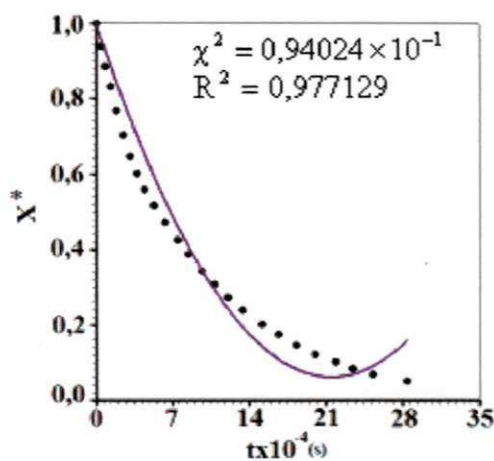


Figura 4.29 – Gráfico do modelo de Wang e Singh ajustado aos dados experimentais.

Para os resultados obtidos a taxa de secagem pode ser reescrita do seguinte modo:

$$\frac{dX^*}{dt} = -8,7232 \times 10^{-6} + 4,0524 \times 10^{-11} t. \quad (4.18)$$

Portanto, o gráfico da taxa de secagem é dado na Figura 4.30.

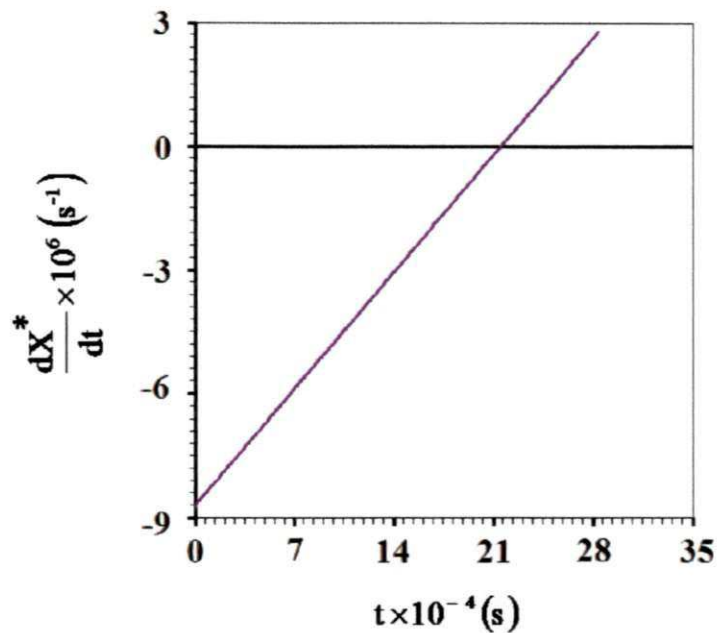


Figura 4.30 – Gráfico da taxa de secagem obtido através do modelo de Wang e Singh.

As Figuras 4.29 e 4.30 mostram a completa inadequação do modelo de Wang e Singh na descrição da secagem de uvas sem sementes. Por outro lado, a Equação (3.43c), para os resultados obtidos para o ajuste, possibilita expressar t como uma função de X^* usando-se o modelo de Wang e Singh:

$$t = \left(8,7232 \times 10^{-6} - \sqrt{(8,7232 \times 10^{-6})^2 - 8,1048 \times 10^{-11} (1 - X^*)} \right) 4,0524 \times 10^{-11} \quad (4.19)$$

Uma tentativa de traçar o gráfico em todo o domínio da taxa de secagem, de 0,05 até 1, falha; então, para o intervalo da taxa de secagem de 0,07 a 1,00 tem-se o gráfico a seguir.

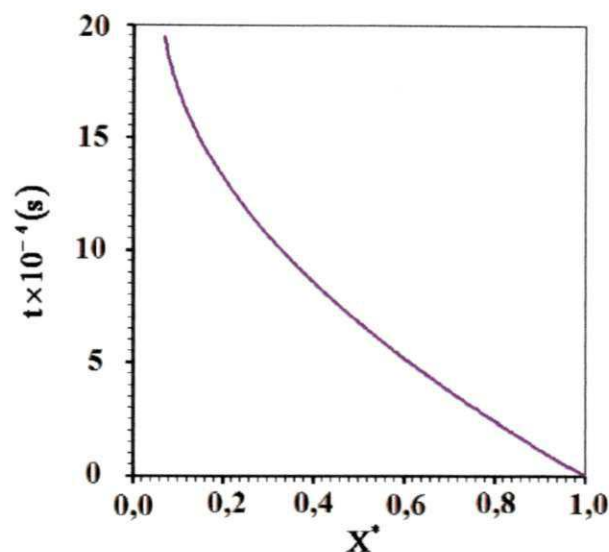


Figura 4.31 – Tempo em função da razão de umidade dado pelo modelo de Wang e Singh.

4.13 – Discussão sobre os resultados obtidos

A seguir, será feita uma rápida análise sobre todos os resultados obtidos, tanto com respeito a modelos de difusão quanto a modelos empíricos.

4.13.1 – Modelos empíricos

Além de serem muito úteis para descrever a cinética de secagem de vários produtos, os modelos empíricos possibilitam determinar a taxa de secagem através de uma simples derivada, como pode ser verificado ao longo deste trabalho. Apesar dessas vantagens, tais modelos não possibilitam prever a distribuição de umidade no interior de tais produtos, para um instante de tempo previamente estipulado.

No presente caso, que envolve a secagem de uvas sem sementes, um quadro geral dos indicadores estatísticos referente aos modelos empíricos é apresentado através da Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Principais resultados obtidos com modelos empíricos.

| Modelo | a | b | χ^2 | R ² |
|-------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|----------------|
| Newton | $1,157 \times 10^{-5}$ | - | $1,8898 \times 10^{-2}$ | 0,99651 |
| Henderson e Pabis | 0,95315 | $1,0821 \times 10^{-5}$ | $9,7518 \times 10^{-3}$ | 0,99564 |
| Page | $5,4682 \times 10^{-5}$ | 0,86327 | $1,9501 \times 10^{-3}$ | 0,99910 |
| Silva et alli | $8,7465 \times 10^{-6}$ | $7,8429 \times 10^{-4}$ | $2,5226 \times 10^{-3}$ | 0,99884 |
| Peleg | $6,6096 \times 10^4$ | 0,81605 | $1,2335 \times 10^{-3}$ | 0,99944 |
| Wang e Singh | $-8,7232 \times 10^{-6}$ | $2,0262 \times 10^{-11}$ | $9,4024 \times 10^{-2}$ | 0,97713 |

Através dos resultados da Tabela 4.3, percebe-se que os piores modelos são aqueles referentes às equações de Wang e Singh, de Newton e de Henderson e Pabis, visto que poderiam ser descartados na descrição do processo. Por outro lado e com base também nos indicadores estatísticos, é possível perceber que os modelos de Page e de Silva et alli apresentam resultados razoáveis; no entanto, os melhores resultados para descrever a cinética de secagem de uvas são referentes ao modelo de Peleg. Desta forma, como resultado da presente análise as melhores equações para representar a cinética, a taxa e o tempo de secagem são, respectivamente, de números 4.14, 4.15 e 4.16.

4.13.2 – Modelos de difusão

Um quadro geral apresentando os indicadores estatísticos referentes aos modelos de difusão, é apresentado na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Principais resultados obtidos com modelos de difusão.

| Modelo | $D \times 10^{11} \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$ | $h \times 10^8 \text{ (m s}^{-1}\text{)}$ | $\chi^2 \times 10^3$ | R ² |
|--------|--|---|----------------------|----------------|
| 1 | 2,781 | - | 85,624 | 0.9890 |
| 2 | 1,987 | - | 33,027 | 0.9947 |
| 3 | 7,11 | 4,40 | 34,056 | 0.9933 |
| 4 | 2,89 | 8,05 | 3,848 | 0.9983 |
| 5 | $3,04 \cosh(4,12 X^{*2})$ | 3,56 | 0,3241 | 0.9999 |

Uma inspeção na Tabela 4.4 possibilita afirmar que a condição de contorno de primeiro tipo não é apropriada para descrever a secagem de uvas via modelo de difusão; por outro lado, a condição de contorno de terceiro tipo produz resultados excelentes na descrição do processo. Até mesmo o modelo que não considera o forte encolhimento ocorrido e com a suposição de difusividade efetiva constante, produz bons resultados na descrição da secagem de uvas. Deve-se, porém, salientar que tais hipóteses não são verossímeis devido às modificações na estrutura interna do produto, ocasionadas pela remoção de água e o conseqüente encolhimento. Salienta-se que, de acordo com a Eq. (3.44), o raio médio das uvas no início do processo é de 6,65 mm ($X^* = 1.0$) enquanto que, no fim, é de 4,12 mm ($X^* = 0.05$).

Durante a secagem de uvas o encolhimento é tão significativo que este efeito não pode ser descartado na descrição de tal processo. Em adição, as modificações na estrutura interna do produto, decorrentes de encolhimento e migração de água, devem afetar a difusividade efetiva que, por sua vez, deve ser considerada variável, casos em que a solução analítica não é a mais apropriada para descrever o processo que pode ser descrito de forma satisfatória, através de uma solução numérica. Por outro lado e como pode ser observado na Tabela 4.4, os melhores resultados referentes às soluções numéricas são aqueles referentes ao modelo de número 5, o qual considera a difusividade efetiva e o volume das uvas como grandezas variáveis, tal como condição de contorno convectiva.

4.13.3 – Análise dos melhores modelos de secagem

Uma inspeção da Tabela 4.3 permite afirmar que o melhor modelo empírico para descrever a secagem de uvas, dentre aqueles que foram analisados, é o modelo de Peleg (Equação (4.14)). O qui-quadrado e o coeficiente de determinação referentes a este modelo são, respectivamente, $1,2335 \times 10^{-3}$ e 0,99944. Uma inspeção visual da Figura 4.26 possibilita observar o bom acordo entre os dados experimentais e a simulação do processo obtida através deste modelo empírico. Assim, como consequência desta conclusão, a taxa de secagem e o tempo de processo podem ser determinados com o uso das Equações (4.15) e (4.16); entretanto, há de se compreender que um modelo empírico tem importante limitação: não possibilita prever a distribuição de umidade no interior do corpo em um instante qualquer.

Através de uma inspeção da Tabela 4.4 pode-se concluir que o melhor modelo de difusão envolve difusividade e volume variáveis, tal como condição de contorno convectiva (modelo 5). Para este modelo a expressão que melhor representa a difusividade, dentre as expressões investigadas, foi $3,04 \cosh(4,12 X^{*2})$. Para este caso o qui-quadrado e o coeficiente de determinação foram, respectivamente, $3,241 \times 10^{-4}$ e 0.9999. Conforme observado através da Figura 4.13, um modelo de difusão possibilita prever a distribuição de umidade no interior do corpo, em um instante qualquer, durante o processo. Além disto, uma comparação entre os indicadores estatísticos possibilita constatar a superioridade do modelo de difusão na descrição da cinética de secagem. Particularmente, o qui-quadrado referente ao modelo de Peleg é cerca de quatro vezes maior que o qui-quadrado referente ao modelo difusivo.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Neste capítulo serão apresentadas as principais conclusões obtidas a partir desta pesquisa e também serão sugeridos alguns temas para trabalhos futuros.

5.1 – Conclusões

A secagem de uvas sem sementes ocorreu exclusivamente em taxas decrescentes; de acordo com os resultados obtidos é possível concluir que:

5.1.1 – Modelos empíricos

Com relação às equações empíricas, o pior resultado foi referente ao modelo de Wang e Singh o qual deve ser descartado na descrição da secagem de uvas. Os melhores resultados foram obtidos com os modelos de Page, Silva et alli e Peleg. Particularmente, o melhor resultado foi obtido com o modelo de Peleg para o qual os seguintes indicadores estatísticos foram obtidos: qui-quadrado de $1,2335 \times 10^{-3}$ e coeficiente de determinação de 0,99944.

5.1.2 – Modelos de difusão

Uma análise de todos os resultados obtidos usando modelos de difusão indica que, de maneira geral a difusividade líquida descreve bem a secagem de uvas sem sementes, com pré-tratamento por meio de mergulho em água quente, usando ar a baixas temperaturas.

Os modelos 1 e 2 não produzem bons resultados, sinalizando que a condição de contorno do primeiro tipo deve ser descartada para uma descrição rigorosa da cinética de secagem de uvas sem sementes, nas condições experimentais descritas neste trabalho.

Embora a solução analítica da equação de difusão com condição de contorno do terceiro tipo seja uma alternativa para descrever a secagem de uvas sem sementes, tal solução não inclui o forte efeito de encolhimento das uvas; assim, o terceiro modelo também pode ser descartado para a descrição da cinética de secagem de uvas sem sementes; no entanto, este modelo pode ser útil para gerar valores iniciais para algum processo de otimização, envolvendo especialmente soluções numéricas.

O modelo 4 inclui o efeito de encolhimento embora mantenha a difusividade efetiva de massa constante. Os resultados são razoáveis mas uma análise mais detalhada mostra que a difusividade efetiva de massa deve ser menor do que o valor obtido na parte final do processo de secagem, sugerindo que a mudança da estrutura interna causada por retração também afeta a difusividade efetiva de massa.

Um modelo melhor para a descrição de secagem de uva sem sementes, com pré-tratamento por meio de imersão em água quente, deve incluir: 1) o encolhimento; 2) a condição de contorno convectiva e 3) a difusividade efetiva de massa variável. O melhor resultado foi obtido supondo-se uma expressão para a difusividade efetiva de massa que aumenta com o teor de umidade local adimensional. Para os dados experimentais analisados a difusividade efetiva de massa é melhor representada pela função 1 da Tabela 2, caso em que os erros dos dados experimentais sobre a simulação numérica podem ser considerado como distribuídos aleatoriamente.

A fim de comparar resultados pode-se observar que o modelo 5, cuja distribuição de erros pode ser considerada aleatória, tem um qui-quadrado que é cerca de 264 vezes menor que o qui-quadrado obtido para o modelo 1 cuja distribuição de erros é fortemente tendenciosa.

5.1.3 – Comparação entre modelos de difusão e modelos empíricos

Uma comparação entre os indicadores estatísticos referente ao melhor modelo empírico e o melhor modelo difusivo, possibilitam constatar a superioridade do modelo de difusão na descrição da cinética de secagem. Particularmente, o qui-quadrado referente ao modelo de Peleg é cerca de quatro vezes maior que o qui-quadrado referente ao modelo difusivo

5.2 – Sugestões para trabalhos futuros

Aplicar os modelos de difusão apresentados para descrever a secagem de uvas usando outros tipos de pré-tratamento, diferentes de mergulho em água quente.

Usar os modelos de difusão propostos para descrever a secagem de uvas em temperaturas mais elevadas.

Aplicar os modelos de difusão apresentados na descrição da secagem de outros produtos esféricos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKPINAR, E. K.; BICER, Y. Mathematical modeling and experimental study on thinlayer drying of strawberry. **International Journal of Food Engineering**, v.2, n.1, art. 5, 2006. DOI: 10.2202/1556-3758.1045.

ALMEIDA, F. DE A.C.; GOUVEIA, J.P.G. D.; ALMEIDA, F. A.C.; SILVA, F.L.H. Avaliação da cinética de secagem em frutos de acerola. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**, v.6, n.1, p.145-151, 2006.

ALEXANDRE, H. V., GOMES, J. P.; NETO, A. L. BARROS; SILVA, F. L. H.; ALMEIDA, F. A. C. Cinética de Secagem de abacaxi CV Pérola em fatias. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande-Pb, v.11, n.2, p.123-128, 2009.

AMENDOLA, M.; QUEIROZ, M. R. de Mathematical methodologies for calculating the mass diffusion coefficient of bananas during. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v.11, n.6 p.623-627, 2007.

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

BARNETT, D. Dried grapes: the involvement of lipids in their production. **CsiroFoodResearchQuarterly**, v.40, n.1, p.16-22, 1980.

BELITZ, H. D.; GROSH, W. Química de los alimentos. Acribia, p. 644, 1985.

BELLO, M.; TOLABA, M. P.; SUAREZ, C. Factors affecting water uptake of rice grain during soaking. **Lebensmittel-Wissenschaftund-Technologie**, v.37, n.8, p.811-816,2004.

BENEDETTI, B. C.; JORGE, J. T., Curvas de umidade de equilíbrio de vários grãos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.7, n.2, p.172-188, 1987.

BENAMOUN, L.; BELHAMRI A., Numerical simulation of drying under variable external conditions: Application to solar drying of seedless grapes. **Journal of Food Engineering**. v.76, n.2, p.179-187, 2006.

BEVINGTON, P. R., ROBINSON, D. K. Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences, Second ed., WCB/McGraw-Hill, Boston. 1992

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Transport phenomena**. 2nd Ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001, 912 p.

BOLIN, H. R.; JACKSON, R. Factor affecting sulfur dioxide binding in dried apples and apricots. **Journal Food Processing Preservation**, v. 9, p. 25-34, 1985.

BOLIN, H. R.; STAFOORD, A. E. Fatty acid ester and carbonates in grape drying. **Journal of Food Science**, Brunauer, v.45, n.3, p.754-755, 1980.

BORTOLI, A. L. **Introdução à dinâmica dos fluidos computacional**. Porto Alegre: Ed. Universidade/UFRS, 2000, 134 p.

BROD, F. P. R.; ALONSO, L. F. T.; PARK, K. J., Secagem de produtos agrícolas. In: SEMANA DE ENGENHARIA AGRÍCOLA DA UNICAMP SEMEAGRIO,11, 1999. Campinas. Anais..., Campinas: Agrológica – Empresa Junior de Engenharia Agrícola. 1999, 122p.

BROOKER, D. B.; BAKKERA, F.W.; HALL,C.W.; Grain equilibrium moisture content. In: **Drying and storage of grains and oilseeds**, New York, p.67-86, 1992.

CAMARGO, U.A. Melhoramento genético: variedades de uvas sem sementes para o Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE VITICULTURA E ENOLOGIA, 10, 2003, Bento Gonçalves. **Anais...** Bento Gonçalves: Embrapa Uva e Vinho, p.171-172, 2003.

CARMO, J.E.F., LIMA A. G. B. Drying of lentil including Shrinkage: a numerical simulation. **Drying Technology**, v.23, n.9, 2005.

CAVALCANTI MATA, M. E. R. M. Simulação de secagem de feijão macassar: Novos modelos. Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande. Relatório de Pesquisa, p.69, 2002.

CRANK, J. The mathematics of diffusion, Clarendon Press, Oxford, UK, 1992.

CUNNINGHAM, S. E.; MCMINN, W.A.M.; MAGEE, T. R. A.; RICHARDSON, P. S..Modelling water absorption of pasta during soaking. **Journal of Food Engineering**, v. 82, n.4, p. 600 –607, 2007.

DIAMANTE LM, IHNS R, SAVAGE GP, VANHANEN L, A new mathematical model for thin layer drying of fruits. **International Journal of Food Science and Technology**, v.45, n.9, p.1956–1962, 2010.

DI MATTEO, M. L.; CINQUANTA, G.; GALIERO, S. C. Effect of a novel physical pretreatment process on the drying kinetics of seedless grapes. **Journal of Food Engineering**, v. 46, n. 2, p. 83-89, 2000.

DOYMAZ, I., PALA M., The effects of dipping pretreatments on air-drying rates of the seedless grapes. **Journal of Food Engineering**, v.52, n.4, p.413–417, 2002.

DOYMAZ, I.; PALA, M.The thin-layer drying characteristics of corn. **Journal of Food Engineering**, v.60, n.2, p.125-130, 2003.

DOYMAZ, I. Effects of dipping treatment on air drying of plums. **Journal of Food Engineering**, v.64, n.4, p.465-470, 2004.

DOYMAZ, I. Drying kinetics of black grapes treated with different solutions. **Journal of Food Engineering**, v.76, n.2, p.212–217, 2006.

ESMAILLI, M. G.; REZAZADEH, R.; SOTUDEHG., A. T. Modeling of the Seedless Grape Drying Process using the Generalized Differential Quadrature Method. **Chemical Engineering and Technology**, v.30, n.2, p.168–175, 2007.

FAO. (2008). Fao Stat database. Available from. <http://faostat.fao.org>.

FEMENIA, A.; SÁNCHEZ, E. S.; SIMAL, S.; ROSSELÓ, C. Effects of drying Pre treatments on the cell composition of grape tissues. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 46, p. 271-276, 1998.

FERREIRA, M. C. A., Secagem solar de frutas e plantas aromáticas. **Revista de Ciências Agrárias**, V. 28, n. 1, p. 363-370, 2005.

FERREIRA, L. F.; D. PIROZI, M. R.; RAMOS, A. M.; PEREIRA, J. A. M. Modelagem matemática da secagem em camada delgada de bagaço de uva fermentado. **Pesq. agropec. bras., Brasília**, v.47, n.6, p.855-862, 2012.

FIOREZE, R. Princípios de secagem de produtos biológicos. Editora Universitária da UFPB, João Pessoa, PB, p.229, 2004.

FORTES, M. **A non-equilibrium thermodynamics approach to transport phenomena in capillary porous media with special reference to drying of grains and foods.** 1978, 226p. Tese (Doutorado) Purdue University.

GABAS, A. L.; RÜMERÜ, J. T.; MENEGALLI, F. C., Permeabilidade da casca de uva Itália. *Braz. J. Food Technol.*, Campinas, v. 1, n.1, p.90-96,1998.

GASTÓN, A. L., ABALONER. R. M., GINERS. S. A. Wheat drying kinetics. Diffusivities for sphere and ellipsoid by finite elements. **Journal of Food Engineering**, v.52, n.4, p.313-322, 2002.

GASTÓN, A. L.; ABALONE, R. M.; GINER, S. A.; BRUCE, D. M., Geometry effect on water diffusivity estimation in printa-isla verde and broom wheat cultivars. **Latin American Applied Research**, v. 33, n. 1, p. 327-331, 2003.

GRNCAREVIC, M. Effect of various dipping treatments on the drying rate of grapes for raisins. **American Journal of Enology and Viticulture**, v.14, n.4, p.230-234, 1963.

HACIHAFIZOGLU, O.; CIHAN A.; KAHVECI K.; LIMA A.G.B.A., Liquid diffusion model for thin-layer drying of rough rice. **European Food Research and Technology**, v.226, n.4, p.787-793, 2008

IGUAZ, A.; SAN MARTÍN, M. B.; MATÉ, J. I.; FERNÁNDEZ, T.; VÍRSEDA, P., Modelling effective moisture diffusivity of rough rice (*Lido cultivar*) at low drying temperatures. **Journal of Food Engineering**, v.59, n.2-3, p.253-258, 2003.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos químicos e físicos para análise de alimentos.** 4.ed. Normas analíticas do instituto Adolfo Lutz. São Paulo. v.1, 2008, 1020p.

JANJAI, S.; MAHAYOTHEE, B.; LAMLERT, N., BALA, B. K.; PRECOPPE, M.; NAGLE, M.; MÜLLER, J., Diffusivity, shrinkage and simulated drying of litchi fruit (*Litchi Chinensis* Sonn.). **Journal of Food Engineering**, v. 96, n. 2, p.214-221, 2010.

JIA, C. W.; YANG, T.J.; SIEBENMORGEN, A.G. C., Development of computer simulation software for single grain kernel drying, tempering and stress analysis. **In: ASAE Annual International Meeting, Sacramento, California, USA. Proceedings...** Sacramento: ASAE, paper number 01-3010, 2001.

JIAN-FENG Z.; JI-YOU G.; YING-CHUNC., Analysis of moisture diffusivity of larch timber during convective drying condition by using Crank's method and Dincer's method. **Journal of Forestry Research**, v.18, n.3, p.199-203, 2007.

KALETA A, GÓRNICKI K. Evaluation of drying models of apple (var. McIntosh) dried in a convective dryer. **International Journal of Food Science and Technology**. v.45, n.5, p.891-898, 2010.

KAYA, A.; AYDIN, O.; I. DINCER. Comparison of experimental data with results of some drying models for regularly shaped products. **Heat Mass Transferv**. v.46, n.5, p.555-562, 2010.

KEEY, R.B. Moisture: solid relationships. **Drying principle and practices**. Oxford, v.9, n.19, p.4, 1972.

LARRAURI, J.A.; RUPÉREZ, P.; SAURAC. F. Effect of drying temperature on the stability of polyphenols and antioxidant activity of red grape pomace peels. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 45, p. 1390-1393, 1997.

LEÃO, P.C.S. Comportamento das variedades de uva sem sementes Crimson Seedless e Fantasy Seedless no Submédio São Francisco. Petrolina-PE: Embrapa Semi-Árido, 2001. 18p. (Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 56).

LEÃO, P. C. S., SILVA, E. E. G., Caracterização fenológica e requerimentos térmicos de variedades de uvas sem sementes no vale do são Francisco. **Rev. Bras. Frutic.**, Jaboticabal - SP, v. 25, n. 3, p. 379-382, 2003

LEÃO, P. C. S., Características da uva 'Thompson Seedless no Vale do São Francisco. **Comunicado Técnico, EMBRAPA-PE**, 2005.

- LI, Z.; KOBAYASHI N.; HASATANIM., Modelling of diffusion in ellipsoidal solids: a comparative study. **Drying Technology**, v.22, n.4, p.649-675, 2004.
- LIMA, D. R.; FARIAS, S. N.; LIMA, A. G. B. Mass transport in spheroids using the Galerkin method. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v.21, n.1, p.667-680, 2004.
- LORENZI, H. F.J.A. Plantas medicinais no Brasil: nativas e exóticas. **Nova Odessa: Instituto Plantarum**, p.512, 2002.
- LOURENÇON, V. A.; GABAS, A. L.; JAVIER T. R.; TELIS, N. V. R, Taxas de secagem de uva rubi submetida a pré-tratamento químico para a produção de passas, **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.41, n.3, 2006.
- LUIKOV, A.V. Analytical heat diffusion theory, Academic Press, Inc. Ltd, London. Editora Academic. Press, 1968.
- MARGARIS, D.P., GHIAUS, A. G. Experimental study of hot air dehydration of Sultana grapes. **Journal of Food Engineering**. v.79, n.4, p.1115–1121, 2007.
- MASHIMA, C. H.; HIRAI, R. D. ; CAMARGO, U. A. Uva sem semente. **Agricultura, SEBRAE/PE**, n.14, p. 1-51, 2000. ISBN 85-88135-01-9.
- MATOS, E. H. S. F. Processamento de Frutas Desidratadas. **Dossiê Técnico. Centro de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico da Universidade de Brasília – CDT/UnB**, p. 22, 2007.
- MERCALI G. D.; TESSARO, I. C.; NORENA, C. P. Z; MARCZAK, L. D. F. Mass transfer kinetics during osmotic dehydration of bananas (*Musa sapientum*, shum.). **International Journal of Food Science and Technology**. V. 45, n.11, p.2281–2289, 2010.
- NACHTIGAL, J. C. Uvas sem sementes. **Ver. Revista Brasileira. Frutic**. v.27, n. 2, p.304-307. 2005.

NOOMHORM, A.; VERMA, L.R. Generalized single layer ricedrying models. **Transactions of the American Society Agricultural Engineers, St. Joseph**, v.29, n.2, p.587-591, 1986.

PAGE, C. Factors influencing the maximum rates of air drying shelled corn in thin layers. 1949. MS Thesis – Purdue University, West Lafayette, 1949.

PANGAVHANE, D.R., R.L.; SAWHNEY, P.N.; SARSAVADIA. Effect of various dipping pretreatment on drying kinetics of Thompson seedless grapes. **Journal of Food Engineering** v.39, n.2, p.211-216, 1999.

PAHLAVANZADEH, H.; BARISI, A.; ZARRABI, M. Determination of parameters and pretreatment solution for grape drying. **Drying Technology**, v.19, n.1, p.217-226, 2001.

PARTI, M. A. Theoretical model for thin-layer grain **drying Technology**, v.8, n.1, p. 101-122, 1990.

PARK, K. J.; VOHNIKOVA, Z.; BROD, F. P. R. Evaluation of drying parameters and desorption isotherms of garden mint leaves (*Mentha Crispa L.*). **Journal of Food Engineering**, v.51, n.3, p.193-199, 2002.

PATANKAR, S.V. Numerical heat transfer and fluid flow, New York: Hemisphere Publishing Corporation, 1980.

POINTING, J.D., MC BEAN, D.M. Temperature and dipping treatment effects on drying times of grapes, prunes and other waxy fruits. **Food Technology**, v.24, n.12, p.1403-1406, 1970

PRESS, W. H.; TEUKOLSKY, S. A.; VETTERLING, W. T.; FLANNERY, B. P. Numerical recipes in Fortran 77. **The art of scientific computing**. New York: Cambridge University Press, v. 1, 933p, 1996.

PROTAS, J.F. da S.; CAMARGO, U.A.; MELO, L.M.R. de. A viticultura brasileira: realidade e perspectivas. **In: Simpósio Mineiro De Viticultura e Enologia**, 2002, Andradadas. **Anais...** Caldas: Epamig, 2002. p.11-32.

QUEIROZ, M. R.; NEBRA S. A. Theoretical and experimental analysis of the drying kinetics of bananas. **Journal of Food Engineering**. v.2, n.4, p.127-132, 2001.

RAMOS, I.N.; MIRANDA, J. M. R.; BRANDÃO, T. R. S.; SILVA, C. L. M., Estimation of water diffusivity parameters on grape dynamic drying, **Journal of Food Engineering**, v. 4, n. 97, p. 519–525, 2010.

ROA, G.; MACEDO, I.C., Drying of carioca dry beans with solar energy in a stationary bin. **American Society of Agricultural Engineers**, Lincoln, Annual Meeting. Paper nº 76.3021. 1976.

ROBERTS, J. S., KIDD, D. R.; PADILLA-ZAKOUR, O., Drying kinetics of grape seeds. **Journal of Food Engineering**, v. 89, n. 4, p. 460-465, 2008.

ROCKENBACH, I. I. **Compostos fenólicos, ácidos graxos e capacidade antioxidante do bagaço da vinificação de uvas tintas (*Vitisvinifera L.* e *Vitislabrusca L.*)**. (Dissertação de Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, Florianópolis – SC, 2008.

ROSSI,S.J.; ROA,G. Secagem e armazenamento de produtos agropecuários. Ed. Shiguelo Watanabe, publicação A Ciesp. n.22, 1980.

SALENGKE, S.; SATRY, S.K. Effect of ohmic pretreatment on the drying rate of grapes and adsorption isotherm of raisins. **Drying Technology**, v.213, n.3, p.551-564, 2005.

SARAVACOS, G. D.; MAROUSIS, S. N. Effect of ethyl oleate on the rate of air drying of foods. **Journal of Food Engineering**, v.7, p.263-270, 1988

SEBRAE/PE, Uva sem semente. **Perfil de negócio**. 2004. Acesso em 20 de outubro de 2013.

SHARAF-ELDEEN, Y.I.; BLAISDEL, J.L.; HANDY, M.Y. A model for ear corn Drying. **Transactions of the ASAE**, v.23, p.1261-1265, 1980.

SILVA, J.S.; BERBERT, P.A.; AFONSO, A.D.L.; RUFATO, S. C., Qualidade dos grãos. In: **Secagem e armazenagem de Produtos Agrícolas**. Viçosa, MG: Aprenda fácil, p.63-105, 2000.

SILVA, W. P.; CAVALCANTI MATA, M. E. R. M.; PRECKER, J. W.; SILVA, C. M. D. P. S.; SILVA, C. D. P. S.; SILVA, D. D. P. S.; LIMA, A. G. B. Uma equação empírica para determinação de teor de água de equilíbrio para grãos. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v.7, n.1, p.71-82, 2005.

SILVA, W. P. da **Transporte difusivo em sólidos com forma arbitrária usando coordenadas generalizadas**. (Tese Doutorado). Doutorado em Engenharia de Processos, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande – PB, Brasil. p.263, 2007.

SILVA, W. P.; SILVA, D. D. P. S.; SILVA, C. D. P. S.; LIMA, A. G. B. Simulação numérica da transferência de massa em sólidos de revolução via volumes finitos e coordenadas generalizadas. **8º Congresso Iberoamericano de Engenharia Mecânica, Cusco, Peru**, 2007.

SILVA, W. P.; SILVA C. M. D. P. S.; SILVA, D. D. P. S.; SILVA, C. D. P. S., Numerical Simulation of the Water Diffusion in Cylindrical Solids. **International Journal of Food Engineering**, v.4, n.2, p.1-16, 2008a.

SILVA, W. P.; MATA, M. E. R. M. C.; SILVA, C. D. P. S.; GUEDES, M. A. LIMA, A. G. B. Determinação da difusividade e da energia de ativação para feijão macassar (*vigna unguiculata(l.) walp.*), variedade sempre-verde, com base no comportamento da secagem. **Engenharia Agrícola**, v.28, n.2, p.325-333, 2008b.

SILVA, W. P.; PRECKER J. W.; SILVA, C. M. D. P. S.; SILVA, D. P. S. Determination of the effective diffusivity via minimization of the objective function by scanning: application to drying of cowpea. **Journal of Food Engineering**, v. 95, n. 2, p. 298-304, 2009.

SILVA, W.P.; PRECKER J. W.; SILVA, C. M. D. P. S.; GOMES, J. P. Determination of effective diffusivity and convective mass transfer coefficient for cylindrical solids via

analytical solution and inverse method: Application to the drying of rough rice. **Journal of Food Engineering**, v.98, n.3, p.302–308, 2010a.

SILVA, W.P.; SILVA, C. M. D. P. S.; FARIAS, V. S. O.; SILVA, D. D. P. S., Calculation of the convective heat transfer coefficient and cooling kinetics of an individual fig fruit. **Heat and Mass Transfer**. v. 46, n. 3, p. 371-380, 2010b.

SILVA, C. M. D. P. S. **Difusão de massa em corpos cilíndricos: modelagem e desenvolvimento de software com aplicação em secagem de bananas**. (Dissertação de Mestrado). Mestrado em Engenharia Agrícola, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais, Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande – PB, Brasil. 2010. 129 p.

SILVA, C. M. D. P. S., **Ferramentas analíticas e numéricas para a descrição da secagem de sólidos na forma de cilindros e de elipsóides**. (Tese Doutorado). Doutorado em Engenharia de Processos, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande – PB, Brasil. p. 254, 2012.

SILVA, W. P, SILVA C. M. D. P. S, Gama F. J. A, Gomes J. P. An empiric equation for the latent heat of vaporization of moisture in bananas during its isothermal drying. **Agricultural Sciences**, v.3, n.2, p.214-220, 2012.

SYARIEF, A.M.; MOREY, R.V.; GUSTAFSON, R.J. Thin-layer drying rate of sunflower seed. **Transaction of the ASAE**, v.27, n.1, p.195-200, 1984.

TAYLOR, J.R. **An Introduction to Error Analysis**. Sausalito, California: University Science Books, 2nd Edition, 1997.

TELIS, V. R. N.; LOURENÇON, V. A.; SANTOS, E. M.; BORNÍ, I.; GABAS, A. L.; TELIS-ROMERO, J., Drying rates of Rubi grapes as affected by non-conventional chemical pre-treatments Drying, **Proceedings of the 14th International Drying Symposium (IDS 2004)** São Paulo, Brazil, 22-25 August 2004, vol. C, pp. 1844-1850, 2004.

TELIS, V. R. N.; LOURENCON, V. A.; GABAS, A. L.; TELIS-ROMERO, J. Drying rates of Rubi grapes submitted to chemical pretreatments for raisin production. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. vol. 41, n. 3, p. 503-509, 2006. ISSN 0100-204X.

TELLO-PANDURO, B.; GARCÍA-VÁZQUEZ, Y.; MEDINAVIVANCO, M.; MENDIETA-TABOADA, O. Air drying of clams (*anodontitesrapesialis*) and tilapia (*oreochromisniloticus*) fillet. In: Drying 2004- **Proceedings of the 14th International Drying Symposium (IDS 2004)**, São Paulo, Brazil, p. 1977-1983, 2004.

THOMPSON, T. L.; PEART, R. M.; FOSTER, G. H. Mathematical simulation of corn drying: A new model. *Transactions of ASAE*, v.11, n.4, p.582-586, 1968.

WANG, C. Y.; SINGH, R. P. Use of variable equilibrium moisture content in modeling rice drying. **Transaction of ASAE**, St. Joseph, MI 49085, v.11, Paper n.78-6505 ASAE, 1978.

WU, B.; W. YANG, C; JIA. A three-dimensional numerical simulation of transient heat and mass transfer inside a single rice kernel during the drying process. **Biosystems Engineering** v.87, n.2, p.191-200, 2004.

XIAO, HONG-WEI; PANG, CHANG-LE; WANG, LI-HONG; BAI, JUN-WEN; YANG, WEN-XIA; GAO, ZHEN-JIANG. Drying kinetics and quality of Monukka seedless grapes dried in an air-impingement jet dryer. **Biosystems Engineering**, v.105, n.1, p. 233-240, 2010.