

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS TERMOFÍSICOS
E CINÉTICA DE CONGELAMENTO DE CAÇAO



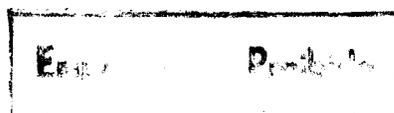
01804297

Haiko Hense
Engenheiro Químico

Prof. Dr. Theo G. Kieckbusch
Orientador

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da
Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título
de Mestre em Engenharia de Alimentos

Campinas, SP - Brasil



BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch
(orientador)

Prof. Dr. Carlos Alberto Gasparetto
(membro)

Prof. Dr. Emilio S. Contreras Gúzman
(membro)

Prof. Dr. José Antônio Dermengi Rios
(membro)

Campinas,

de

de 1990.

A

Denise, Daniel e Andrey
dos quais foram subtraídas preciosas
horas de convívio, e que mesmo assim
me tem retribuído com amor.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar quero agradecer ao que me tem incentivado, estimulado e orientado nesta lida, Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbush, do qual julgo ter aprendido muito, mais que o saber no sentido estrito do termo, como as virtudes da paciência e da dedicação ao trabalho. Agradeço igualmente aos que me motivaram na escolha do tema de estudo, Prof. Lincoln Camargo N. Filho e Prof. Dr. Emílio S. Contreras Gúzman.

O desenvolvimento e conclusão do presente trabalho não teria sido possível sem as instalações e aparelhos dos laboratórios do Frio e de Óleos e Gorduras da Unicamp, gentilmente cedidos pelos professores Lincoln C.N. Filho, Dr. Walter Esteves e Dr. Gerhard F. Plonis. Sou grato também ao colega Júlio Egúsqiza pelo empréstimo da sonda para medição das condutividades térmicas.

Lembro ainda daqueles que participaram efetivamente na etapa experimental, como é o caso do professor Dr. Emílio S. Contreras Gúzman e de todos aqueles que por serem em maior número não são citados nominalmente, técnicos e laboratoristas da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Unicamp. Quero registrar aqui ainda meu agradecimento ao colega Vivaldo Silveira e ao engenheiro Cláudio Reiter que deram do seu tempo, colaborando com seus conhecimentos na elaboração do programa computacional.

Agradeço de forma particular a análise crítica do Prof. Dr. Carlos Alberto Gasparetto, bem como a dos demais integrantes da

banca examinadora, Prof. Dr. Emílio S. Contreras Gúzman e Prof. Dr. José Antônio Dermengi Rios; uma valiosa contribuição de forma e conteúdo.

Nestes dois últimos anos, já em Florianópolis, pude contar com o apoio dos colegas do Departamento de Engenharia Química da UFSC, liberando-me de cargas didáticas mais pesadas e facilitando o acesso e a utilização dos meios de trabalho.

Por último quero dizer da gratidão a meus pais e à família, que com sua presença proporcionaram, além do incentivo, as poucas horas de lazer que permearam o exaustivo trabalho. À Denise que com carinho me tem entendido nas dificuldades e com seu incansável trabalho me tem ajudado na conclusão desta tese.

A CAPES agradeço pelo apoio financeiro.

A ABIA agradeço as cópias xerográficas desse trabalho.

banca examinadora, Prof. Dr. Emílio S. Contreras Gúzman e Prof. Dr. José Antônio Dermengi Rios; uma valiosa contribuição de forma e conteúdo.

Nestes dois últimos anos, já em Florianópolis, pude contar com o apoio dos colegas do Departamento de Engenharia Química da UFSC, liberando-me de cargas didáticas mais pesadas e facilitando o acesso e a utilização dos meios de trabalho.

Por último quero dizer da gratidão a meus pais e à família, que com sua presença proporcionaram, além do incentivo, as poucas horas de lazer que permearam o exaustivo trabalho. À Denise que com carinho me tem entendido nas dificuldades e com seu incansável trabalho me tem ajudado na conclusão desta tese.

A CAPES agradeço pelo apoio financeiro.

A ABIA agradeço as cópias xerográficas desse trabalho.

ÍNDICE GERAL

INDICE DE FIGURAS

INDICE DE TABELAS

RESUMO

ABSTRACT

NOMENCLATURA

I - INTRODUÇÃO.....	1
II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 - O Processo de Congelamento.....	4
2.1.1 - Congeladores.....	5
2.1.2 - O Congelamento de Pescados.....	10
2.1.3 - Tratamento Matemático para a Obtenção do Tempo de Congelamento.....	13
2.1.3.1- Determinações Experimentais.....	14
2.1.3.2- Formulações Teóricas.....	15
Modelo de Plank.....	15
Modelo de Fourier.....	16
2.1.3.3- Métodos Combinados.....	16
Método de Calvelo.....	18
Método de Cleland e Earle..	19
Método de Pham.....	20
2.1.3.4- Métodos Numéricos.....	21
Condições de Contorno.....	28
Critério de Estabilidade...	30
2.1.3.5- Imprecisão.....	31

2.2 - Constantes Termofísicas.....	33
2.2.1 - Condutividade Térmica.....	34
2.2.2 - Entalpia.....	40
2.3.3 - Calor Específico.....	41
2.2.4 - Densidade.....	43
2.2.5 - Temperatura Inicial de Congelamento.....	44
2.2.6 - Água Ligada.....	46
2.3 - Caracterização do Cação Como Matéria Prima Para Congelamento	49
2.3.1 - Composição Química.....	51
2.3.1.1- Proteínas.....	52
2.3.1.2- Lipídios.....	56
2.3.1.3- Substâncias Minerais.....	58
2.3.2 - Osmorregulação.....	58
2.3.3 - Cocção.....	59
III- MATERIAIS E MÉTODOS.....	62
3.1 - Caracterização da Matéria Prima.....	62
3.2 - Desenvolvimento Experimental.....	63
3.1.2 - Preparo das Amostras.....	64
3.2.2 - Caracterização Química.....	65
3.2.3 - Ensaio de Congelamento.....	65
3.2.3.1- Equipamentos Utilizados.....	65
a) Indicador de Temperatura.....	65
b) Criostato.....	66
c) Módulo de Congelamento.....	66
3.2.3.2- Procedimentos.....	71
a) Método de Cocção.....	71

b) Procedimentos Utilizados na Obtenção das Curvas de Conge- lamento.....	72
3.2.3.3- Definição das Condições de Tra- balho.....	73
3.2.4 - Caracterização Física, Equipamentos e Pro- cedimentos.....	74
3.2.4.1- Método Experimental para Determi- nação da Entalpia Total.....	74
3.2.4.2- Determinação da Condutividade Térmica pelo Método da Sonda....	76
3.2.4.3- Método para a Determinação do Ponto de Início de Congelamento.	80
3.2.4.4- Densidade.....	81
IV - RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO.....	82
4.1 - Composição Centesimal.....	83
4.2 - Umidade.....	84
4.3 - Ponto de Início de Congelamento.....	86
4.4 - Estimativas do Coeficiente Convectivo de Transmis- são de Calor Efetivo (h efetivo).....	90
4.5 - Curvas de Entalpia.....	93
4.5.1 - Calor Específico do Caçãõ não Congelado..	93
4.5.2 - Calor Específico do Caçãõ Completamente Congelado.....	95
4.5.3 - Entalpia.....	96
4.6 - Condutividade Térmica.....	102
4.7 - Curvas de Congelamento.....	104

4.7.1 - Efeito da Temperatura do Refrigerante.....	108
4.7.2 - Efeito da Espécie de Caçãõ.....	112
4.7.3 - Efeito da Cocçãõ.....	113
4.7.4 - Efeito da Pressãõ Estática sobre a Amostra	114
4.7.5 - Efeito da Espessura.....	115
V - MÉTODOS NUMÉRICOS E CALCULOS SIMPLIFICADOS PARA A DETER-	
MINAÇãO DO TEMPO DE CONGELAMENTO.....	116
5.1 - Métodos Numéricos.....	116
5.1.1 - Valores das Propriedades Físicas Utiliza-	
das.....	120
5.1.2 - Fluxograma Computacional.....	121
5.1.3 - Número de Pontos Nodais.....	124
5.1.4 - Enquadramento da Posiçãõ dos Pontos Expe-	
rimentais.....	126
5.1.5 - Resultados da Simulaçãõ.....	126
- Avaliação do h.....	131
- Efeito do k.....	134
- Posiçãõ do termopar.....	134
- Valor de b e T _{ic}	134
- Isolamento Imperfeito do MCCPU.....	135
5.2 - Simulaçãõ do Processo de Congelamento.....	135
5.3 - Métodos Simplificados.....	138
5.4 - Comparaçãõ de Tempos de Congelamento.....	139
VI - CONCLUSõES.....	142
- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	145
- APÊNDICE A	158
- APÊNDICE B	166

ÍNDICE DE FIGURAS

2.1 - Elemento infinitesimal de espessura Δx numa placa plana de seção transversal A	24
2.2 - Propriedades termofísicas na região de mudança de fase.....	34
3.1 - Molde de madeira para cortar os filés de 2 e 3 cm de espessura para serem congelados	64
3.2 - Esquema do MCCPU - Módulo de Congelamento por Contato de Placa Única, cujas dimensões estão na Figura 3.4..	68
3.3 - Posição dos termopares no êmbolo do MCCPU.....	70
3.4 - (1) Dimensões do MCCPU, (2) Dimensões do vão interior do MCCPU.....	71
3.5 - Esquema do Calorímetro de Mistura utilizado.....	75
3.6 - Esquema de montagem do "kit" para medição de condutividades térmicas.....	79
4.1 - Curva típica para se obter o T_{ic} , caçãõ B com 80.55% de umidade.....	87
4.2 - Variação de temperatura de início de congelamento do caçãõ em função do tempo (dias) mantido no gelo após o recebimento.....	89
4.3 - Curva de Entalpia do caçãõ B-cru	97
4.4 - Curva de Entalpia do caçãõ C-cru.....	97

4.5 - Curva de Entalpia do cação D-cru.....	98
4.6 - Curva de Entalpia do cação D-coz.....	98
4.7 - Curva de Entalpia do cação E-cru.....	99
4.8 - Curva de Entalpia do cação E-coz.....	99
4.9 - Curva de Congelamento do cação E (Ensaio E6 do Apên- dice A). A: Curva no ponto central; B: Curva no ponto intermediário ($\rho = 1028 \text{ kg/m}^3$) $T_{\text{banho}} = -35^{\circ}\text{C}$	105
4.10- Curva de Congelamento do cação B (Ensaio B5 do Apên- dice A) à $T_{\text{banho}} = -25^{\circ}\text{C}$ ($\rho = 1054 \text{ kg/m}^3$).....	109
4.11- Curva de Congelamento do cação B (Ensaio B4 do Apên- dice A) à $T_{\text{banho}} = -35^{\circ}\text{C}$ ($\rho = 1054 \text{ kg/m}^3$).....	110
4.12- Curva de Congelamento do cação B (Ensaio B6 do Apên- dice A) à $T_{\text{banho}} = -45^{\circ}\text{C}$ ($\rho = 1054 \text{ kg/m}^3$).....	111
4.13- Curva de Congelamento do cação E-cru (Ensaio E5 do Apêndice A) à $T_{\text{banho}} = -35^{\circ}\text{C}$ ($\rho = 1020 \text{ kg/m}^3$).....	113
5.1 - Representação Nodal da Placa.....	118
5.2 - Fluxograma do Programa para o cálculo do tempo de con- gelamento (Diferenças Finitas com base na Entalpia)..	123
5.3 - Comparação entre o histórico de temperatura experimen- tal e a simulação numérica no congelamento do cação B, $T_{\text{banho}} = -35^{\circ}\text{C}$ (Ensaio B4). Curva superior: plano cen- tral; Curva inferior: plano intermediário.....	128
5.4 - Comparação entre o histórico de temperatura experimen- tal e a simulação numérica no congelamento do cação B, $T_{\text{banho}} = -45^{\circ}\text{C}$ (Ensaio B6). Curva superior: plano cen- tral; Curva inferior: plano intermediário.....	129
5.5 - Comparação entre o histórico de temperatura experimen-	

tal e a simulação numérica no congelamento do caçãõ E, Tbanho=-35°C (Ensaio E4). Curva superior: plano cen- tral; Curva inferior: plano intermediário (coz.).....	130
5.6 - Curva de Congelamento com coeficiente convectivo h = 122 kcal/h°C m³ comparada com os pontos experimen- tais do Ensaio B4.....	132
5.7 - Curva de Congelamento com coeficiente convectivo h = 148 kcal/h°C m³ comparada com os pontos experimen- tais do Ensaio B4.....	133
5.8 - Histórico da Temperatura em diferentes posições do filé de caçãõ (L=5cm) com características do Ensaio B4 e h = 50 kcal/h°C m²	136
5.9 - Histórico da Temperatura em diferentes posições do filé de caçãõ (L=5cm) com características do Ensaio B4 e h = 150 kcal/h°C m²	137

ÍNDICE DE TABELAS

2.1 - Variação das resistências térmicas de contato com a pressão aplicada (PLANK, 1963).....	8
2.2 - Valores de k (kcal/h ^o C m) de pescados.....	39
2.3 - Comparação de dados para água ligada de Riedel, Schwartzberg, Bartlett e Chen, à -40 ^o C.....	47
2.4 - Valores de "b" de bacalhau.....	48
2.5 - Valores do coeficiente de água ligada em função da temperatura.....	48
2.6 - Comparação de cações analisados por TORRANO & MENEZES (1977)-(1,2,3,4) e por GORDIEVSKAYA (1971)-(5,6,7,8).....	52
2.7 - Composição do cação Machote em diferentes épocas do ano (CONTRERAS & LAPA, 1988).....	57
3.1 - Cações utilizados nos ensaios experimentais.....	63
4.1 - Composição centesimal das diversas espécies de cação	84
4.2 - Umidade média do cação cru e cozido.....	85
4.3 - Valores das propriedades do ágar-gel usados na determinação do valor de h	91
4.4 - Dados experimentais da temperatura adimensional $(T-T_{\infty}/T_0-T_{\infty})$ com o tempo em minutos em duas regiões no gel (em $2x/L=0.58$ e $2x/L=0.00$).....	92

4.5 - Calor Específico do caçãõ não congelado, calculado por fórmulas empíricas.....	94
4.6 - Calor Específico do caçãõ não congelado (Cp) e totalmente congelado (Cf).....	95
4.7 - Valores do parâmetro "b" obtidos por ajuste, para as várias espécies de caçãõ.....	101
4.8 - Valores experimentais da condutividade térmica (k), a vários níveis de temperatura, do caçãõ B,D e E....	103
4.9 - Tempos de Congelamento à diversas temperaturas de banho.....	108
4.10- Tempos de Congelamento com temperaturas de banho de -25°, -35° e -45°C, até Tfinal de -10° e -18°C...	115
5.1 - História tempo-temperatura no ponto central, usando malha de 16, 28 e 40 pontos nodais (L=6cm, h=135 kcal/h°Cm ² Tbanho=-35°C).....	125
5.2 - Dados experimentais referentes ao caçãõ B e E, usados na simulação numérica.....	127
5.3 - Quadro síntese dos dados de caçãõ utilizados nos cálculos usando métodos simplificados.....	139
5.4 - Resultados do tempo de congelamento pelos diversos métodos até temperatura final no centro do filé de -18°C.....	140
5.5 - Resultado do tempo de congelamento pelos diversos métodos até temperatura final no centro do filé de -10°C.....	141

RESUMO

Foram determinadas experimentalmente curvas de congelamento de filé de caçãõ (Machote, Anjo, Manteiga e Azul), em um sistema que simulava um congelador a placas. Ele consistia em um módulo que possibilitava transferência de calor unidirecional através de uma face não isolada termicamente, submersa no banho de um criostato, mantido a tres níveis de temperatura, -25, -35 e -45°C.

A carne de caçãõ, crua ou cozida, com um conteúdo de umidade em base úmida na faixa entre 73,5% e 85%, era acondicionada no interior do módulo, com espessuras até 3 cm e submetida a uma pressão controlada de 0 a 0,075 kgf/cm².

Os resultados foram comparados a curvas obtidas pelo método explícito de diferenças finitas com base na entalpia, utilizando valores também levantados experimentalmente neste trabalho, de: condutividade térmica, temperatura de início de congelamento, entalpia de congelamento, densidade do caçãõ, além do coeficiente de transferência de calor por convecção externo. A concordância entre as curvas pode ser considerada muito boa, apresentando desvios máximos da ordem de 7,5% .

Dos tres métodos simplificados de cálculo de tempo de congelamento utilizados, o de Cleland e Earle forneceu os valores mais próximos aos tempos experimentais com desvios na faixa entre -3,5% e 4,2%, mas o de Pham pode ser recomendado como um compromisso entre precisão e simplicidade.

ABSTRACT

Experimental freezing curves for shark meat (Brown, Shortfin Mako, Angel and Blue shark) were obtained, using a device developed to simulate a plate freezer. It consisted of a small chamber that allowed heat to flow one-directionally through only one face, submerged in a cryostat bath, maintained at three levels of temperature: -25, -35 and -45°C.

Raw or cooked shark meat with moisture content ranging from 73.5% to 85%, wet basis, was packed inside the chamber with thickness up to 3 cm and submitted to a controlled pressure from 0 to 0.075 kgf/cm².

The results were compared with curves obtained by the explicit finite differences method based on enthalpy formulation, using experimental values for thermal conductivity, initial freezing point, freezing enthalpy, sample density, and external heat transfer coefficient also evaluated in this work. The agreement between the results can be considered very good, with maximum deviations in the order of 7.5% .

Three simplified methods for freezing time calculations were tested. The Cleland and Earle method gave the best agreement with experimental values, with deviations ranging from -3.5% to 4.2%, but the Pham method may be recommended as a compromise between simplicity and precision.

NOMENCLATURA

- A - Área da Seção Transversal de uma Placa Plana (m^2)
- an - Fator de Área (Equação 2.7)
- b - Coeficiente de Água Ligada, Massa de Água Ligada por Unidade de Massa de Solutos e Sólidos (Kg água ligada / Kg sólidos)
- Bi - Número de Biot ($h.L/k$)
- b.Ms - Água Ligada, Água não Congelável (kg)
- BU - Base Úmida
- C - Calor Específico ($kcal/kg.^{\circ}C$)
- Ca - Calor Específico da Água ($kcal/kg.^{\circ}C$)
- Cf - Calor Específico do Produto Totalmente Congelado ($Kcal/kg.^{\circ}C$), (Equação 2.13)
- cn - Calor Específico no Ponto "n" ($kcal/kg.^{\circ}C$), (Equação 2.7)
- Cp - Calor Específico do Produto não Congelado ($kcal/kg.^{\circ}C$)
- Cpg - Calor Específico do Gelo ($kcal/kg.^{\circ}C$), (Equação 2.13)
- Cpm - Calor Específico do Músculo cru e cozido Estimado por Dickerson ($kcal/kg.^{\circ}C$), (Equação 4.1)
- Cpv - Calor Específico Volumétrico ($kcal/^{\circ}Cm^3$)
- Cs - Calor Específico dos Sólidos ($kcal/kg.^{\circ}C$), (Equação 2.13)
- co - Calor Específico no Ponto zero ($kcal/kg.^{\circ}C$), (Equação 2.6)
- d - Diâmetro da Sonda (m)

- div. - Divergente
- Dt - Incremento de tempo (h)
- Dx - Espaçamento entre os Pontos Nodais (m)
- FNA - Equação para o Cálculo da Entalpia acima de T_{ic} ($C_p \cdot \Delta T$)
- FNB - Equação para o Cálculo da Entalpia para a Temperatura T_{ic} e abaixo desta (Equação 2.11)
- FNC - Equação para o Cálculo da Condutividade Térmica na Temperatura T_{ic} e abaixo desta (Equação 2.10)
- FND - Equação de Diferença para o Cálculo da Entalpia (instante posterior) no Ponto Nodal do Centro (Equação 5.5)
- FNE - Raiz da Equação de Segundo Grau Resultante do Rearranjo da Equação da Entalpia, para se Obter a Temperatura
- FNF - Equação de Diferença para o Cálculo da Entalpia (instante posterior) para os Pontos Intermediários entre Superfície e Centro (Equação 5.4)
- FNG - Equação de Diferença para o Cálculo da Entalpia (instante posterior) no Ponto da Superfície (Equação 5.6)
- Fo - Número de Fourier ($\tau \cdot \alpha / L^2$)
- grad.- Gradiente
- H - Entalpia (kcal/kg)
- h - Coeficiente Convectivo de Transferência de Calor ($\text{kcal}/\text{m}^2 \text{h}^\circ\text{C}$)
- h_{efetivo} - Coeficiente Convectivo de Transferência de Calor experimental ($\text{kcal}/\text{m}^2 \text{h}^\circ\text{C}$), (Seção 4.4)
- H_m - Entalpia do Músculo Referida a T_{ic} (kcal/kg), (Equação 4.1)
- ΔH_m - Variação total de Entalpia (kcal/kg), (Equação 4.1)
- H(T) - Entalpia como Função da Temperatura (kcal/kg)

- Ho - Entalpia à T_{ic} (kcal/kg), (Seção 5.1.2)
- ΔH₀ - Entalpia de Congelamento da Água, ou, Calor Latente de Solidificação da Água (79.2 kcal/kg), (Equação 2.11)
- I - Corrente Elétrica (Ampère)
- INTER- Número de Interações Antes de Mostrar os Resultados
- k - Condutividade Térmica (kcal/hm^oC)
- \bar{k} - Condutividade Térmica Média (kcal/hm^oC), (Tabela 4.8)
- k_c - Condutividade Térmica à T_c (kcal/hm^oC), (Seção 5.3)
- k_f - Condutividade Térmica do Produto Totalmente Congelado (kcal/hm^oC), (Tabela 4.8)
- k_m - Condutividade Térmica Média entre Pontos Nodais Adjacentes $(k(n,i)+k(n+1,i))/2$ (kcal/hm^oC), (Equação 5.5)
- K(T) - Condutividade Térmica como Função da Temperatura
- k_o - Condutividade Térmica do Produto Completamente Descongelado (kcal/hm^oC)
- L - Espessura Total da Amostra (m)
- M - Ponto Nodal do Centro, Número Total de Pontos Nodais até o Centro da Amostra (Figura 5.1, Seção 5.1.2)
- m - Inclinação da Reta, Coeficiente Angular (Equação 3.3 e 4.3)
- Ma - Fração Massa de Água
- Mao - Fração Massa Inicial de Água
- Mg - Fração Massa de Gelo
- Mm - Massa de Amostra (kg), (Equação 3.1)
- Ms - Fração Massa de Sólidos
- Mw - Massa de Água (kg), (Equação 3.1)
- NINTER - Número de Interações já realizadas pelo Programa

Computacional. (Fluxograma)

- pn - Fator ($a_n/1/2.k_n-1/2$), (Equação 2.7)
- Q - Taxa de Calor (kcal/h)
- qc - Capacidade Térmica do Calorímetro de Mistura (Apêndice B) (kcal), (Equação 3.1)
- R - Resistência Elétrica (Ohm)
- SQR - Raiz Quadrada
- TAU - $Dt/(Dx)^2$;
- f(T) - Função do Tempo (Seção 2.1.3.4)
- T - Temperatura ($^{\circ}C$)
- Ta - Temperatura Inicial da Água ($^{\circ}C$), (Equação 3.1)
- t - tempo (h)
- ΔT - Intervalo de Temperatura ($^{\circ}C$)
- Δt - Intervalo de Tempo (h)
- Tbanho- Temperatura do Banho ($^{\circ}C$), (Tabela 4.9)
- Tc - Média entre a Temperatura Inicial de Congelamento e a Temperatura do Meio Refrigerante ($^{\circ}C$), (Seção 5.3)
- Te - Temperatura de Equilíbrio ($^{\circ}C$), (Equação 3.1)
- Tfinal- Temperatura Final no Centro do Produto ($^{\circ}C$)
- Tic - Ponto de Congelamento, Temperatura de Início de Congelamento ($^{\circ}C$)
- Tinicial- Temperatura Inicial Uniforme em todos os Pontos Nodais ($^{\circ}C$)
- Tfm - Temperatura Média de Congelamento ($^{\circ}C$), (Seção 2.1.3.3)
- Tr - Temperatura de Referência ($-40^{\circ}C$)
- Ts - Temperatura da Superfície ($^{\circ}C$), (Equação 5.1)
- Δt - Critério de Estabilidade (Equação 2.7)

Δt_0 - Critério de Estabilidade para o Ponto Central (Eq. 2.6)
 T_{∞} - Temperatura do Meio Refrigerante ($^{\circ}\text{C}$), (Equação 5.6 e 4.1)
 T_0 - Temperatura de Congelamento da Água Pura (0°C)
 t_1 - Tempo Inicial (h), (Eq. 3.2)
 t_2 - Tempo Final (h), (Eq. 3.2)
 T_1^* - Temperatura Inicial ($^{\circ}\text{C}$), (Eq. 3.2)
 T_2^* - Temperatura Final ($^{\circ}\text{C}$), (Eq. 3.2)
 T^* - Temperatura Adimensional $(T - T_{\infty} / T_0 - T_{\infty})$
 $T_{16pts.}, T_{28pts.}, T_{40pts.}$ - Temperatura com Malha de 16, 28 e 40
Pontos Nodais ($^{\circ}\text{C}$)
 U - Coeficiente Global de Transmissão de Calor ($\text{kcal}/\text{m}^2\text{h}^{\circ}\text{C}$)
 v_n - Fator de Volume no Ponto "n" (Equação 2.7)
 v_0 - Fator de Volume no Ponto zero (Equação 2.6)
 x - Posição Genérica a partir do centro da amostra (m)
 $2x/L$ - Posição adimensional
 Δx - Espaço entre Pontos Nodais (m)
 X - Constante Calculada com Variáveis Definidas no Item (1) do
Fluxograma Computacional

Superscritos:

$i, i+1, i-1$ - Variável Inteira Relativa ao Nível de Tempo $i, i+1,$
 $i-1.$

Subscritos:

n - Variável Inteira Relativa ao Espaço;
 $1, 2, 3$ - Valores Relativos aos Pontos Nodais 1, 2, 3;

$M, M-1, n+1, n-1$ - Valores Relativos aos Pontos Nodais $M, M-1\Delta x,$
 $n+1\Delta x, n-1\Delta x;$

$1+1/2, 2+1/2, 2-1/2$ - Valores Relativos aos Pontos Nodais
 $1+1/2\Delta x, 2+1/2\Delta x$ e $2-1/2\Delta x;$

$n+1/2, n-1/2$ - Valores Relativos aos Pontos Nodais $n+1/2\Delta x$ e
 $n-1/2\Delta x;$

Letras Gregas:

α - Difusividade Térmica (m^2/h)

δ - Operados Diferencial Parcial

Δ - Operador de Diferença

τ - Tempo (Equação 4.2)

δ_1 - Espessura Adimensional (Equação 4.1 e 4.1)

ρ - Densidade da Amostra (kg/m^3), (Equação 2.2)

I - INTRODUÇÃO

O congelamento é uma técnica de conservação que visa principalmente o retardamento das velocidades das diversas transformações de deterioração que ocorrem em alimentos, pela redução de sua temperatura a níveis compatíveis com o tempo de estocagem pretendido, e principalmente, com a labilidade do próprio produto. Ao contrário de outros processos de conservação de alimentos, o uso do frio é o único capaz de manter inalterado o sabor, o odor e o aspecto natural do produto fresco.

O congelamento de pescados é um método de conservação largamente utilizado nos entrepostos pesqueiros, e tem sido objeto de diversas pesquisas, entre as quais a de KLEEBERG (1986), sobre congelamento de pescada "goete", que antecedeu e serviu de base para o presente estudo. Particularmente o congelamento de cação, está sendo cada vez mais usado no Brasil, com um volume que não se tem notícia em outros países.

Diante da constatação de que pouco se conhecia sobre a

cinética de congelamento de cação, um peixe elasmobrânquio, isto é, que tem estrutura cartilaginosa e com algumas características que o distinguem dos peixes teleósteos, com estrutura óssea, é que os objetivos deste trabalho foram se delineando.

Aliado a esta situação, existe o fato do cação fresco conter grandes quantidades de uréia, uma substância que está presente em elevadas concentrações não só no sangue mas também permeia todo o corpo deste animal. A uréia é degradada rapidamente em amônia, o que confere um odor adjeto a sua carne, quando não é rapidamente processado.

Para o presente trabalho, desenvolveu-se um equipamento aperfeiçoado e com maior precisão para as tomadas de temperatura; ampliou-se a faixa de temperaturas do meio ambiente para valores estáveis de até -35°C e -45°C e, aplicou-se uma pressão de até 0.075 kgf/cm^2 sobre o filé com o intuito de minimizar a resistência de contato entre o filé e a superfície de transmissão de calor.

Dois foram os objetivos principais desse trabalho: primeiramente obter dados termofísicos sobre o cação, e, em seguida simular o processo com base nestes dados, de maneira a tornar possível uma avaliação de tempos de congelamento sob várias condições de temperatura do banho, espessura da amostra e até do coeficiente de transmissão de calor externo.

A importância do presente estudo reside no levantamento de dados experimentais não encontrados na literatura, como é o caso da condutividade térmica, entalpia, temperatura de início de congelamento e curvas de congelamento de cação. Até então a única

forma de predição era aquela de estimar-se as propriedades de alimentos por meio de fórmulas genéricas como em MANNAPPERUMA & SINGH (1989).

Os dados determinados experimentalmente foram posteriormente utilizados no programa computacional para obtenção das curvas teóricas da variação de temperatura com o tempo em diversos pontos da amostra. Com isto, procurou-se contribuir com novas informações a respeito do processo de congelamento de cação, numa perspectiva de engenharia.

II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O congelamento de pescados visa preservar a carne pelo retardamento das reações de degradação de seus constituintes. No caso específico da carne de cação, se não for logo processada ou consumida, torna-se imperioso seu rápido congelamento para garantir a qualidade, notadamente no que diz respeito à hidrólise da uréia. Mesmo sendo mais caro comparado a outros processos como a salga, a secagem e a defumação, pode-se afirmar que o congelamento mudou a visão que o consumidor tinha de pescados, dando-lhes uma imagem de alimento fresco, de melhor qualidade, e expandindo o seu consumo a regiões distantes das áreas costeiras (CONTRERAS, 1984).

2.1 - O PROCESSO DE CONGELAMENTO

Esta revisão é relativa ao processo de congelamento propriamente dito, sem incluir o pré-processamento e a estocagem

posterior do produto, versando resumidamente sobre os tipos de congeladores e as condições de trabalho, como coeficientes de resistência e pressão.

2.1.1 - Congeladores

Os congeladores desenvolvidos para a indústria de alimentos, têm sido utilizados em grande parte no congelamento de pescados (ZAITZEV, 1965). É conveniente dividi-los em três grupos:

- a) com circulação de ar (túnel de ar frio);
- b) com imersão em fluido refrigerado (salmouras), ou congeladores por aspersão de líquido refrigerado;
- c) por contato (placas).

O tipo de congelador mais amplamente utilizado é o de placas, que segundo VISSER et alii (1983) e ZAITZEV (1965) apresenta as seguintes vantagens:

- congelamento rápido;
- minimiza a quebra e a desidratação do produto (devido ao resfriamento rápido e o produto poder ser congelado embalado);
- permite congelar filés, pedaços, blocos e até pescado inteiro, empacotado ou não;
- o produto congelado é perfeitamente plano (blocos compactos) o que melhora a estocagem e embalagem posterior. Também torna fácil o manuseio automático;
- ausência de linhas auxiliares já que a expansão do gás refrigerante é realizada na própria placa;

- requer menos espaço físico.

Segundo os mesmos autores, as desvantagens são:

- custos fixos mais altos;
- pode ocorrer retenção de ar entre as placas e o material (contato imperfeito), dificultando a transferência de calor;
- os produtos embalados devem ter a forma de blocos.

O grande número de vantagens deste tipo de congelador fez com que se optasse por ele nos experimentos do presente estudo, sendo a revisão de literatura, conseqüentemente, dirigida para o mesmo.

A evolução da construção de congeladores de placas partiu de um armário isolado termicamente, com serpentinas nas quais fluía uma solução refrigerada e onde eram colocadas as bandejas (PLANK, 1963). Estes foram posteriormente substituídos por equipamentos onde o produto a congelar entra em contato direto com uma superfície resfriada por meio de salmoura, ou modernamente por um fluido frigorígeno tipo R-12. Podem ser em forma de tambores rotativos, mas para pescados são usados os congeladores de placa de duplo contato, nos quais o fluido frigorígeno evapora em canais no interior da própria placa, que é a superfície de transmissão de calor (FENNEMA et alii, 1973).

Em relação ao conjunto do equipamento, o número de placas é variável de acordo com o tamanho do mesmo e o produto é acomodado no espaço interplacas formando uma série alternada de placas e produto. O alimento entra em contato com a placa anterior e posterior, isto é, a troca de calor se dá pelos dois lados do

bloco. As placas de alumínio ou aço são móveis para facilitar a carga e descarga, sendo o produto levemente prensado entre elas (ASHRAE, 1962). As placas devem ser planas e livres de distorções e as embalagens completamente cheias de produto para evitar bolsões de ar, um isolante térmico. O modo primário de troca de calor é por condução, sendo vantajoso um produto com alta condutividade térmica. Só podem ser congelados produtos ou pacotes de tamanho uniforme, em geral com espessuras de 3 a 5 cm (ZAITZEV, 1965).

Os congeladores a placas podem ser horizontais ou verticais dependendo do espaço disponível. Quando são construídos em barcos processadores de pescados, o conjunto das placas é móvel de maneira que num piso o produto é carregado no congelador e no piso inferior o produto é descarregado congelado, e a placa novamente remetida ao piso superior. Nestes barcos os pescados geralmente são processados sem embalagem, na forma de filés, ficando os blocos congelados com espessuras que variam de 5 a 15 cm. Estes equipamentos são construídos de maneira a trabalharem em batelada, e, se houver um número suficiente deles, o processo pode se tornar semi-contínuo.

A superfície das placas é mantida à temperaturas entre -25°C e -40°C , dependendo do equipamento e das embalagens dos pescados. As placas são comandadas por um cilindro hidráulico que as afasta para carga e posteriormente exerce uma pressão constante sobre o produto, pressão esta que segundo ASHRAE (1962) tem uma influência positiva secundária durante o processo de congelamento. É recomendada uma pressão entre 0,006 a $0,1 \text{ kg/cm}^2$,

devendo-se no entanto atentar ao fato de que um aumento superior a $0,1 \text{ kg/cm}^2$ apesar de favorecer a transmissão de calor, pode chegar a danificar as embalagens. Isto pode ser evitado pelo uso de distanciadores entre as placas, que tenham uma altura de 2 a 2,5 mm a menos que a espessura do pacote final já que o produto se expande cerca de 7 - 8 % em volume durante o congelamento (PLANK, 1963). Outros valores de "pressão de ajuste" entre 0.007 e 0.3 kg/cm^2 também são relatados. CULLWICK & EARLE (1971) trabalhou com uma pressão de $3,1 \text{ kg/cm}^2$, que pode ser considerada alta se comparada às outras encontradas na literatura. A Tabela 2.1, mostra a diminuição da resistência à passagem do frio com o aumento de pressão sobre o produto.

Tabela 2.1: Variação das resistências térmicas de contato com a pressão aplicada (PLANK, 1963).

pressão kg/cm^2	0,00	0,07	0,13	0,20
resistência à transf.de calor				
$\frac{\text{m}^2 \text{ h } ^\circ \text{C}}{\text{kcal}}$	0,0132	0,0064	0,0055	0.0044

KLEEBERG (1986) percebeu que a pressão atuava de maneira distinta em peixes crus e peixes cozidos, e relata que obteve diferentes densidades finais apesar de não ter tido condições de quantificar o processo.

Um estudo de LEBLANC et alii (1987) relatam haver mudanças físicas, químicas e ultraestruturais em filés de músculo de

bacalhau como função da temperatura, armazenagem e pressão. Esta pressão, porém, foi aplicada antes ou após o rigor-mortis visando o estudo da perda de qualidade do músculo e não durante o processo de congelamento. Quanto à influência do congelamento anterior ou posterior ao rigor-mortis sobre a qualidade dos pescados, ainda existe uma certa controvérsia. Quando os pescados são congelados em alto mar, as vantagens práticas de processá-lo imediatamente anulam qualquer consideração teórica a respeito de congelamento após o rigor-mortis. Entretanto, neste último caso, que ocorre quando o processamento é efetuado nas indústrias de processamento ao longo da costa não foi notado qualquer efeito prejudicial na carne (SLAVIN, 1963).

Coefficientes de transmissão de calor para congeladores de placas têm sido propostos para combinações de embalagens e sistemas de congelamento por alguns autores. CREED & JAMES (1985) relatam alguns dados como coeficiente global (U) de $760 \text{ kcal/h m}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$ e que diferenças na faixa de 350 a $860 \text{ kcal/m}^2\text{h}^\circ\text{C}$ têm pequeno efeito no tempo de congelamento. CULLWICK & EARLE (1971) prediz o tempo de congelamento de carne por meio de um método numérico, avaliando que o coeficiente de transmissão de calor por convecção (h) num congelador de placas que melhor se ajusta a seus dados experimentais está em torno de $600 \text{ W/m}^2\text{K}$ ($515 \text{ kcal/m}^2\text{h}^\circ\text{C}$), um valor bastante razoável. Uma resistência adicional a ser considerada é a embalagem, que conforme LORENTZEN (1966), implica num coeficiente de contato adicional que varia de 30 a $80 \text{ kcal/h}^\circ\text{C m}^2$.

2.1.2 - O Congelamento de Pescados

O congelamento é um processo no qual a temperatura do pescado é reduzida até temperaturas entre -16°C e -18°C , e a maior parte do fluido contido nele é convertido em gelo (ZAITZEV, 1969).

A curva de congelamento de substâncias puras se comporta de maneira a apresentar uma zona de diminuição linear de temperatura com o tempo, representando o resfriamento do líquido; um platô de temperatura constante durante o qual é liberado o calor latente de fusão, representando a mudança de estado, a cristalização; e uma terceira zona de diminuição linear de temperatura que representa o resfriamento da massa de cristais formados. No congelamento de pescado a curva não é tão definida, devido à contínua concentração da solução residual não congelada, que, pelo menos na teoria, produz um abaixamento gradual da temperatura de congelamento. Na prática, esta variação pode estar aquém da sensibilidade dos instrumentos de medida. Além disto, mesmo tendo os peixes aproximadamente 80 % de água, esta não apresenta um grau total de liberdade, podendo estar na forma de água ligada, ancorada em sítios polares específicos que não congela nas temperaturas normais dos processos de congelamento (mesmo a -40°C ou menos). De acordo com RIEDEL (1956), o tecido muscular do peixe contém 0,35 kg de água ligada por kg de material seco. Assim, a curva de congelamento de um pescado resulta do valor médio das curvas das diversas frações diferentes (sólidos e fluidos) existentes no pescado.

A fase mais crítica do congelamento é a zona de rápida formação de cristais, durante a qual a maior parte do "calor latente de fusão" é liberado. Quanto mais rápida esta fase, menores serão os cristais de gelo puro formados e em consequência, menores também os danos que serão causados ao tecido muscular do pescado. BERTULLO (1975) e ZAITZEV (1965) são unânimes em afirmar que o tamanho dos cristais é caracterizado pela velocidade com que se transfere calor na faixa crítica que para BERTULLO (1975) está entre -1°C e -5°C e para ZAITZEV (1965) entre -1°C e -3°C .

Aceita-se que a -5°C , 80% da água intersticial está congelada, a -10°C quase toda a água intersticial está congelada e a -20°C 95% da água de constituição está congelada (BERTULLO, 1975). Dependendo da taxa e forma de congelamento a água extracelular pode congelar antes e formar gradientes osmóticos através da membrana celular, e no caso de congelamento lento, maximizar a transferência de massa para fora da célula durante o processo. Conseqüentemente, o congelamento deve ser visto como um processo complexo tanto de transferência de massa quanto de calor (ZAITZEV, 1969).

Em 1956, Kuprianoff (ZAITZEV, 1969) definiu "velocidade de congelamento" como sendo a velocidade linear da frente de gelo no produto a ser congelado, considerando rápido se entre 1 e 2 cm/h e com temperatura final de congelamento entre -5°C e -15°C no centro do pescado. Uma diferença de 10°C a 20°C entre esta temperatura final de congelamento e as temperaturas do fluido frigorífico é adequada, e desta maneira os equipamentos devem

atingir temperaturas entre -25°C e -45°C . Como modernamente a temperatura final no interior do produto se aproxima a -30°C ou até menos, apenas velocidades de congelamento acima de 3,3 cm/h são consideradas rápidas (ZAITZEV, 1969).

A temperatura de armazenamento, de acordo com SLAVIN (1963), em peixes magros deve ser de -17°C ou menos. Em peixes gordos a temperatura não deve ser superior a -28°C , dependendo do tempo de estocagem e posterior processamento. Cuidado deve ser tomado na estocagem com a flutuação de temperatura, pois que uma pequena variação de temperatura pode provocar o descongelamento de cristais menores e recristalização sobre os maiores, comprometendo assim a qualidade do produto. Esta também pode ser comprometida quando peixes recém capturados não forem rapidamente congelados. A degradação que ocorre no pescado fresco, são basicamente a autólise e o crescimento bacteriano, enquanto que no congelado, a desidratação e oxidação (SLAVIN, 1963).

A autólise das proteínas é um processo de autodegradação muscular que leva ao amolecimento dos tecidos e produz mudanças na sua textura. Em carnes vacunas esse amolecimento pode ser de interesse, mas nos peixes que por natureza tem carne mais mole, a autólise não é desejável. Esta autodigestão ocorre por ação das catepsinas, enzimas com atividade máxima na faixa de temperatura de 40°C a 50°C , e que diminui sensivelmente com o abaixamento da temperatura. A ação das catepsinas, portanto, é inibida ou tem pouca importância na estocagem com gelo, etapa prévia ao processamento (CONTRERAS, 1984).

Nas etapas iniciais após a captura, quando o peixe é mantido

imerso no gelo, a contagem de microorganismos se mantém baixa, e nos primeiros dias não é perceptível nenhum amolecimento por ação de microorganismos. Quando as pseudomonas predominam é possível perceber com o passar do tempo, o amolecimento, e em paralelo a deterioração do odor (CONTRERAS, 1984). Portanto, a qualidade e o tempo de estocagem do peixe congelado depende principalmente da qualidade do peixe cru (ZAITZEV, 1969).

No peixe congelado, a desidratação ocorre quando o produto não está embalado. A oxidação é um problema particular dos lipídios altamente insaturados e que, quando oxidados, conferem odor-sabor rançoso ao produto. FENNEMA et al (1973) relata que além destes, outros problemas envolvidos na manutenção da qualidade no processo de congelamento de pescados são o enrigeçimento, a perda de sucos (antes de congelados) e o "drip" (exsudação durante o descongelamento).

2.1.3 - Tratamento Matemático para a Obtenção do Tempo de Congelamento

O cálculo de tempos de congelamento em alimentos, envolve um problema complexo de transmissão de calor com simultânea mudança de fase e conseqüente variação das propriedades térmicas, e, em muitos casos problemas de anisotropia. Os cálculos podem ser feitos usando vários modelos desde aqueles resolvidos analiticamente e que envolvem equações relativamente simples, àqueles que são numéricos e devem ser resolvidos pelo computador.

Inicialmente deve ser definido o que se entende por tempo de

congelamento. Uma das definições mais aceitas é a do IIR (1972):

" Tempo de congelamento nominal de um dado produto, de dimensões específicas e temperatura inicial uniforme de 0°C é o tempo necessário para que o "centro térmico" atinja uma temperatura 10 graus centígrados inferior a do ponto inicial de congelamento".

Outra definição é:

" O tempo efetivo de congelamento é o tempo total requerido para abaixar a temperatura do produto de sua temperatura inicial uniforme, até uma dada temperatura no centro térmico, que pode ser de -10°C (CLELAND & EARLE, 1977a ;IIR, 1972) ou -18°C conforme algumas normas internacionais de alimentos congelados (MASCHERONI & CALVELO, 1982).

Os procedimentos para a determinação destes tempos de congelamento podem ser agrupados de quatro maneiras.

2.1.3.1 - Determinações Experimentais

Em sua essência, os ensaios experimentais consistem na monitoração da temperatura do alimento no seu centro térmico até que o nível desejado seja atingido. Estas medidas contudo não podem ser generalizadas pois o tempo é diferente para cada produto, geometria, condição de congelamento, e portanto, uma nova medição deve ser feita a cada mudança de algum destes parâmetros.

2.1.3.2 - Formulações Teóricas

Os métodos teóricos são baseados em equações mais gerais razoavelmente precisas se as condições de contorno e a variação dos fatores envolvidos forem considerados. A obtenção de fórmulas simples que levem em conta estas condições é bastante difícil, e portanto, fazem-se vários "compromissos" simplificadores.

Modelo de Plank: o modelo teórico clássico é o proposto por Plank em 1913 e aperfeiçoado em 1941 (RAMASWAMY & TUNG, 1984) que está baseado em três relações simples:

- a primeira descreve a transferência de calor convectivo do meio de resfriamento à superfície do corpo;
- a segunda descreve a liberação de calor latente no ponto de congelamento (constante);
- e a terceira estabelecida para transmissão de calor por condução através do material congelado.

Plank ainda assume que :

- a temperatura do material a ser congelado permanece no ponto de congelamento do início até o fim do processo;
- existe transmissão de calor em regime permanente unidirecional entre o meio de resfriamento e o material; e,
- toda a água do produto está na fase líquida antes da operação de congelamento.

Portanto, o modelo de Plank não leva em conta o calor a ser removido durante os períodos de resfriamento e temperatura do material, nem a mudança de propriedades, nem a água não congelável. Desta forma normalmente subestima o tempo de

congelamento.

Modelo de Fourier: outra maneira para o cálculo do tempo de congelamento é obter a solução da equação de Fourier com condições de contorno apropriadas. A validade deste modelo tem sido comprovada, entretanto sua resolução é complicada e simplificações do tipo de Newmann e das cartas de Tao (RAMASWAMY e TUNG, 1984) foram propostas.

2.1.3.3 - Métodos Combinados

Os métodos combinados são os mais correntemente utilizados. Na realidade são fórmulas que se aplicam a determinadas variações de uma solução básica, desenvolvida a partir de um modelo físico matemático mas adequada à situação real introduzindo-se parâmetros obtidos de resultados experimentais. Estes métodos têm limitações mas são mais versáteis que os experimentais e mais simples que os numéricos.

A maioria destes métodos se baseia no modelo clássico de Plank com modificações que consideram: a inclusão do tempo de resfriamento e têmpera; fatores de forma para outras geometrias além de placa plana infinita, modificações do fator de calor latente de Plank e outras correções com o intuito de eliminar parte de suas limitações práticas (RAMASWAMY & TUNG, 1984).

Muitos estudos foram realizados sobre o fenômeno de mudança de fase em outras áreas da engenharia mas a maioria deles não são aplicáveis diretamente ao congelamento de alimentos (PHAM, 1986b). Em alimentos este fenômeno difere dos outros num aspecto

importante: a mudança de fase é gradual e não brusca e as propriedades térmicas variam continuamente numa larga faixa de temperaturas.

Qualquer método de predição, excluindo os numéricos, deve utilizar algum valor médio das propriedades representativas e não se pode esperar soluções precisas. Desvios em torno de 10% são uma expectativa de acerto (CLELAND & EARLE, 1982). Vários métodos aproximados têm sido propostos em anos recentes (CLELAND & EARLE, 1977a, 1979a e 1984a e b; MASCHERONI & CALVELO, 1982; HUNG & TOMPSON, 1983; e, PHAM, 1984, 1985a).

Segundo PHAM (1986b), os métodos, podem ser classificados em dois grupos:

- métodos baseados em soluções analíticas, como os de Plank, 1941 (CLELAND & EARLE 1976); MASCHERONI & CALVELO (1982) ou PHAM (1984, 1985a);
- métodos baseados em regressões ou de resultados computacionais ou de dados experimentais, como os de CLELAND & EARLE (1977a, 1979a e b); HUNG & TOMPSON (1983); HAYAKAWA et al(1983) e SUCCAR & HAYAKAWA (1984).

Dentre estes métodos, o mais simples e que induz a erros absolutos menores, segundo RAMASWAMY & TUNG (1984) é o método proposto por MASCHERONI & CALVELO (1982). O método de CLELAND & EARLE (1984a) e recentemente o de PHAM (1986a) tem sido usados como comparação e como referência em vários artigos de revistas internacionais.

A seguir é apresentado um resumo de cada método, especificando o modelo básico, as hipóteses simplificadoras e os

parâmetros utilizados para o presente trabalho, com o intuito de explicitar as principais diferenças. Maior detalhamento foi feito na descrição do método de Diferenças Finitas, nas condições de contorno e nos critérios de estabilidade utilizados, e que por isto mereceram um capítulo à parte.

Dentre os métodos citados acima, serão comentados aqueles utilizados neste trabalho para comparação com os dados experimentais.

Método de Calvelo:

O método de Calvelo (1982) utiliza um modelo que combina a equação original de Plank com soluções de transmissão de calor sem mudança de fase, por adição de tempos devidos à transmissão de calor latente e sensível respectivamente. O modelo foi desenvolvido para geometria de placa plana com simetria no plano central e estendido a outras situações.

Neste método, o período de resfriamento é definido como o tempo decorrido entre o início do resfriamento, com o sistema todo a temperatura inicial constante, até que o ponto de congelamento (T_{ic}) seja alcançado numa posição intermediária entre a superfície e o centro da placa. Esta coordenada foi escolhida de maneira a aproximadamente compensar o excesso de calor removido das camadas externas, com o que ainda deve ser removido das porções interiores.

O período de mudança de fase envolve uma condição inicial dada pelo sistema à temperatura igual a temperatura inicial de congelamento e uma condição final com o sistema congelado à temperatura (T_{ic}) no centro do produto.

Para o período de têmpera,   suposto que o sistema inicia congelado   (T_{ic}) e   resfriado até o centro atingir a temperatura de -18°C . Os tempos de resfriamento e têmpera são retirados da soluço graficada da equa o de condu o de calor sem mudança de fase para placa infinita, respectivamente referentes ao ponto médio e ponto central (CARSLAW & JAEGER, 1959), e os períodos de mudança de fase são calculados pela equa o original de Plank.

Método de Cleland e Earle:

O método de CLELAND & EARLE (1984a)   um método empírico baseado em um ajuste de curvas   dados experimentais. Trata-se de uma modifica o do método de CLELAND & EARLE (1982) onde as constantes geométricas da equa o original de Plank (1941) foram modificadas empiricamente, de maneira a ajustar melhor os dados preditos pela mesma aos dados experimentais. Também utiliza o conceito de "número de dimensões equivalentes de transmissão de calor" (EHTD), que para geometrias simples   feito igual ao sugerido pelos fatores de forma de Plank, e para outras geometrias novamente   feito um ajuste   curvas experimentais.

Contudo esta fórmula de predi o era baseada em um ajuste de curvas   dados coletados em experimentos que terminavam a uma temperatura final de -10°C , e tinha mau desempenho quando aplicada a situa es com temperaturas finais diferentes desta. Isto porque não havia nenhum termo que levasse em considera o a temperatura final, como acontecia nas formula es de PHAM (1985a, 1986) e De MICHELIS & CALVELO (1983), que não eram tão limitadas neste sentido.

Com base em resultados obtidos a partir de predições usando diferenças finitas, CLELAND & EARLE (1984a) propõem um termo multiplicativo à sua equação anterior que incorpora o termo T_{final} , a temperatura final no centro do produto, com a ressalva de que a temperatura de referência permanece sendo -10°C e que a temperatura do meio de resfriamento deve ser menor que esta temperatura de referência. Outra condição é que a temperatura final do produto deve ser inferior à faixa de temperaturas onde a maior parte do calor latente é cedido.

Método de Pham:

Este método tem como base a equação de Plank (1941). Ela supõe a liberação do calor latente à uma temperatura definida e despreza os efeitos de calor sensível. Como isto não acontece na prática, duas considerações são feitas: primeiro pela definição de um " ponto médio de congelamento " um pouco abaixo do ponto de congelamento do material, já que o congelamento acontece numa faixa de temperaturas; e segundo, são calculadas separadamente as componentes do tempo devido ao pré-resfriamento, congelamento e subresfriamento (PHAM, 1984).

Foram também introduzidas três aproximações de maneira a resultar uma única expressão simples e que pode ser empregada para diversas configurações geométricas. Na primeira, as resistências à transmissão de calor nos períodos de pré-resfriamento, de congelamento e de subresfriamento são igualados. Na segunda, a força motriz efetiva de temperatura, que seria a média logarítmica entre as diferenças de temperatura no início e no final do congelamento, é aproximada pela média

aritmética já que o período de pré-resfriamento é curto. Na terceira, assume-se que o calor latente de congelamento e sensível de subresfriamento é liberado a uma "temperatura média de congelamento" (T_{fm}), pois o tempo e o calor de subresfriamento são geralmente baixos.

O conceito de T_{fm} é fundamental neste método e é obtido de um ajuste de curvas existentes na literatura, de dados de congelamento e que fornece a seguinte equação:

$$T_{fm} = 1,8 + 0,263 T_{final} + 0,105 T_{oo}$$

onde : T_{final} = temp. final no centro, °C

T_{oo} = temp. do meio, °C

A combinação destas aproximações resulta numa única equação, que pode ser aplicada para diversas geometrias pela modificação do número de Biot respectivo.

2.1.3.4 - Métodos Numéricos

Os métodos discutidos até aqui supõem propriedades térmicas constantes para o produto a ser congelado. Mas, em alimentos, estas propriedades mudam durante o processo, e portanto, equações diferenciais parciais, mais gerais, devem ser aplicadas para levar em conta estas variações. Para resolver este tipo de equação dois tipos de métodos numéricos são comumente usados: os de elementos finitos e os de diferenças finitas.

A técnica de elementos finitos foi criada para solução de problemas de condução de calor. Tem vantagens sobre o de diferenças finitas porque pode ser melhor adequado a problemas

onde o objeto é de geometria irregular, de composição heterogênea e quando ocorrem condições de contorno complexas, ou, onde problemas de transferência de calor estão acoplados à análise de "tensão" ou de transferência de massa. Este ganho em versatilidade é conseguido às expensas de custos computacionais maiores, que requerem maior memória no computador e critérios de estabilidade mais rigorosos e maior tempo de processamento. Avanços na tecnologia computacional diminuíram estas desvantagens, mas as técnicas de diferenças finitas continuam sendo mais fáceis de serem usadas para geometrias regulares e condições de contorno simples (CLELAND & EARLE, 1984b, 1979b). Recentemente, o método de elementos finitos foi utilizado para simular o congelamento bidimensional de alimentos sob diferenças de temperatura constante, fluxo de calor constante e condições de contorno convectivas (CLELAND et alii, 1984)

Quando se usa uma das técnicas de diferenças finitas para resolver uma equação diferencial parcial com suas respectivas condições de contorno, um reticulado de pontos nodais é inicialmente estabelecido por toda a região de interesse ocupada pelas variáveis independentes. Para se conseguir uma aproximação da solução da equação, pode-se optar por um método explícito ou implícito.

O método explícito é utilizado quando se conhece todas as aproximações da solução exata em algum nível de tempo e pode-se calcular diretamente, ou explicitamente, a solução no nível do tempo seguinte. Conhecidas as condições de contorno e inicial, os valores da solução podem ser obtidos em todos os pontos nodais

aplicando-se repetidas vezes as equações de diferença. Contudo, deve-se calcular todos os valores em um nível de tempo antes de avançar ao próximo nível.

O método implícito consiste num procedimento de cálculo mais complicado, onde a solução é representada por uma forma de diferenças finitas avaliada no ponto. Entretanto, esta avaliação é feita num nível de tempo posterior, ao invés de se fazer no tempo atual, como no método explícito. Em qualquer nível de tempo, a equação de diferenças será escrita uma vez para cada ponto intermediário entre as condições de contorno, resultando num sistema de M equações simultâneas, onde há um número M de soluções desconhecidas. O sistema de equações simultâneas forma uma matriz tridiagonal que pode ser resolvida por algum método de eliminação como o de Gauss. Este método é convergente e a solução independe de critérios de estabilidade.

Genericamente, podemos dizer que problemas de condução de calor com mudança de fase envolvem duas equações que governam a condução de calor, uma para cada fase, uma equação para a posição dinâmica da mudança de fase, condições iniciais e outras condições de contorno. Este sistema de equações, contudo, só foi resolvido para alguns casos ideais.

Duas maneiras de se levar em conta a mudança de fase em diferenças finitas foram propostas. Na primeira, supõe-se que o calor latente seja liberado à uma temperatura fixa (CHARM et al, 1972). Isto determina uma frente de mudança de fase que avança com o tempo (problema de Stephan), o que evidentemente não acontece em alimentos. A segunda, leva em consideração o fato de

que o congelamento de alimentos ocorre numa faixa de temperaturas e que pode ser representada por um calor específico aparente finito (CLELAND & EARLE, 1977b). Esta segunda é a mais realista e portanto mais utilizada.

O problema de condução de calor com mudança de fase, portanto se restringe a resolver a equação diferencial que governa a transmissão de calor, e que pode ser deduzida a partir de um balanço de energia sobre uma pequena seção de uma placa plana conforme Figura 2.1:

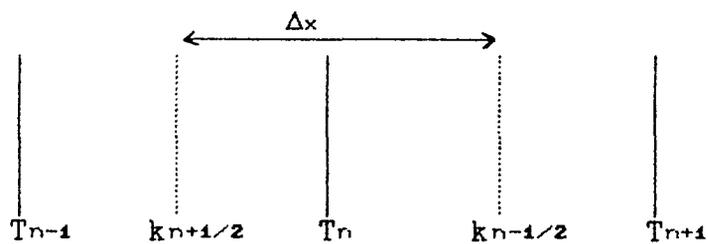


Figura 2.1: Elemento infinitesimal de espessura Δx numa placa plana de seção transversal A .

$$\left[M C \frac{\delta T}{\delta t} \right]_n = \left[k A \frac{\delta T}{\delta x} \right]_{n+1/2} - \left[k A \frac{\delta T}{\delta x} \right]_{n-1/2} \quad (2.1)$$

Esta equação supõe que o material dentro do n -ésimo elemento tem massa M , volume $A \cdot \Delta x$, calor específico C e pode ser representado por uma única temperatura (T_n). O calor específico para esta região é avaliado à T_n e o fluxo de calor por condução é avaliado na posição $(n + 1/2)$ e $(n - 1/2)$.

A equação geral da condução de calor é derivada da equação anterior fazendo $M = A \cdot \Delta x \cdot \rho$ e rearranjando,

de tempo muito pequenos.

A formulação com base na entalpia da condução de calor com mudança de fase, utiliza duas variáveis dependentes enquanto na formulação convencional apenas uma era utilizada. A entalpia é tratada como variável dependente primária e a temperatura como a variável dependente secundária. É necessário que exista uma relação biunívoca entre temperatura e entalpia para que esta formulação possa ser implementada, e, como nestes casos a entalpia sempre é uma função monotonicamente crescente da temperatura, esta correlação é sempre possível.

O enunciado matemático da formulação na entalpia consiste numa equação geral que governa o processo, no caso uma equação diferencial parcial parabólica:

$$\frac{\delta H}{\delta t} = \text{div} [k (H) \cdot \text{grad } T(H)] \quad (2.5)$$

onde a temperatura e a condutividade térmica são expressas como funções da entalpia, quando na realidade a entalpia e condutividade térmica são funções da temperatura, para que assim se possa usar a entalpia como variável dependente primária.

Ao contrário do calor específico aparente, a curva de entalpia em função da temperatura exhibe apenas uma leve descontinuidade no ponto inicial de congelamento. Contudo, um esquema explícito é geralmente empregado por ser mais estável, quando estas descontinuidades se fazem presentes. Portanto, a formulação que usa a entalpia minimiza fenômenos como "saltar picos" e "oscilações estáveis" que são comuns nas formulações com

de calor constante, não é de importância prática. A condição do primeiro tipo pode ser tratada como um caso especial da condição de terceiro tipo, quando o coeficiente convectivo de transmissão de calor é infinito, ou da condição do quarto tipo quando $f(t)$ é igual à temperatura ambiente. A C.C. de terceiro tipo pode ser usada levando em conta a convecção, bem como em situações nas quais existe uma resistência à transferência de calor entre a superfície do corpo e o meio externo. O coeficiente de transferência de calor superficial h , neste caso é uma medida da resistência à transferência de calor da superfície do corpo ao meio externo. Por exemplo, num congelador de placas, T_{∞} é a temperatura do refrigerante no interior das placas e o coeficiente h incorpora a resistência ao fluxo de calor da própria placa, de alguma embalagem, e a resistência devido ao contato imperfeito entre as placas e o produto. Em situações de projeto é raro se conhecer o perfil de temperatura na superfície. Entretanto, a temperatura ambiente é conhecida e existem maneiras de se chegar ao coeficiente h , que leva em conta a série de resistências à transferência do calor que deixa a superfície e entra no meio refrigerante.

A C.C. de quarto tipo ($T_s=f(t)$), isto é, temperatura superficial como uma função arbitrária do tempo, nem sempre é aplicável uma vez que $f(t)$ somente pode ser encontrado experimentalmente; além do mais, pode ser representada adequadamente pela condição de terceiro tipo contanto que o valor de h não mude acentuadamente. Os cálculos de diferenças finitas em sistemas de congelamento aplicando C.C. de terceiro tipo,

apesar de menos precisos, são bem mais próximos à prática do que os cálculos onde o quarto tipo de C.C. é aplicada(CLELAND & EARLE, 1977b).

Critério de Estabilidade:

Os critérios para que o método explícito seja estável são bastante rigorosos. Isto implica, como já foi mencionado, no uso de pequenos intervalos de tempo com conseqüente aumento do tempo computacional (PHAM, 1985b).

O critério de estabilidade para o método com base na entalpia é o mesmo que para o método baseado no calor específico aparente. Entretanto, estes critérios devem ser satisfeitos em todos os pontos nodais em qualquer tempo para assegurar estabilidade.

A presença de dois fatores de área e duas condutividades térmicas na equação de diferenças finitas , complica a expressão do critério de estabilidade dos pontos nodais interiores (MANNAPPERUMA & SINGH, 1988).

Após manipulação da equação de diferença, o parâmetro de estabilidade tanto para os pontos intermediários quanto os da superfície e do centro, podem ser expressos como a razão de dois fatores, um dos quais depende unicamente da geometria (fator geométrico) enquanto o outro é uma propriedade do alimento (difusividade térmica aparente).

Pode ser visto facilmente que o fator geométrico tem um valor mínimo na superfície ou no centro.

A difusividade térmica aparente tem seu valor máximo na

menor ou maior temperatura que ocorre no ponto da superfície ou no ponto do centro respectivamente para processos de congelamento e descongelamento.

Por isto, geralmente é adequado satisfazer o critério de estabilidade no ponto do centro para assegurar estabilidade em todos os pontos.

Este critério aplicado ao esquema explícito baseado na entalpia, conduz a um limite superior para o incremento de tempo Δt . Este limite para a condição de contorno do tipo convectivo é obtido examinando-se o critério de estabilidade nestes pontos. Primeiramente o critério para o ponto do centro é expresso,

$$\frac{1}{\Delta t_0} = \frac{p^1}{\Delta x^2 \cdot c_0 \cdot v_0} \quad (2.6)$$

e critérios para os outros pontos nodais são então incorporados de maneira a desenvolver expressões completas para o critério de estabilidade que incorpora a condição de contorno do tipo convectivo como:

$$\frac{1}{\Delta t} = \text{MAX} \left[\frac{1}{\Delta t_0} ; \frac{p_n + h \cdot \Delta x \cdot a_n}{\Delta x^2 \cdot c_n \cdot v_n} \right] \quad (2.7)$$

(MANNAPPERUMA & SINGH, 1989)

2.1.3.5 - Imprecisão

Sempre que um método de predição de tempo de congelamento é utilizado, alguma imprecisão é inevitável. Ela pode ocorrer devido a três fatores:

- incerteza quanto aos dados termofísicos do material a ser congelado ;
- conhecimento impreciso sobre as condições de congelamento, particularmente do coeficiente convectivo de transferência calor (h);
- erros nas suposições ou aproximações feitas nas derivações dos métodos de predição.

Comumente, assume-se que a melhor fórmula de predição de tempo de congelamento é aquela na qual os erros devido ao terceiro fator são os menores. Uma completa separação dos efeitos de imprecisão de métodos de predição e incerteza quanto aos dados termofísicos não é geralmente possível (CLELAND & EARLE, 1984b).

2.2 - CONSTANTES TERMOFISICAS

As propriedades térmicas de alimentos congelados têm influência direta no projeto de sistemas de congelamento estabelecendo a magnitude de refrigeração necessária, e, na determinação de tempos de congelamento. Estas mesmas propriedades determinam também a maneira como o produto se comportará frente às condições de estocagem (HELDMAN, 1983).

As propriedades de maior interesse em alimentos congelados estão relacionados entre si e têm haver com a qualidade de água e com o estado em que esta se encontra no alimento. A densidade, a condutividade térmica, o calor específico, a difusividade térmica e a entalpia mudam drasticamente à temperaturas perto e abaixo do ponto inicial de congelamento do produto (Figura 2.2).

Esta influência da temperatura nas magnitudes das propriedades físicas, é devido à correspondente influência que a mudança de fase da água tem sobre as propriedades individuais. Como a mudança de fase da água influi diversamente sobre cada propriedade, cada uma deve ser avaliada separadamente.

Dado algum foi encontrado na literatura sobre constantes térmicas de cação, e muito menos sobre carne de cação congelada, por isto os valores aqui citados referem-se a métodos de medição e propriedades de peixes teleósteos, mais especificamente do bacalhau (cod fish) por ser este um peixe magro, ter um teor de água semelhante ao do cação (CONTRERAS, 1984) e por ser uma espécie bastante pesquisada.

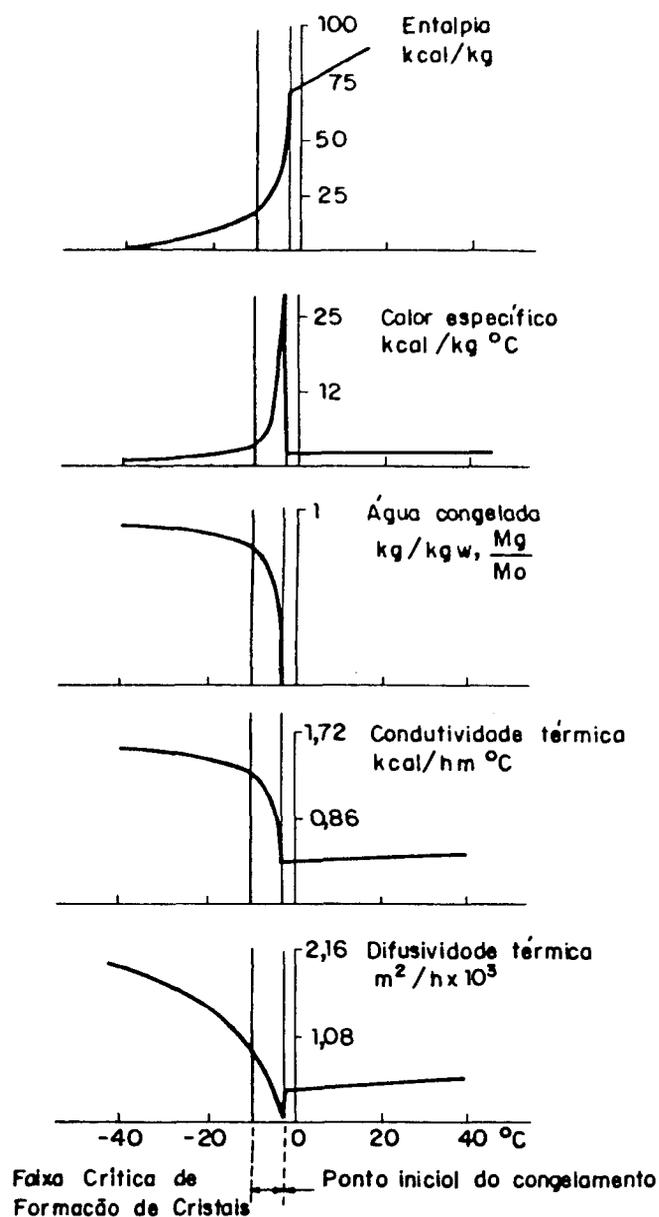


Figura 2.2: Propriedades termofísicas na região de mudança de fase (JOWITT, et alii, 1983).

2.2.1 - Condutividade Térmica (k)

Inúmeros métodos para a determinação da condutividade térmica em alimentos têm sido propostos, podendo-se classificá-los, de forma geral em processos em regime estacionário e em regime transiente.

Os processos em estado estacionário, apesar de terem um desenvolvimento teórico mais simples, requerem, freqüentemente, longo tempo para alcançar o regime permanente (CANEDO et al, 1975). Contudo, existe numerosa bibliografia sobre a condutividade térmica k de alimentos frescos ou congelados, avaliada por métodos estacionários, tanto com direção de fluxo de calor paralelo, quanto perpendicular às fibras musculares (LENTZ, 1961).

Comparados aos métodos de regime estacionário, os métodos em regime transiente são mais práticos e, provavelmente mais exatos (CANEDO et al, 1975), ao menos, no que se refere a alimentos frescos. Isto é devido ao tempo de medida ser suficientemente pequeno para evitar deterioração destes alimentos. No caso de alimentos congelados, para os quais usualmente existe uma ampla faixa de temperaturas de fusão, os métodos estacionários podem ser inadequados, pois o calor específico aparente da amostra neste caso incluiria a mudança de fase e a suposição de que esta propriedade é constante é incorreta (CANEDO et al, 1975).

Dentre os métodos em regime transiente, o da sonda aparece como um dos mais práticos. A teoria do método da sonda é basicamente a mesma que a teoria do método do fio quente, que se baseia na relação entre a condutividade térmica e o aumento de temperatura causado por uma fonte linear de calor num meio homogêneo (CASTILLO, 1987).

SWEAT et al (1973) usaram este método para avaliar a condutividade térmica da carne de frango a temperaturas de até -75°C , obtendo resultados bastante coerentes comparados com os

dados de LENTZ (1961) para carne de peru. Sweat & Haugh (RAMASWAMY & TUNG, 1981) afirmam que a precisão do método da sonda é de cerca de 5% para temperaturas acima do ponto de congelamento, e de aproximadamente 10% para temperaturas abaixo do mesmo. DAVIDOVICH et al (1978), por sua vez encontraram erros entre +8,9% e +10,5% para testes com gelo a -25°C , quando compararam seus resultados em regime transitório com os testes em regime estacionário à temperatura de -20°C de outros autores, e de +7,4% quando compararam com os resultados de testes em regime transiente à temperatura de -19°C . Pesquisando o k em carne de merlusa à temperatura de -10°C com o método da sonda, estes mesmos pesquisadores obtiveram erros entre +24% (quando comparado com salmão a -10°C em regime estacionário) e +5,7% (quando comparado com bacalhau a -10°C em regime estacionário), todos com fluxo de calor perpendicular às fibras musculares.

Estes valores superestimados, apesar de aceitáveis do ponto de vista de sua aplicação prática, não são aceitáveis em pesquisa. Os autores explicam que isto provavelmente se deva a vários fatores, como:

- a existência de água não congelada à essas temperaturas invalidando o conceito de um sólido empregado na dedução matemática;
- Variações no valor das propriedades do meio, como condutividade térmica e densidade, que se supõe constantes, na dedução das expressões de cálculo;
- a influência dos diversos tipos de tecidos que se apresentam nos músculos;

- o tipo de sonda utilizada, entre outros.

Utilizando o método do fio quente, KUMEHAR et al (1981) relatam dados de k de doze tipos de peixe dos quais dois têm composição química semelhante ao caçã utilizado neste trabalho. Esses valores foram incorporados à Tabela 2.2, para efeitos de comparação.

A condutividade térmica depende da composição química, da estrutura, do peso específico e temperatura do produto e o seu valor é afetado pela duração do processo de refrigeração. A condutividade térmica do pescado cru é mais alta no sentido das fibras do que normais a elas e, portanto, um colapso da estrutura celular pode alterar esta diferença, o que faz o k tender a um valor médio (SUZUKI, 1981). LENTZ (1961) reporta que o k pode ser de 15 a 30% maior ao longo das fibras do que através delas.

Os modelos matemáticos para predição desta propriedade para carnes de pescado têm sido propostos por vários autores como consta em revisão feita por JOWIT et al (1983).

Uma fórmula para predição de condutividade térmica efetiva em carnes é proposta por KONG et al (1982), usando o modelo de k em série para cada componente (água, proteínas e lipídios). Os autores apresentam resultados para bacalhau que diferem em 5,1% (a 0°C) e até em -11% (a -23°C) aos dados experimentais de LENTZ(1961). Também citam que seus resultados não se desviam muito dos obtidos por SWEAT et al (1973) que utiliza fórmulas empíricas para correlacionar dados de condutividade térmica efetiva com conteúdo de água.

HELDMAN e GORBY (1975) propuseram uma correlação para

predição de k em alimentos congelados. Eles admitem entretanto que para bacalhau congelado os dados não são muito precisos, quando comparados aos de LENTZ (1961). Por outro lado, a equação de SCHWARTZBERG (1977) se ajusta muito bem aos dados experimentais de LENTZ (1961) para bacalhau. Ele explica que a condutividade térmica é função da estrutura e orientação, além da temperatura e portanto é preferível sua predição durante o congelamento a partir dos valores medidos de "ko", a condutividade térmica do produto completamente descongelado, e "kf", a condutividade térmica extrapolada para o estado totalmente congelado. É assumido que k pode ser determinado por interpolação entre estes valores, com base na fração do conteúdo de água congelável que está efetivamente congelada à dada temperatura.

A equação de SCHWARTZBERG (1977), desprezando-se o efeito da temperatura sobre (kf) resulta:

$$k = k_f + (k_o - k_f) \left[\frac{M_a - b.M_s}{M_{a0} - b.M_s} \right] = k_f + (k_o - k_f) \left[\frac{T_o - T_{ic}}{T_o - T} \right] \quad (2.10)$$

onde : k = condutividade térmica
 kf = cond. térm. do produto totalmente congelado.
 ko = cond. térm. do produto totalmente descongelado.
 Ma = fração massa de água.
 b = coeficiente de água ligada.
 Ms = fração massa de sólidos.
 Ma0 = fração massa inicial de água.
 To = temperatura de congelamento da água pura.
 Tic = temperatura de início de congelamento.
 T = temperatura.

REINICK & SCHWARTZBERG (1986) também concluem que esta curva se ajusta bem aos dados de k logo após o congelamento, quando a

variação com a temperatura é bastante acentuada mas que para baixas temperaturas o ajuste não é tão bom. Contudo, a faixa de temperatura logo abaixo do congelamento é a região mais crítica, notadamente em se usando métodos numéricos.

Tabela 2.2: Valores de k [kcal/hm⁰C] de pescado cru.

tipo de pescado	k [kcal/hm ⁰ C]		Referência
peixe (média de bacalhau, carpa e outros)	(0) 0.3708	(-10) 1.0476 (-20) 1.1772	CHARM, 1971
bacalhau e haddock	(0) 0.468	(-10) 1.4256 (-20) 1.5840	CHARM, 1971
bacalhau (filés)		(-19) 1.008	CHARM, 1971
baleia (0.5% lipídios)		(-12) 1.1016	CHARM, 1971
peixe fresco	(32) 0.3711		HELDMAN &
peixe músculo	(0-25) 0.4798		GORBY, 1975
bacalhau (83% de umid., 0.1% lip.)	(3) 0.468	(-7) 1.152 (-18) 1.296 (-22) 1.332	FENNEMA et al, 1973
bacalhau		(-9) 1.386 (-18) 1.491 (-30) 1.6396	MASCHERONI et al, 1986
red bhitki	(0) 0.356	(-20) 1.1707	KUMBHAR et al, 1971
surama	(0) 0.3577	(-20) 1.1439	idem
pescado		(-1) 0.522 (-2) 0.638 (-30) 1.5 (-4.5) 0.94	ZAITZEV, 1965
bacalhau fresco (T _{ic} ≈ -2.2 °C)	(0) 0.4804 (-5) 1.1448	(-10) 1.2905 (-20) 1.3069	LENZ, 1961
peixe		(-17.8) 1.0789	CHARM, 1963

Obs. Os números entre parênteses correspondem à temperatura de medição da condutividade térmica.

2.2.2 - Entalpia (H)

A entalpia, ou conteúdo de calor de alimentos congelados incluindo carne de pescado, tem sido medida por diferentes pesquisadores usando métodos calorimétricos.

A entalpia de produtos congelados é uma combinação de calor sensível e latente, sendo o primeiro relacionado com mudanças de temperatura e o segundo diretamente relacionado à magnitude da fração de água no produto (HELDMAN, 1982). Como cada contribuição à entalpia total é função da temperatura, uma avaliação do valor da entalpia à uma dada temperatura deve envolver a integração entre uma temperatura de referência (T_r) e a temperatura do produto (T). Esta temperatura de referência geralmente tem sido -40°C , na qual a entalpia é tomada como sendo zero, abaixo desse nível de temperatura a porcentagem de água que ainda não congelou tende a permanecer constante (HELDMAN, 1975).

Os trabalhos mais completos sobre o assunto foram elaborados por RIEDEL (1956), que expressa geralmente os resultados na forma de gráficos de temperatura "versus" entalpia onde também aparecem linhas de porcentagem de água não congelada. No bacalhau esse valor é da ordem de 10 - 12% do conteúdo total de água e é normalmente referida como sendo "água ligada em alimentos" (HELDMAN, 1983).

A equação proposta por SCHARTZBERG (1977) é obtida por integração de um calor específico aparente e das relações para abaixamento do ponto de congelamento. O autor relata que para regime transiente, geralmente é mais conveniente usar a

temperatura de referência como sendo a temperatura de congelamento como escrita abaixo:

$$H = (T - T_{ic}) \left[C_f + \frac{(M_{ao} - b.M_s) . \Delta H_o}{(T_o - T)} \right] \quad (2.11)$$

onde: T = temperatura.
T_{ic} = temperatura de início de congelamento.
C_f = calor específico .
M_{ao} = fração massa inicial de água.
b = coeficiente de água ligada.
M_s = fração massa de sólidos.
T_o = temperatura de congelamento da água pura
T = temperatura.
ΔH_o = calor latente de solidificação da água.

Existem modelos de predição da entalpia de produtos congelados propostos especificamente para pescados, como o modelo de LEVY (1979) e CHEN (1985a e b). Este último desenvolveu, a partir da equação básica de abaixamento do ponto de congelamento, uma equação para entalpia e comparou seus resultados com os de SCHWARTZBERG (1977) para bacalhau. Seus resultados são um pouco subestimados enquanto os de SCHWARTZBERG (1977) são superestimados se comparados com dados de entalpia de RIEDEL (1956). Alguns dados de entalpia para pescados são reportados por DICKERSON (1968) e CHEN (1985a e b).

2.2.3 - Calor Específico (Cp)

A mudança de fase da água em alimentos ocorre ao longo de uma faixa de temperaturas e portanto a remoção de calor latente deve ser feita nesta mesma faixa. Conseqüentemente o calor

específico de um produto congelado incluirá a contribuição de calor latente na entalpia, resultando num calor específico aparente, variável com a temperatura (HELDMAN, 1982).

Experimentalmente, o calor específico tem sido medido usando métodos calorimétricos (MOLINE et al, 1961), ou, utilizando-se a análise térmica diferencial (DTA) DUCKWORTH (1971). A maioria dos valores de C_p aparente tem sido calculados a partir de determinações experimentais da variação de entalpia. DICKERSON (1968) propõe a seguinte relação para determinação de C_p , para temperaturas acima do congelamento, em alimentos com umidade superior a 26% em peso:

$$C_p = 0,40 + 0,006 (\% H_2O \text{ em peso }) \quad (2.12)$$

CHARM (1971), detalha a contribuição de componentes dos alimentos em uma fórmula tipo somatória, para os quais SCHWARTZBERG (1977) sugere os seguintes valores:

proteína	= 0,36	kcal/kg °C
carboidratos	= 0,34	"
cinzas	= 0,16	"
gelo	= 0,49	"
gorduras	= 0,42	"

CHEN (1985a) propõe fórmulas para C_p aparente que são válidas para alimentos com umidade acima de 40% em peso e diferem pouco da fórmula derivada por BARTLETT (1944) e por SCHWARTZBERG (1976).

O comportamento da curva de C_p aparente é linear acima do congelamento e abaixo de -20°C (HELDMAN, 1983). Entre estes extremos, a curva se aproxima de uma descontinuidade perto do

ponto de congelamento, o que resulta num sério problema quando são utilizados métodos numéricos para predizer tempos de congelamento. A equação desenvolvida por SCHWARTZBERG (1977) resulta :

$$C = C_f + \frac{(M_{ao} - b.M_s) (T_o - T_{ic}) \Delta H_o}{(T_o - T)^2} \quad (2.13)$$

onde: C_f = calor específico do produto congelado
 $= M_s.C_s + (M_{ao} - b.M_s).C_{pg} + bM_s.C_a$
 C_{pg} = Calor específico do gelo
 C_a = Calor específico da água
 C_s = Calor específico dos sólidos
 T_{ic} = Temperatura de início de congelamento

2.2.4 - Densidade (ρ)

A densidade é usualmente medida pesando-se um volume conhecido de produto, mas é reconhecidamente difícil fazê-lo com alimentos congelados, pelo que quase não existem dados na literatura.

Como a densidade da água diminui significativamente na mudança de fase líquido-sólido a influência na densidade do produto será mais ou menos apreciável dependendo da característica do congelamento e principalmente do conteúdo de água do produto.

LARKIN et al (1984) apresenta uma revisão de modelos para predição de propriedades termofísicas sendo a predição de densidade total de alimentos congelados (ρ), feita igual a somatória de seus respectivos componentes. HELDMAN (1982), por sua vez, relata que a densidade do produto decresce a medida que

a temperatura diminui, sendo que a mudança mais significativa acontece logo após o ponto de congelamento.

O valor de 991 kg/cm^3 para músculo de pescado, contudo sem referendar o teor de umidade, foi proposto por DICKERSON (1968). Fórmulas de predição tem sido propostas para a avaliação de ρ como:

$$\rho = 890 + 110 \cdot M_a \quad (2.14)$$

onde M_a , a fração mássica de água, é substituída pelo valor da umidade do caçãõ de 85%, resulta numa densidade de 983 kg/cm^3 (Milles et al, apud REID, 1983).

2.2.5 - Temperatura Inicial de Congelamento (T_{ic})

O ponto de congelamento, temperatura na qual começa o congelamento, também chamada de temperatura de início de congelamento, é tomado como base em muitos métodos de cálculo de propriedades termofísicas de alimentos, particularmente nas equações de Schwartzberg. Conseqüentemente, ele irá influir no cálculo da predição de tempos de congelamento do caçãõ.

Quando substâncias diversas estão dissolvidas na água, numa mesma concentração, a redução da temperatura de congelamento é inversamente proporcional aos seus respectivos pesos moleculares (lei de Raoult). Quando uma solução contém vários solutos, cada um altera o ponto de congelamento da mesma como se estivesse sozinho, sendo a alteração total, a soma das alterações correspondentes a cada soluto (COSTA, 1982).

Os métodos mais usados para determinação da temperatura

inicial de congelamento (SILVA, 1985) são baseados em dados experimentais de tempo "versus" temperatura, entalpia "versus" temperatura ou de osmometria crioscópica para sistemas líquidos. Dentre, estes o mais comumente usado é o registro gráfico dos dados experimentais de tempo com temperatura durante o congelamento. A temperatura na qual acontece a nucleação, devido a problemas de superresfriamento, induz a erros de subestimação deste ponto, sendo tanto maior quanto maior o subresfriamento. Neste trabalho é descrito um procedimento que consiste em abaixar gradativamente, e a uma razão constante, a temperatura do meio e do produto, mantendo uma diferença constante entre eles de cerca de 3°C, de maneira a se conseguir condições de equilíbrio durante a remoção do calor latente de cristalização (HOARE, 1960). FENNEMA et al (1973) deduz uma equação que prediz o ponto de congelamento para soluções, que poderia ser usada para o cálculo da temperatura inicial de congelamento dos sucos do caçabo (KLEEBERG 1986).

HELDMAN (1974a), partindo da equação clássica do abaixamento do ponto de congelamento, inicialmente derivada por BARTLETT (1944), usa o ponto de congelamento para predizer a relação entre a fração de água não congelada e temperatura durante o congelamento de alimentos.

Rosenfeld, 1913 (apud KLEEBERG, 1986) relata que os peixes isotônicos, isto é, que tem uma concentração de sais em seu corpo semelhante à água do mar, tem o seu ponto de congelamento em torno de -1,8°C até -2,0°C, isto é, perto do da água do mar que é cerca de -2,6°C.

O valor preciso do ponto de congelamento, do ponto de vista tecnológico e de engenharia, se constitui num dado muito importante nas formulações de predição de tempos de congelamento.

2.2.6 - Água Ligada (b.Ms)

A água presente nos alimentos frescos, geralmente em quantidades altas, confere aos mesmos certas características quanto às suas propriedades quando muda de estado físico. A água pura dos fluidos do músculo começa a congelar no ponto de congelamento, e a fração mássica dos solutos aumenta na fração não congelada do produto concentrando-a, e conseqüentemente, diminuindo a temperatura de congelamento (STAPH & WOOLRICH, 1951). Este processo continua até a temperatura final do produto ser atingida. Contudo, sempre resta uma certa quantidade de água que não congela nos alimentos, mesmo a temperaturas tão baixas quanto -80°C . Esta, ligada de diversas formas e de diversas maneiras em diferentes alimentos pode alcançar valores de 5% até 10% do conteúdo de água original (FENNEMA et al, 1973), sendo que RIEDEL (1956) em diversos trabalhos obteve dados a -30°C para bacalhau, de 0,39 g $\text{H}_2\text{O/g}$ amostra seca.

Relacionando a fração de água não congelada e a temperatura durante o congelamento de bacalhau, mesmo usando o abaixamento do ponto de congelamento como parâmetro de ajuste aos dados experimentais para bacalhau, HELDMAN (1974a) verificou que o tipo desta relação deve ser atribuída a água ligada, ou a água não congelável neste produto. SCHWARTZBERG (1976) usando este fato,

isto é, a existência de uma certa quantidade de água "imobilizada" modificou a lei de Raoult e reporta melhores resultados que os preditos pelos métodos de HELDMAN (1974a). A maioria dos pesquisadores nesta área tem empregado métodos calorimétricos, ressonância nuclear magnética, calorimetria diferencial de rastreamento e a análise térmica diferencial (DTA) para a obtenção da "água ligada", (DUCKWORTH, 1971).

Muitas definições de água ligada são baseadas no método de medição empregado (FENNEMA et al, 1973), e não é de se surpreender que diferentes métodos forneçam resultados substancialmente diferentes.

SCHWARTZBERG (1977) introduz um parâmetro "b" em suas equações como sendo a massa de água ligada por unidade de massa de solutos e sólidos (kg água ligada/ kg sólidos) que não congela mesmo à temperaturas extremas, e deduz uma relação para a fração peso de gelo formado:

$$M_g = (M_{ao} - b.M_e) \left[\frac{T_{ic} - T}{T_c - T} \right] \quad (2.15)$$

onde: M_g = fração massa de gelo formado;
 $b.M_e$ = água não congelável.

Tabela 2.3 : Comparação de dados para água ligada de Riedel, Schwartzberg, Bartlett e Chen à -40°C .

tipo	%sólidos	%água	coeficiente de água ligada (%) (-40°C)			
			Riedel	Schwartz.	Bartlett	Chen
bacalhau	18	82	8	5,5	1,8	7,5
	50	50	39	25,0	7,5	41,9

CHEN (1985a e b) propõe uma equação também dependente da temperatura de início de congelamento e compara seus resultados com os de SCHWARTZBERG (1977), BARTLETT (1944) e com os dados experimentais de RIEDEL (1956), conforme Tabela 2.3.

Outros valores de "b" apresentados na Tabela 2.4, do bacalhau, foram coletados por DUCKWORTH (1971);

Tabela 2.4: Valores de "b" de bacalhau.

coef. de água ligada(%)	temperatura	método
25,7 - 27,0	-7,8 °C	DTA
24,5 - 24,45	-78 °C	"
24,02 - 24,80	-180 °C	"
39	-70 °C	calorimetria
36,8	-20 °C	ressonância nuclear magn.

DICKERSON (1968) reporta dados para bacalhau com 80,3 % de umidade como tendo 10% de água não congelada a -40°C. Ainda para bacalhau, CHARM (1966), também apresenta os dados da Tabela 2.5:

Tabela 2.5: Valores do coeficiente de água ligada em função da temperatura.

temp. (°C)	coeficiente de água ligada (%)
20	14,8
10	14,2
0	14,0
-10	13,7
-20	12,5
-30	11,5
-40	11,0

2.3 - CARACTERIZAÇÃO DO CAÇÃO COMO MATERIA PRIMA PARA CONGELAMENTO

Caçãõ é a designaçãõ comum a todos os peixes elasmobrânquios, pleurotremados, com fendas branquiais laterais e corpo piciforme, sendo chamados tubarões particularmente as espécies de grande porte. Sãõ peixes de estrutura cartilaginosa, da subordem dos esqualos, comumente encontrados em abundância nos mares de todo o mundo (FERREIRA, 1986).

Os cientistas estimam em 250 a 300 o número de espécies de caçãõ, mas não se tem nenhuma estimativa do nível populacional nos diversos mares e oceanos, nem a captura máxima sustentável, mesmo porque existem poucas companhias de pesca que têm sua atividade dirigida única e especificamente à cações e tubarões. No Brasil, vivem aproximadamente vinte espécies diferentes de cações, distribuídos em 11 famílias (MADRID, 1982).

As espécies de caçãõ têm uma importância econômica relativa nos diversos países, notadamente em função de sua utilização parcial ou integral (couro, barbatanas, carne, fígado, dentes e restos). Nem todos os cações sãõ passíveis de serem utilizados integralmente e da mesma forma, devido às suas características próprias, existindo em cada região as espécies mais procuradas e portanto economicamente mais viáveis (KREUTZER & AHMED, 1978).

Por longo tempo, o caçãõ foi utilizado quase que exclusivamente como fonte de vitamina A, extraída do óleo do seu fígado. Ainda hoje no Japãõ, um país que tem organizações de pesca dirigidas unicamente ao caçãõ, a maior porçãõ do mesmo é descartado ao mar após a remoçãõ da parte mais valiosa, no caso

as barbatanas. O uso de carne de cação para consumo humano, já existente de maneira incipiente nas cercanias de diversas vilas de pescadores, só tomou novo impulso após a primeira Guerra Mundial quando se iniciou a exploração comercial desta rica fonte de proteínas. As questões que se colocavam na época ainda estão presentes e são: como utilizar o cação de maneira a beneficiar economicamente o pescador; até onde empreendimentos com carne de cação são economicamente viáveis e, como evitar a rejeição do consumidor às carnes frescas e congeladas de cação (KREUTZER & AHMED, 1978). Os diferentes países e regiões tem pesquisado estas questões, sendo que atualmente, no que se refere à preservação da carne de cação são conhecidos inúmeros processos. O mais largamente utilizado e portanto mais pesquisado é a salga e secagem, para torná-lo um produto parecido ao bacalhau (TORRANO & OKADA, 1977; OGAWA et al, 1973; CONTRERAS & LAPA, 1988). A defumação das barbatanas e da carne fornece produtos muito apreciados em certas regiões (RONSIVALLI, 1978; SHENOY & DEY, 1984). Outras técnicas como a preservação com molhos e fabricação de pastas e palitos secos salgados são também utilizados (RONSIVALLI, 1978), sendo o Japão um dos maiores consumidores. Um dos trabalhos mais completos neste sentido é o de GORDIEVSKAYA (1971) que cita pesquisas feitas na União Soviética de preservação da carne de cação associado às espécies mais utilizadas.

O uso do gelo e do congelamento abriu uma nova dimensão à utilização de carne de cação para o consumo humano possibilitando a expansão de seu uso para fora dos limites do país de origem.

Desta maneira o Uruguai exporta carne de cação congelada para a Europa e a Noruega exporta carne de cação embalada num gel de alginato, estocando-a à temperaturas de cerca de -15°C (RONSIVALLI, 1978).

2.3.1 - Composição Química

De maneira geral, a composição dos peixes é variável de uma espécie para outra e, também variável numa mesma espécie dependendo bastante do local de captura, maturidade sexual, época de captura e partes do corpo de onde é retirado (CONTRERAS & LAPA, 1988). Os principais constituintes e os limites de composição são:

Proteínas	: 15 - 24 %	
Lipídios	: 0,1 - 22 %	
Água	: 66 - 84 %	
Subst. Minerais:	0,8 - 2 %	(BORGSTRÖM, 1965; SUZUKI, 1981)

Na Tabela 2.6 podemos observar que a composição de cações analisados por TORRANO & MENEZES (1977) e GORDIEVSKAYA (1971) diferem pouco quanto ao teor de umidade, proteínas, lipídios e sais minerais, apesar de terem sido capturados em regiões diversas do planeta.

Os carboidratos representam apenas uma pequena porcentagem nos peixes como aliás na maior parte dos tecidos animais (cerca de 1% de glicogênio).

As características termofísicas da carne dos cações estão

associadas a sua composição bioquímica. Assim , o abaixamento do ponto de congelamento, que é uma propriedade coligativa e um parâmetro que de certa maneira controla a cinética de congelamento, depende do peso molecular e concentração dos solutos nos fluidos do músculo. Estes por sua vez, são responsáveis pelos mecanismos de osmorregulação. Portanto , para a compreensão do comportamento diferenciado do cação é preciso conhecer os detalhes de sua composição química, sobretudo nos aspectos mais distintivos e característicos como é o caso do sistema proteico do mesmo.

Tabela 2.6: Composição de cações analisados por TORRANO & MENEZES (1977) - (1,2,3,4) e por GORDIEVSKAYA (1971) - (5,6,7,8).

Espécie	Umidade	Proteínas	Lipídios	Subst.miner.
1-Machote	79,4	18,4	1,1	1,4
2-Azul	83,0	15,0	0,8	0,8
3-Anequim	80,2	17,6	0,6	1,1
4-Cambera	78,8	19,8	0,8	1,2
5-Heterodontus francisci	79,6	17,7	0,3	1,8
6-Carcharhinus brachyurus	75,8	18,9	0,1	0,6
7-Carcharodon carcharias	76,9	19,9	0,3	1,3
8-Galeocerdo cuvieri	79,4	16,3	0,1	0,6

2.3.1.1 - Proteínas

O nitrogênio total (NT) dos músculos de pescados pode ser proteico (NP) e não proteico (NNP). O NP do músculo é composto por proteínas intra e extracelulares. As intracelulares são

sub-divididas nas proteínas do mecanismo contrátil (miosina, actinina , troponina, tropomiosinas e actininas) e nas dissolvidas no sarcoplasma (miogeno, albuminas e globulinas). A substância extracelular mais importante é o colágeno, que é uma proteína estrutural que envolve os feixes de músculo e é solúvel em água quente. O NNP é constituído por uma variedade de compostos inorgânicos cuja importância pode ser resumida nos seguintes itens:

- atuam como reguladores da pressão osmótica dos organismos marinhos;
- participam em reações enzimáticas e nos mecanismos de desintoxicação dos peixes;
- têm um papel fundamental no sabor típico dos produtos marinhos;
- tem utilidade nos parâmetros de frescor;
- participam na formação dos aromas dos produtos cozidos.

(CONTRERAS, 1984)

De maneira geral, nos peixes teleósteos o NNP encontra-se na faixa de 250 - 550 mg de NNP/ 100g de músculo de peixe. Os elasmobrânquios, no entanto, apresentam teores mais elevados , 100-1500 mg de NNP/100g (CONTRERAS, 1984) podendo chegar a 3330 mg% (GORDIEVSKAYA, 1971).

Os compostos mais importantes do NNP podem ser assim agrupados:

- bases nitrogenadas voláteis (BNV);
- bases de amónio quaternário;
- derivados guanidínicos;

- derivados imidazólicos;
- uréia;
- aminoácidos livres e pequenos peptídeos. (CONTRERAS, 1984)

As bases nitrogenadas voláteis são compostos por amoníaco e aminas de baixo peso molecular: metil, dimetil e trimetilaminas. Nos peixes teleósteos recém capturados, o teor de BNV encontra-se entre 0 - 15 mg N volátil/ 100g de músculo, e teores acima de 30 mg/100g representam pescado deteriorado.(CONTRERAS, 1984)

Os elasmobrânquios (peixes com estrutura cartilaginosa) contudo, quando capturados, já contêm valores de NNP próximos de 30 mg% . Não existem normas definidas sobre limites de aceitabilidade, mas na prática, no Brasil, se considera um limite superior de 45 mg/100g de músculo (SIMIDU, 1965).

O componente principal da BNV é a amônia que aparece numa porcentagem até 90% do total, seguido da trimetilamina (1 a 10%). Amônia é o produto final do metabolismo das proteínas e outros compostos nitrogenados, sendo que a degradação do ATP também produz amônia. A trimetilamina se origina do óxido de trimetilamina (TMAO) que se supõe ser o composto que regula a pressão osmótica nos teleósteos (peixes com estrutura óssea).

Nos elasmobrânquios o TMAO se encontra distribuído em todo o corpo e principalmente no sangue, em quantidade entre 400 - 500 mg de TMAO/100 g de músculo, em contraste com os teleósteos que contêm menos TMAO sendo este localizado nos músculos e em algumas vísceras. SIMIDU (1965) relata que o TMAO tem a função de eliminar a amônia que de outra maneira se tornaria tóxica e, o fato de estar localizado principalmente no sangue, sugere que tem

uma função metabólica essencial.

Os elasmobrânquios também contêm uréia como constituinte muscular (BORGSTROM, 1965). Diferentemente dos teleósteos, nos elasmobrânquios a síntese da uréia ocorre também nos músculos os quais, mesmo após a morte continuam a sintetizar uréia a partir da arginina. A uréia chega a constituir até 2% do peso do músculo em elasmobrânquios (CONTRERAS, 1984) e com certeza não é apenas um produto da degradação de proteínas, sendo aceito que ela é responsável pela osmorregulação. Estes peixes quando colocados em água do mar diluída regulam o seu organismo de maneira a incorporar apenas a quantidade de água para manter a pressão osmótica inicial. Pensava-se que só a urease fosse a responsável pela degradação da uréia em amônia pois, grande quantidade desta substância é formada na carne do cação quando esta é estocada. Como só existem traços desta enzima no músculo fresco, concluiu-se que a decomposição é feita pela ação de bactérias. Atualmente, aceita-se que vários compostos intermediários são formados e que é necessária a migração da uréia intracelular para fora das células do músculo para que a degradação continue, provavelmente por ação de uma variedade de microorganismos contaminantes de origem marinha, já que são inativados à 55°C (SIMIDU & HIBIKI, 1953 em BORGSTROM, 1965). O sangramento de cação a bordo ajuda a eliminar a uréia do sangue, porém o TMAO e a uréia da carne permanecem acelerando o desenvolvimento de odores e do sabor amargo típicos (CONTRERAS, 1984).

A uréia também é degradada pelo calor e pela ação de álcalis, sendo portanto, um dos fatores que limita o uso do cação

em produtos comerciais, como enlatados. A conversão ocorre a temperaturas a partir de 80°C e a 100°C ela é muito rápida, chegando a estufar latas quando do processamento. Este problema tem sido ocasionalmente contornado pela adição de ácido que se combina e neutraliza a amônia formada (RONSIVALLI, 1978). A uréia é inofensiva à saúde, mas, uma vez degradada em amônia, confere à carne um odor abjeto (TORRANO & MENEZES, 1977; OGAWA et al, 1973 e GORDIEVSKAYA, 1971).

Na Tabela 2.7 pode-se notar a variação da composição de cação "Machote" quanto ao tipo de músculo (branco e vermelho), e com a época do ano (CONTRERAS & LAPA, 1988).

2.3.1.2 - Lipídios

Os lipídios de pescado são compostos "sui generis" tanto na sua composição quanto na sua estrutura, pois:

- contém uma grande variedade de ácidos graxos que apresentam cadeias de 14 a 24 carbonos;
- contém ácidos graxos altamente insaturados com 2,3,4,5 e 6 duplas ligações;
- contém uma porcentagem significativa de ácidos com número ímpar de carbonos (C₁₅, C₁₇, C₁₉). (CONTRERAS, 1984)

Os óleos de pescados são bastante diferentes dos de outros animais e vegetais devido ao seu alto teor em polinsaturados, cerca de 40%. Os lipídios de pescado contém os seguintes grupos de compostos mais comuns:

- triglicerídeos (85% do total);

- ácidos graxos livres (cerca de 1%);
- colesterol e seus ésteres;
- hidrocarbonetos;
- mono e diglicerídeos;
- fosfolipídios (3% do total de lipídios e 0,7% por 100g músculo);
- vitaminas lipossolúveis e carotenos.(CONTRERAS, 1984)

Dentre os compostos mais problemáticos na estocagem estão os ácidos graxos livres e os fosfolipídios além dos triglicerídeos.

Tabela 2.7: Composição do caçõ Machote em diferentes épocas do ano (CONTRERAS & LAPA, 1988).

data/amostra	Umid.	NT	NNP	Prot.	Lipid.	cinza
março Musc.branco	75,8	4,21	1,30	18,19	0,31	1,05
" verm.	75,0	4,02	1,16	17,88	1,08	0,98
maio Musc.branco	74,61	4,39	1,46	18,31	0,62	1,18
" verm.	72,53	4,07	1,23	17,75	1,03	1,06
junho Musc.branco	77,60	4,28	1,25	18,93	0,60	1,11
" verm.	76,80	4,06	1,10	18,50	1,03	0,98

Nos cações, a composiçõ química das diferentes partes do corpo indica que, tanto na carne quanto em outros órgõos, não há acumulaçõ de lipídios, exceto no fígado que pode apresentar valores acima de 80% (GORDIEVSKAYA, 1971). Este autor também compara diversas espécies de caçõ quanto ao teor de substâncias insaponificáveis e conteúdo de ácidos poliinsaturados nos óleos de seus fígados. Num trabalho onde compara a composiçõ da carne

vermelha e branca de cação machote CONTRERAS & LAPA (1988), deduz que o músculo vermelho de cação é igualmente magro, não apresentando os inconvenientes de oxidação-rancificação que são tão críticos para outros tipos de peixe (Tabela 2.7).

2.3.1.3 - Substâncias Minerais

As substâncias minerais encontradas nos peixes são compostas basicamente por: fósforo, enxofre, cloro, sódio, potássio, magnésio e cálcio estando concentradas nas barbatanas, couro e ossos (estrutura).(GALL et al, 1983)

Muitos dos trabalhos encontrados não tratam da análise dos constituintes minerais normais, mas sim de contaminantes. Entre estes contaminantes atenção especial tem sido dada ao mercúrio pois os cações também o acumulam em seus músculos, como acontece com outros animais, aumentando progressivamente seu teor com a idade.

2.3.2 - Osmorregulação

Quanto à pressão osmótica em relação à água do mar os peixes podem se divididos em hipotônicos e isotônicos (Rosenfeld in PLANK, 1963). Os hipotônicos compreendem a maioria dos peixes marítimos como bacalhau, badejo, mero, linguado, robalo etc., basicamente teleósteos. Os isotônicos compreendem tubarões, arraias, basicamente elasmobrânquios. A concentração salina do sangue dos elasmobrânquios, constituída em grande parte pela

uréia (teores entre 1,5% e 2,5%) é mais alta que a dos teleósteos, e o balanço de água de seus fluidos é mantido pela água que ingressa por osmose através das brânquias e superfícies orais. Os teleósteos marinhos, ao contrário, tem uma tendência a perder água através das brânquias e outras superfícies pois a concentração de sais no sangue (teores de uréia entre 0,01% e 0,001%) é menor que a da água do mar. Para compensar estas perdas, bebem água do mar e também a extraem de seus alimentos (BERTULLO, 1975).

A maior pressão osmótica do sangue dos elasmobrânquios é devido sobretudo ao conteúdo de uréia que chega a 2,2 % (SMITH, 1936).

Nos teleósteos a pressão osmótica é regulada parcialmente pelo óxido de trimetilamina, sendo encontradas concentrações de até 1,43% (SHEWAN, 1951, e BERTULLO, 1975).

2.3.3 - Cocção

O cozimento do pescado pode ser feito com vapor vivo no caso de peixes maiores, ou por imersão em água quente, de maneira a minimizar o ressecamento nas extremidades. Para reduzir a perda de proteínas solúveis é conveniente a imersão do pescado em água, já em ebulição, para que se forme imediatamente uma camada protetora de proteína coagulada (BERTULLO, 1975).

O cozimento promove no pescado profundas alterações estruturais como, perda de água por pressão e desnaturação de proteínas. O aquecimento converte a massa celular translúcida

gelatinosa em massa oca, frágil, ligeiramente firme e elástico-esponjosa. Ocorre sinérese (exsudação de líquido de um gel em repouso) que resulta em encolhimento do músculo. Com esta exsudação, a proteína pode coagular para formar grupos separados da massa principal. O colágeno se dissolve e conjuntos de células são facilmente separáveis (Burgues et al, 1971 e Aitken & Connel, 1979, apud KLEEBERG, 1986).

A perda de água na cocção é função da espécie e das condições de cocção; sendo que a perda de peso neste caso é de aproximadamente 28% para pescados magros. A perda maior no processo de cocção é de sais minerais, na faixa de 40 a 60% de perdas de Cl, Na e K, e na faixa de 20 a 30% de perdas de P, Mg e Ca. Em contrapartida, a redução de umidade aumenta a percentagem relativa dos compostos que permanecem no músculo (BERTULLO, 1975).

Há dois tipos de perda de água: a água evaporada e a água exsudada durante o processo de cocção da amostra quando coberta com uma folha de alumínio e processada em forno. Deve-se levar em conta, ainda, que a perda por exsudação é diferente quando o pescado é processado antes ou após o rigor-mortis (LEBLANC et al, 1987).

Quanto à semi-desidratação, sabe-se que dependendo do grau final de umidade, a solubilidade da proteína miofibrilar fica mais baixa ocorrendo uma lenta desnaturação na proteína sarcoplasmática que causa uma ligeira redução de solubilidade da mesma. Na secagem branda, quando não há variações estruturais, a contração de volume é equivalente ao volume de água evaporada,

variando a densidade na mesma proporção e implicando em uma variação coerente da condutividade e difusividade térmica. Contudo, existe a possibilidade de que alterações morfológicas profundas desestabilizem a estrutura original de maneira a afetar a densidade (SUZUKI, 1981).

III - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

Nos ensaios realizados neste trabalho, utilizaram-se tubarões (cações) de porte médio, com pesos variando entre 20 e 30 kg, adquiridos em um mesmo fornecedor, um frigorífico de pescados, durante os meses de maio e junho de 1988. Em julho, devido à precariedade de fornecimento de tubarão resfriado em Campinas, fez-se necessário adquiri-lo no Terminal de Pesca em Santos, litoral paulista.

Optou-se por não selecionar uma determinada espécie de tubarão e sim pesquisar espécies que são encontradas comercialmente, conforme a Tabela 3.1. A captura desses tubarões foi feita na costa sul do Brasil, proveniente de pescas de arraste ou de espinhel (atuneiros). Não foi possível determinar a data e o local exatos da captura de cada tubarão pois as embarcações utilizadas diferem em tamanho, facilidades de trabalho a bordo, e conseqüentemente no tempo de permanência em

alto mar. Além disto a captura de tubarões não é dirigida mas acidental, existindo por isso a possibilidade de o tubarão ser conservado por muitos dias no gelo, a bordo do barco.

Tabela 3.1: Cações utilizados nos ensaios experimentais.

Cação	Designação	data de aquisição
MACHOTE (Carcharhinus sp.)	B	08.06.1988
MANTEIGA (Isurus oxyrinchus)	C	15.06.1988
ANJO (Squatina sp.)	D	07.07.1988
AZUL (Prionace-glauca)	E	18.07.1988

O tempo de operação dos atuneiros pode variar, sendo que os tubarões podem permanecer até 15 dias em alto mar, antes de serem comercializados no terminal pesqueiro. O tubarão capturado sofre um processamento inicial realizado à bordo do barco. A operação inicia-se com o sangramento do tubarão, geralmente mediante o corte da barbatana caudal (local de irrigação sanguínea intensa), de forma a eliminar o mais rápida e eficientemente o sangue que contém alto teor de uréia. Na sequência, é feito o descabeçamento, a eviceração, corte das barbatanas e uma lavagem. O produto limpo, chamado de "charuto", é armazenado em porções, com gelo.

3.2 - DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

3.2.1 - Preparo das Amostras:

O tubarão utilizado nos experimentos era adquirido no dia de chegada no fornecedor tomando-se o cuidado de verificar o aspecto físico e também se o odor não denunciava qualquer alteração na carne do exemplar.

As amostras (filés) foram preparadas a partir da parte mediana caudal de tubarões frescos resfriados, já que o músculo nesta região apresenta uma espessura maior. O pedaço era lavado, retirada a pele, a carne escura e o esqueleto cartilaginoso para então proceder-se a filetagem seguindo as grandes membranas internas.

Os cortes das amostras para os ensaios de congelamento foram feitos em moldes de madeira (Figura 3.1) com duas espessuras: 2 e 3 cm, sendo o excesso cortado com faca elétrica. Estes filés eram embalados em sacos plásticos e levados à geladeira por no mínimo 12 horas para uniformização da temperatura.

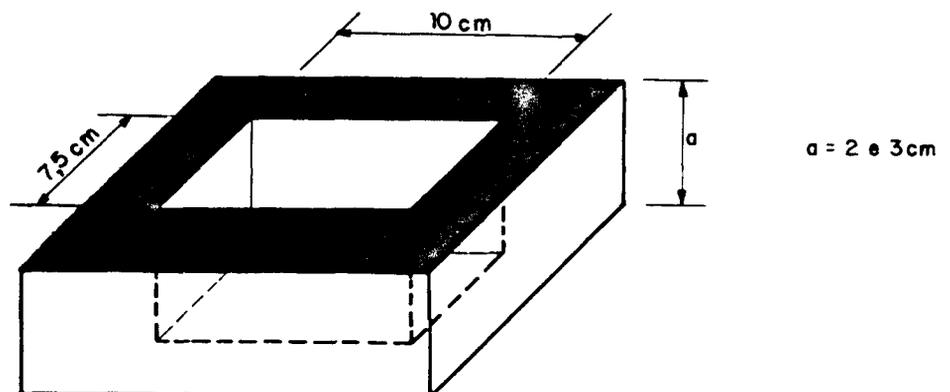


Figura 3.1: Molde de madeira para cortar os filés de 2 e 3 cm de espessura para serem congelados.

3.2.2 - Caracterização Química:

Para determinação do teor de umidade foram utilizados dois métodos. O de CONTRERAS (1986), consistia em pesar uma amostra de músculo homogeneizado, cerca de 3g, secá-la em estufa a 110^oC por 12 a 14 horas, até peso constante, calculando-se a porcentagem de água por diferença de peso. O outro método, consistia em cortar fatias finas, preferentemente abrangendo toda a espessura do filé a ser congelado. Cerca de 10 gramas de filé cru e cozido eram colocados em placas de Petri e levados à estufa à temperatura de 105^oC por 6 a 7 dias, até peso constante. O procedimento era feito em duplicata.

Na determinação de proteína bruta foi utilizado o método de semimicro-Kjeldahl; a porcentagem de lipídios foi determinada no músculo seco e moído num extrator Soxhlet, utilizando-se éter etílico, e o conteúdo de cinzas (sais minerais), usando uma Mufla a 550^oC até peso constante, conforme CONTRERAS (1986).

3.2.3 - Ensaio de Congelamento:

3.2.3.1 - Equipamentos Utilizados:

Nos ensaios para a obtenção das curvas de congelamento das amostras foram utilizados um indicador de temperatura, um criostato e um módulo de congelamento.

a) Indicador de Temperatura: ECB - Equipamentos Científicos do Brasil - Termômetro Digital MDT - 2000 versão T, com erro na

faixa entre -184°C e 371°C de $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$, linearização por "software" e tendo como compensação da junta fria um transistor.

Foi montado um sistema com interruptor, fusível e uma chave seletora de 18 canais da marca Omega Engineering Inc., com contatos de prata, e, foram utilizados termopares tipo T (cobre-constantan).

O indicador de temperatura era ligado meia hora antes de ser utilizado ("warm-up").

A calibração foi feita comparando as leituras do aparelho com as de termômetros padrão ASTM (faixas de leitura -50°C até 100°C). Os termopares (tipo "T" n^o 26 AWG) que seriam utilizados foram conectados ao indicador e imersos juntamente com os termômetros padrão em um banho isolado termicamente.

Para cada termopar foi feita uma regressão polinomial entre os valores obtidos na faixa de temperaturas utilizadas.

b) Criostato: o criostato utilizado, do Laboratório de Óleos da FEA, era da marca MGW - LAUDA, Ultra-Kryomnat tipo RUK 50W tinha seu condensador resfriado a água e a temperatura do banho alcançava -50°C .

No banho utilizou-se como fluido térmico o ULTRA-THERM SKFRIGOR (Polydimethylsiloxane), a base de silicone, próprio para ser usado na faixa de temperatura entre $+40^{\circ}\text{C}$ e -60°C . O criostato era ligado 40 minutos antes de iniciar o experimento, para estabilização da temperatura do banho.

c) Módulo de Congelamento: o Módulo de Congelamento por Contato de Placa Única (MCCPU) foi concebido para tentar evitar os inconvenientes relatados por KLEEBERG (1986) com o congelador

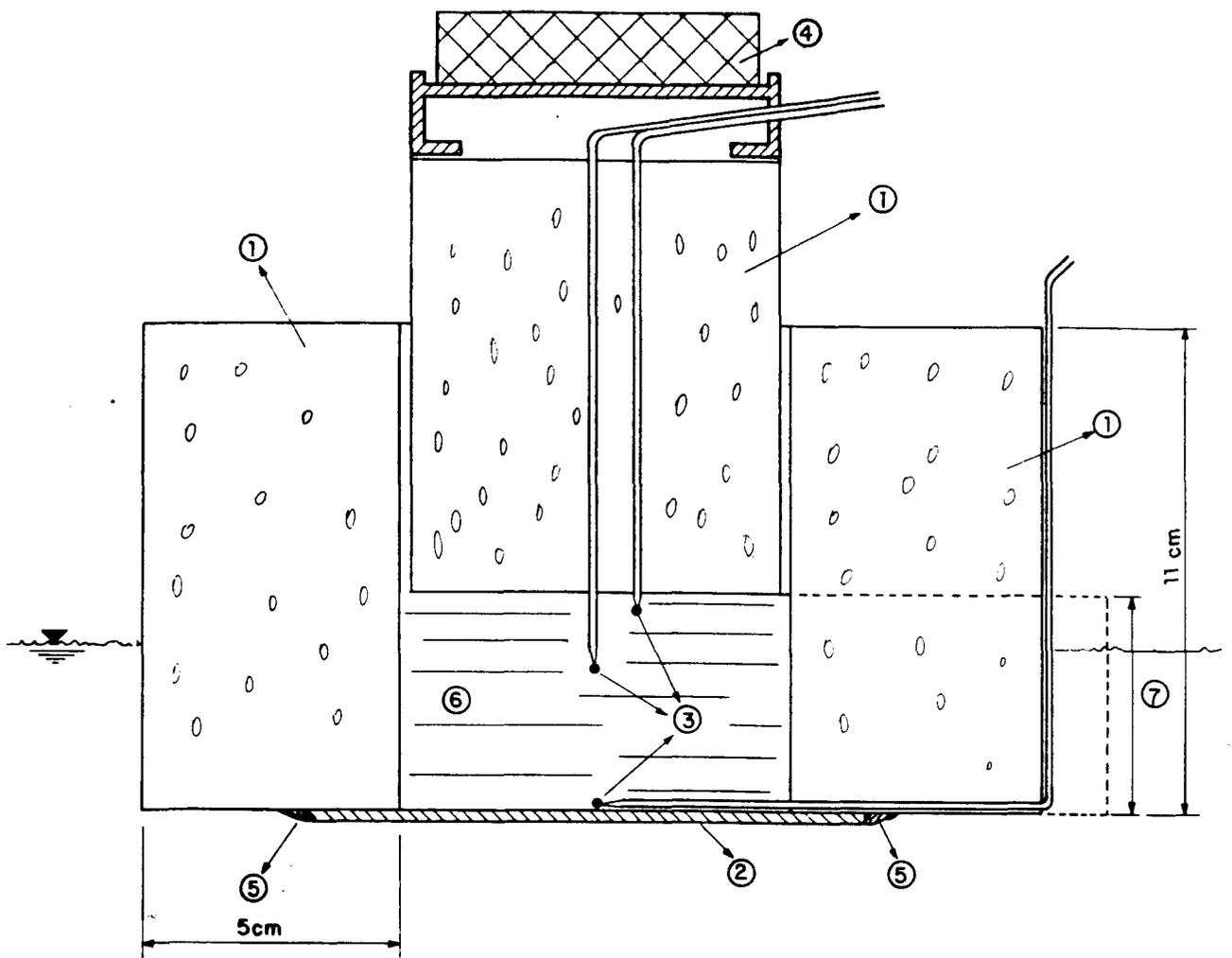
de placas de bancada do Laboratório de Refrigeração da FEA - UNICAMP. Os problemas principais foram:

- 1) impossibilidade de evitar que as placas tivessem variação de temperatura ao longo de sua superfície durante o processo de congelamento ;
- 2) impossibilidade de se atingir temperaturas inferiores a -25°C devido à limitação do compressor da bancada de frio à qual o congelador está conectado;
- 3) certa incerteza quanto à exata posição do termopar central na amostra durante o processo de congelamento.

Optou-se então por utilizar um criostato e, no banho refrigerado deste, imergir uma pequena câmara, o MCCPU, isolada termicamente pelas laterais e com uma placa de alumínio fixada na parte inferior, em contato com o fluido. Na outra extremidade acomodava-se um êmbolo, também isolado (Figura 3.2). Desta maneira, se procurava garantir uma transmissão de calor unidirecional.

No interior do módulo era colocada a amostra a ser congelada e, pela superposição de pesos sobre o êmbolo, a pressão era ajustada em cada ensaio, acomodando-se com a dilatação da amostra durante o processo de congelamento.

Inicialmente, foi testado um módulo de congelamento construído com estruturas cilíndricas de PVC rígido, para ser utilizado num banho de etilenoglicol. Este contudo apesar de ser estruturalmente robusto, mostrou-se ineficaz em testes preliminares, pois o isolamento era insuficiente.



- 1 - Espuma Rígida de Poliéstireno Extrudado
- 2 - Placa de Alumínio
- 3 - Sensores de Temperatura (termopar tipo T)
- 4 - Pesos
- 5 - Resina
- 6 - Amostra de Cação
- 7 - Espessura da Amostra (2 a 3 cm)

Figura 3.2: Esquema do MCCPU- Módulo de Congelamento por Contato de Placa Única, cujas dimensões estão na Figura 3.4.

Uma variação desse modelo, com estrutura de poliestireno expandido foi ensaiado e também apresentou falhas, principalmente devido à fragilidade estrutural e a alta porosidade do material em contato com o banho.

Num terceiro teste, utilizou-se como material estrutural e de isolamento, espuma rígida de poliestireno que por ser extrudado, apresentava as superfícies lisas e praticamente impermeáveis (Styrofoam RM). Este material, utilizado em sistemas de isolamento térmico na construção civil, se mostrou adequado devido às suas boas características de :

- isolamento térmico, com condutividade térmica cerca de 0,023 kcal/h m °C ;
- resistência à compressão, cerca de 2,8 kgf/cm², sendo suas propriedades mecânicas não afetadas adversamente mesmo a temperaturas tão baixas quanto -40°C;
- resistência a absorção de água por submersão, no máximo de 1,2 % em volume;
- baixa densidade (32 - 35 kgf/cm³), nenhuma capilaridade e uma boa resistência à ácidos, bases, salmouras, gorduras animais, óleos mineral e vegetal (DOW,1988).

Nos testes feitos, também mostrou uma ótima resistência à resina utilizada na colagem da estrutura e ao fluído do banho à base de silicone.

A resina utilizada para colar a estrutura do MCCPU, o Araldite AV-138 e o Endurecedor HV-998, foi escolhida devido:

- à sua boa resistência mecânica a baixas temperaturas;
- à sua boa aderência, pois havia dilatação diferencial

entre o alumínio e o poliestireno e também devido ao peso que deveria suportar. Ademais, deveria apresentar uma boa resistência química em relação ao banho refrigerante, não podendo ser fragilizada, dissolvida ou mesmo apresentar tensões mecânicas à baixas temperaturas.

Os blocos estruturais de poliestireno foram cortados com fio quente para que a superfície criada ficasse impermeabilizada evitando os poros que poderiam acumular material biológico na parte interna do MCCPU ou reter fluido do banho na parte externa. A espessura do isolamento, de 50 mm, mostrou ser suficiente pois não houve variação significativa da temperatura lida nos termopares colocados numa posição mais central e mais lateral no êmbolo, conforme Figura 3.3.

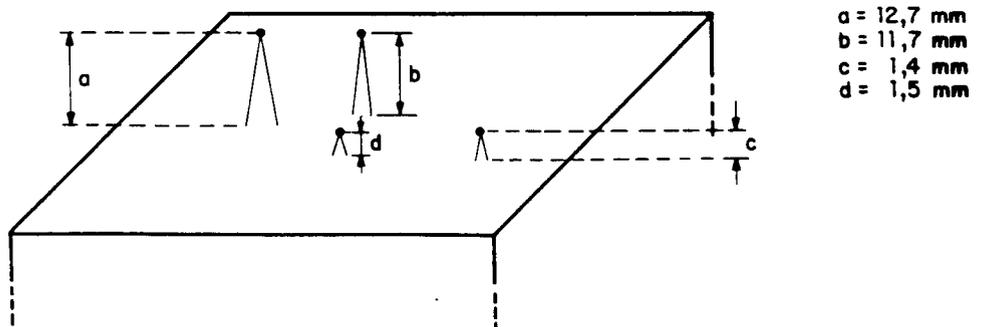


Figura 3.3: Posição dos termopares no êmbolo do MCCPU.

As dimensões do módulo e do vão interior estão mostrados na Figura 3.4.

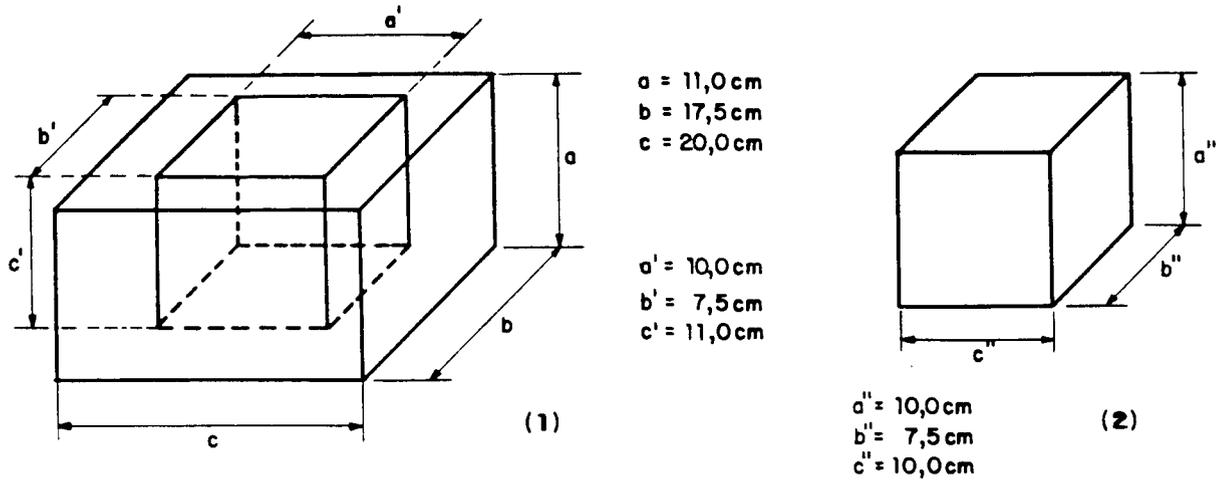


Figura 3.4: (1) Dimensões do MCCPU, (2) Dimensões do vão interior do MCCPU.

A placa de alumínio utilizada tinha uma espessura de 1,0mm. A área do êmbolo era de $75,5\text{ cm}^2$.

3.2.3.2 - Procedimentos:

a) Método de Cocção:

Conforme o método da AOAC (1984) o processo de cocção de produtos marinhos é baseado no aquecimento do centro do produto até temperaturas iguais ou maiores que 70°C . Como os tempos de cozimento (penetração de calor) variam em função das dimensões do produto e dos equipamentos utilizados, o método especifica o tamanho das amostras de blocos de peixe como sendo de $10 \times 7,5 \times$

1,5cm.

Dentre os vários métodos de aquecimento especificados foi escolhido o da fervura em banho-maria com a amostra colocada em saco de polietileno. Dessa maneira o exsudado não era diluído pela água de aquecimento e poderia ser recolhido para análise. A amostra com cerca de 7,0 x 10,0 x 15,0 cm com um termopar tipo T inserido no seu centro e embalado em saco plástico era imerso em água à temperatura ambiente e aquecida até a fervura. Quando o centro do bloco atingia 70°C a amostra era retirada do banho e exsudada. Após exsudação era cortada em moldes de madeira conforme a Figura 3.1, e os pedaços novamente embalados, colocados em refrigerador até serem usados nas determinações químicas e experimentos.

Os filés eram enxugados pois o exsudado (26 a 30% em peso), quando sob refrigeração, se transformava numa massa gelatinosa e que devia ser removida do filé nos ensaios de congelamento.

b) Procedimentos Utilizados na Obtenção das Curvas de Congelamento.

A amostra de filé de tubarão, após estar com sua temperatura estabilizada, era colocada no MCCPU (fibras no sentido transversal à transmissão de calor), e o conjunto pesado. Procedia-se então, à medição da espessura do filé feita quando este já estava acomodado no interior e portanto já havia tomado a forma do MCCPU.

Na seqüência, era colada uma fita adesiva em toda a lateral do êmbolo para evitar qualquer convecção de ar durante o processo

de congelamento na junta existente entre o êmbolo e a carcaça do MCCPU.

Algumas vezes se tornava inevitável o transporte de amostras refrigeradas de um laboratório a outro, o que ocasionava uma desuniformização de sua temperatura interna com conseqüentes reflexos nas respectivas curvas de congelamento obtidas.

As temperaturas eram lidas antes do MCCPU ser imerso no banho criostático, e esse valor considerado a temperatura no tempo "zero". Ao mesmo tempo que o módulo era colocado no banho disparava-se o cronômetro e a temperatura de cada termopar era anotada a cada 5 minutos.

Para evitar a transmissão de calor entre a superfície do banho e o ambiente, e a conseqüente desestabilização da temperatura do banho, foi feito uma tampa de poliestireno expandido de 5 cm de espessura que continha uma abertura central que se ajustava perfeitamente às laterais do MCCPU e isolava o banho criostático do ambiente. Uma proteção isolada colocada sobre todo o conjunto, evitava a influência da convecção do ar.

Quando se aplicava pressão sobre a amostra usava-se um suporte que constava de 2 travessas de madeira que fixavam duas alças de metal distantes 10 cm uma da outra, sobre as quais era apoiado o MCCPU.

3.2.3.3 - Definição das Condições de Trabalho

Foram realizados ensaios com peixe cru e cozido, sob diferentes pressões e em tres níveis de temperatura de banho:

-25°C, -35°C e -45°C ($\pm 0,5^\circ\text{C}$).

As pressões estudadas dependiam dos pesos colocados sobre o êmbolo. A faixa de valores usados é dada abaixo.

PESO (kg)	PRESSÃO (kgf/cm ²)
0.000	0.000
1.880	0.025
3,742	0.050
5,637	0.075

3.2.4 - Caracterização Física, Equipamentos e Procedimentos

3.2.4.1 - Método Experimental para Determinação da Entalpia Total.

Para a determinação da variação da entalpia com a temperatura, foi empregado o método calorimétrico de mistura, um dos mais usados por utilizar um calorímetro de construção bastante simples (KLEEBERG, 1986). Este, construído no Departamento de Eng. de Alimentos da Unicamp, consistia de um frasco Dewar com abertura de cerca de 5.5 cm de diâmetro, em torno do qual foi colocado um isolamento lateral em lã de vidro (5 cm) e um tampo de poliestireno expandido com espessura de 5 cm montado conforme esquema da Figura 3.5.

Ao iniciar o experimento, o frasco Dewar era secado e pesado. Colocava-se então cerca de 100 ml de água e pesava-se novamente, obtendo por diferença o peso de água (Mw). Com um termômetro padrão ASTM com divisão de décimos de grau Celsius e

com faixa de leitura de 8°C a 32°C media-se a temperatura inicial da água (T_i). A amostra congelada era então colocada na garrafa, e todo o conteúdo agitado até se estabilizar novamente a temperatura (T_e). O equilíbrio era alcançada em cerca de 15 minutos após a mistura. Em seguida procedia-se novamente a pesagem do frasco e, por diferença, se obtinham os pesos da amostra (M_m).

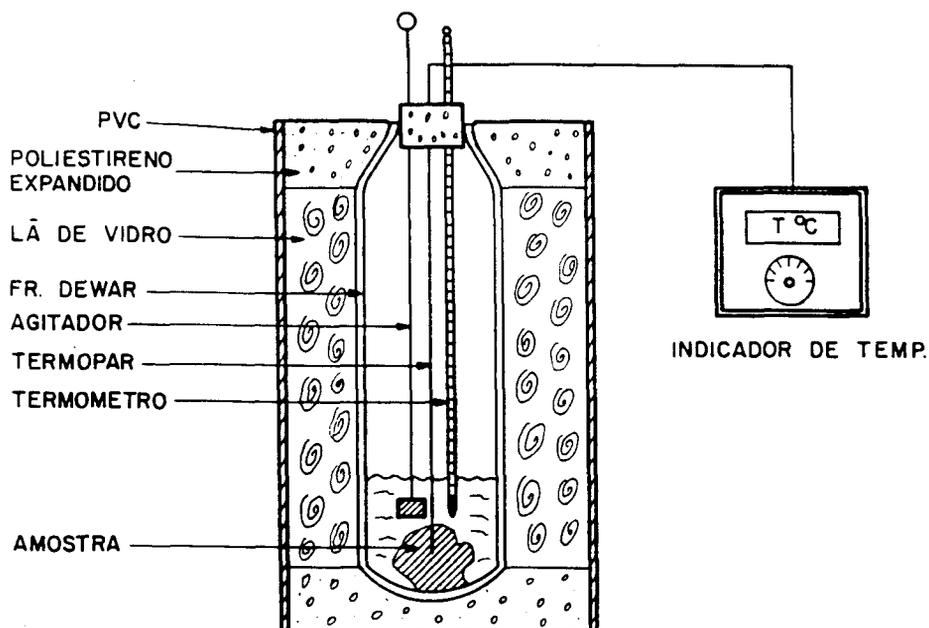


Figura 3.5: Esquema do Calorímetro de Mistura utilizado.

As amostras, com dimensões aproximadas de $1.5 \times 1.5 \times 1.5$ cm e com um termopar em seu centro térmico, foram embalados em filme de polietileno. A sua temperatura era estabilizada em banho criostático antes de serem imersas no calorímetro. As

temperaturas da amostra, que variavam de -3°C até -40°C eram lidas com o indicador.

A variação total da entalpia da amostra (ΔH_m) era calculada por meio do seguinte balanço:

$$M_m \cdot \Delta H_m = M_w \cdot C_a \cdot (T_a - T_e) + q_c \quad (3.1)$$

onde q_c corresponde à capacidade térmica do calorímetro no intervalo de temperaturas da água, determinada previamente, e seu valor era obtido de uma curva de calibração que esta reproduzida no Apêndice B.

3.2.4.2 - Determinação da Condutividade Térmica pelo Método da Sonda.

Para a determinação da condutividade térmica do cação, foi utilizado uma sonda construída e calibrada por CASTILLO (1987) no Laboratório de Medidas Físicas da FEA-Unicamp.

A equação de trabalho com a "constante da sonda" para a determinação de "k" é desenvolvida a partir da dissipação de calor resultante de um aquecimento rápido da sonda e é a seguinte:

$$k = \frac{I^2 R}{4 \pi (T_2^* - T_1^*)} 2.3 \ln \left[\frac{t_2}{t_1} \right] = 12.9845 \frac{I^2 \log(t_2/t_1)}{(T_2^* - T_1^*)} \quad (3.2)$$

sendo I em Amperes, t em segundos e T em graus Celsius, obtendo-se o resultado em $(\text{W}/\text{m}^{\circ}\text{C})$. Foi utilizada uma regressão linear dos pontos experimentais para melhor ajustar a reta,

obtendo-se a inclinação de cada reta, cujo valor é:

$$m = \frac{T_2^* - T_1^*}{\log(t_2/t_1)} \quad (3.3)$$

Baseado nesta regressão, a relação para o cálculo da condutividade térmica usada foi:

$$k = 12.9845 \frac{I^2}{m} \quad (3.4)$$

estando embutido na constante todas as correções devido aos materiais usados na sonda, tamanho da amostra (quanto maior a massa menor o erro) e tamanho da sonda. Também se levou em conta o fluxo axial (para minimizar este efeito L/d deveria ser maior que 20 ou 30), fatores inicialmente ignorados no desenvolvimento teórico (CASTILLO, 1987).

Desenvolvimento experimental:

Para que esta parte experimental pudesse ser implementada foram utilizados os seguintes equipamentos:

- uma fonte de tensão estabilizada, modelo TC 10-08 de 80W da Tectrol-Equipamentos Elétricos e Eletrônicos Ltda., para gerar a corrente contínua usada para aquecer a resistência elétrica da sonda;
- um indicador de temperaturas da marca HB-Brasil juntamente com uma chave seletora da marca IOPE- Instrumentos de Precisão(T), Modelo CSE8 (cuja temperatura foi corrigida com com uma curva de calibração);

- um multímetro digital Série 300 da TRIEL, mod. MTR-310B com resolução de $1 \mu\text{A}$ e precisão de $\pm 0.75\%$ da leitura mais um dígito, acoplada para que a leitura da corrente gerada pela fonte , fosse correta.

Estes equipamentos compunham o "kit" montado conforme o esquema simplificado da Figura 3.6, para obtenção de dados quando a amostra estava à temperatura ambiente ou refrigerada.

Nas determinações à temperaturas de -39°C os equipamentos utilizados foram:

- uma fonte regulada da marca LABO de 30V e 1.5A mod.FR 3015;
- o indicador de temperatura marca ECB já descrito;
- um multímetro digital da marca MIC mod.2200A da Digital Multimeters com precisão de 1% da leitura mais um dígito.

A condutividade térmica foi determinada em amostras de carne crua e cozida de tamanho compatível com a agulha da sonda, i.é. com $L/d \geq 30$, cujas dimensões estavam em torno de $8.0 \times 3.5 \times 3.5$ cm.

As amostras com a sonda inserida eram deixadas repousar por cerca de 2 horas para uniformizar e estabilizar a temperatura do conjunto amostra-sonda, à temperatura ambiente ou num refrigerador conforme o caso. Amostra e sonda permaneciam nestes ambientes já conectados ao "kit" no interior de uma câmara portátil isolada termicamente, estando a corrente gerada pela fonte (já ligada para proceder o "warm-up") desviada para uma resistência auxiliar, que dissipava calor para a atmosfera.

Uma vez estabilizada a temperatura, iniciava-se a

determinação do k , procedendo leituras da temperatura a cada cinco segundos, até 120 segundos.

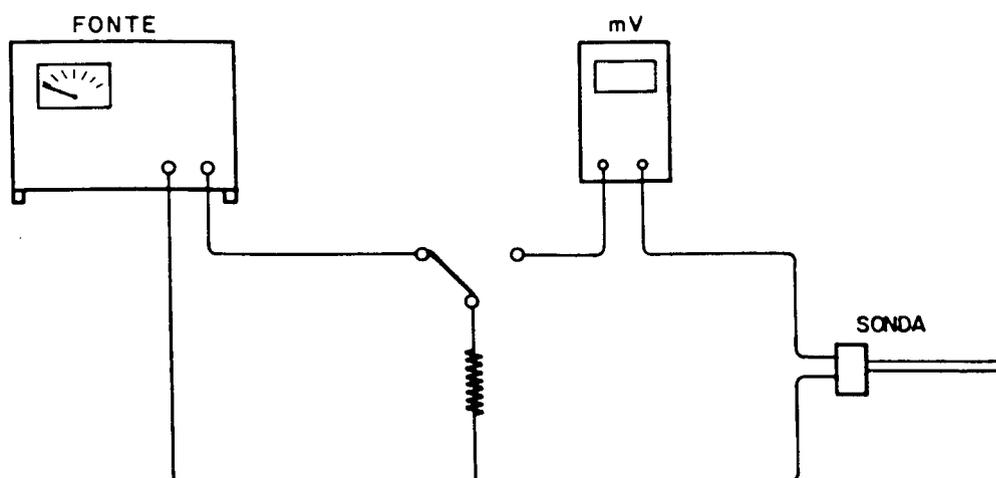


Figura 3.6: Esquema de montagem do "kit para medição de condutividades térmicas.

As determinações eram feitas em triplicata e entre uma e outra deixava-se novamente uniformizar e estabilizar a temperatura para que os gradientes internos fossem sempre iguais. Desta maneira foram obtidos resultados de ótima reprodutibilidade.

O procedimento foi o mesmo nas determinações à temperaturas de -40°C , quando a amostra e a sonda eram congeladas juntas num banho criostático à baixa temperatura, tomando-se o cuidado de embalar o conjunto num saco de material plástico impermeável ao banho.

3.4.4.3 - Método para a Determinação do Ponto de Início de Congelamento.

O método utilizado é baseado no trabalho de SILVA (1985), já descrito em capítulo anterior, onde as amostras são colocadas em um banho inicialmente à temperatura de zero graus, e quando a temperatura destas se aproxima em três graus Celsius da do banho, este é feito resfriar a uma velocidade compatível com o resfriamento da amostra, mantendo-se este intervalo de 3 a 4 °C até que a temperatura da amostra alcance o patamar de mudança de fase. O autor afirma que desta maneira a temperatura do patamar formado traduz melhor a temperatura de início de congelamento.

Seguindo a metodologia, as amostra de 1.5 x 1.5 x 1.5 cm aproximadamente, com um termopar inserido em seu centro térmico eram embaladas em três camadas: uma de papel alumínio para dar um pouco mais de rigidez à forma e uniformizar o mais possível a transmissão de calor durante o experimento; uma folha de papel (isolante) para evitar o abaixamento brusco da temperatura e tornar lento o abaixamento da temperatura da amostra; e um filme de polietileno para isolar a amostra do banho criostático que era mantido à temperaturas de -9.0 ± 0.5 °C. Este procedimento foi adotado pois a temperatura do banho criostático não podia ser alterada de maneira contínua, de modo a manter uma diferença de temperatura amostra-banho em torno de 3°C apenas. As temperaturas eram anotadas de 5 em 5 segundos, utilizando-se o indicador de temperatura ECB.

Foi adotado como a temperatura de início de congelamento o valor do início do platô de temperaturas quando estas eram graficadas com o tempo.

3.2.4.4 - Densidade

Para a determinação do peso e do volume e, conseqüentemente, da densidade da amostra que seria congelada, procedeu-se da seguinte maneira: o peso foi determinado em balança semi analítica, enquanto que a medição da espessura do filé, já colocado no MCCPU, foi feita com um paquímetro medindo-se a parte superior exposta do êmbolo (Figura 3.2) em dois locais diametralmente opostos e fixos. Esse valor era confirmado medindo-se a espessura do filé congelado no final do ensaio. Contudo muitas vezes, para se conseguir tirar o filé do MCCPU era necessário aquecê-lo com água morna e conseqüentemente descongelar uma parte substancial da superfície da amostra. Esse descongelamento forçado se tornava necessário para que pudessem ser feitos ao menos três experimentos diários, e caso os valores calculados da densidade variassem adotava-se como verdadeiro o valor do primeiro procedimento.

4.1 - COMPOSIÇÃO CENTESIMAL

As análises foram feitas a partir de amostras homogeneizadas dos diversos cações (B, C, D e E), concomitantemente aos ensaios de congelamento. Após um período de dez dias, durante os quais o cação foi mantido sob gelo picado, amostras cruas, cozidas e amostras do exsudado do cação "E" foram reanalisadas. Estes resultados estão discriminados nas três últimas linhas da Tabela 4.2 (E_{cru}, E_{cozido} e E_{exsudado}). A diferença de umidades entre as duas análises (E-E_{cru}=3.5%) mostra o quanto houve de exsudação nestes dez dias, mesmo sob gelo picado, e portanto contra o gradiente osmótico que tenderia a reverter o processo. Observou-se, que o conteúdo de água diminuiu neste período, aumentando conseqüentemente as porcentagens relativas de lipídios, proteínas e cinzas.

Também houve diminuição do teor de água no cação cozido em relação ao produto cru, com conseqüente aumento relativo das porcentagens dos outros componentes.

Os valores de "E_{exsudado}" são referentes à análise do líquido exsudado durante a cocção do cação "E", e mostra que é composto basicamente por água e compostos nitrogenados, sendo estes estimados em cerca de 5% (diferença entre 100% e 99.663%).

Foram encontrados teores de lipídios inferiores a 1% nos músculos do cação cru. Mesmo nas amostras cozidas esse valor apenas atingia cerca de 1%. Segundo CONTRERAS & LAPA (1988), esses níveis de gordura caracterizam o cação utilizado como peixe magro.

Tabela 4.1: Composição centesimal das diversas espécies de caça.

Caça	% água	% lipídios	% proteínas	% cinzas
B	80.55	0.649	17.89	0.906
C	78.60	-	-	1.309
D	77.85	0.948	20.21	0.947
E	85.31	0.285	13.296	1.109
* E cru	81.81	0.837	16.283	1.069
* E cozido	77.72	1.096	19.557	1.626
* E exsudado	93.62	0.043	-	-

* Análises feitas 10 dias após a análise de E .

O teor de minerais, também não ultrapassa em muito o valor de 1%, sendo maior na amostra cozida (1.6%). CONTRERAS & LAPA (1988), relatam valores em torno de 1.1% (Tabela 2.8) para o teor de minerais na carne de caça.

4.2 - UMIDADE

O conteúdo de umidade das cinco espécies de caça adquiridas apresentou uma variação na faixa entre 77,7% e 85%. Isto ficou evidenciado nos resultados da análise feita em duplicata e apresentados na Tabela 4.2. Essa tabela apresenta na primeira coluna os resultados dos ensaios realizados com fatias finas de filés e na segunda, os resultados das análises feitas com amostras homogeneizadas de várias partes do músculo.

A variação de umidade entre as diversas espécies se deve basicamente às diferenças intrínsecas de cada uma e à época de captura, bem como às transformações bioquímicas que podem ter ocorrido durante o intervalo de tempo entre o abate e a descarga

no local de aquisição. Cabe salientar que o teor de umidade do caçãõ "E" (Azul) é o mais alto das cinco amostras, o que confere à carne desta espécie uma consistência gelatinosa, diferente da de outros caçãões. É devido a essa característica que, entre os pescadores, o caçãõ azul é conhecido pelo curioso apelido de "mole-mole" ou então por "mijãõ", pois tende a apresentar uma grande exsudação de fluidos com odor próprio da amônia. Este fato pode inclusive determinar a mudança de comportamento de algumas propriedades termofísicas, notadamente as mais influenciáveis pela quantidade de água presente, quando comparadas com as de outras amostras.

Tabela 4.2: Umidade média do caçãõ cru e cozido.

Caçãõ	cru - 1	cru - 2	cozido
A	79.87	-	-
B	80.76	80.55	-
C	79.10	78.60	-
D	77.68	77.85	73.47
E	85.09	85.31	81.34

Com a cocção, mais de 25% em peso da amostra exsudava do músculo na forma de um fluido. A Tabela 4.2 indica entretanto que a redução na umidade era cerca de 5.5%, o que confirma dados de LASSEN (1965) de que o exsudado era composto de considerável quantidade de proteínas e de sais minerais.

De maneira geral os dados obtidos estão dentro da faixa de

umidades encontrada na literatura (entre 66% e 84%), com apenas uma excedendo ligeiramente o limite superior. O resultado desse estudo, portanto, contempla a faixa de umidade da maior parte dos cações encontrados comercialmente no Brasil, abrangendo um amplo espectro de propriedades termofísicas desta espécie.

4.3 - PONTO DE INICIO DE CONGELAMENTO

Uma curva típica de abaixamento de temperatura é apresentada na Figura 4.1. Dela era obtida a temperatura de início de congelamento (T_{ic}), lida no patamar. Observa-se que a temperatura do banho também era diminuída, conforme sugerido por SILVA (1985).

Observando-se a curva de resfriamento (Figura 4.1) percebe-se a existência de um pequeno subresfriamento que ocorreu em todos os ensaios. A temperatura então se acomodava em um "pseudo" patamar, por um período suficiente para que fosse possível definir a temperatura de início de congelamento. A medida que se completava a formação de gelo, havia um gradual afastamento do patamar, e finalmente uma queda brusca da temperatura.

Alguns ensaios não foram aproveitados porque não se conseguiu obter um patamar de temperaturas suficientemente definido. Isto se deveu provavelmente a um deslocamento do termopar, pois, segundo resultados numéricos, o patamar só é bem definido no ponto central da amostra (ver Figuras 5.8 e 5.9).

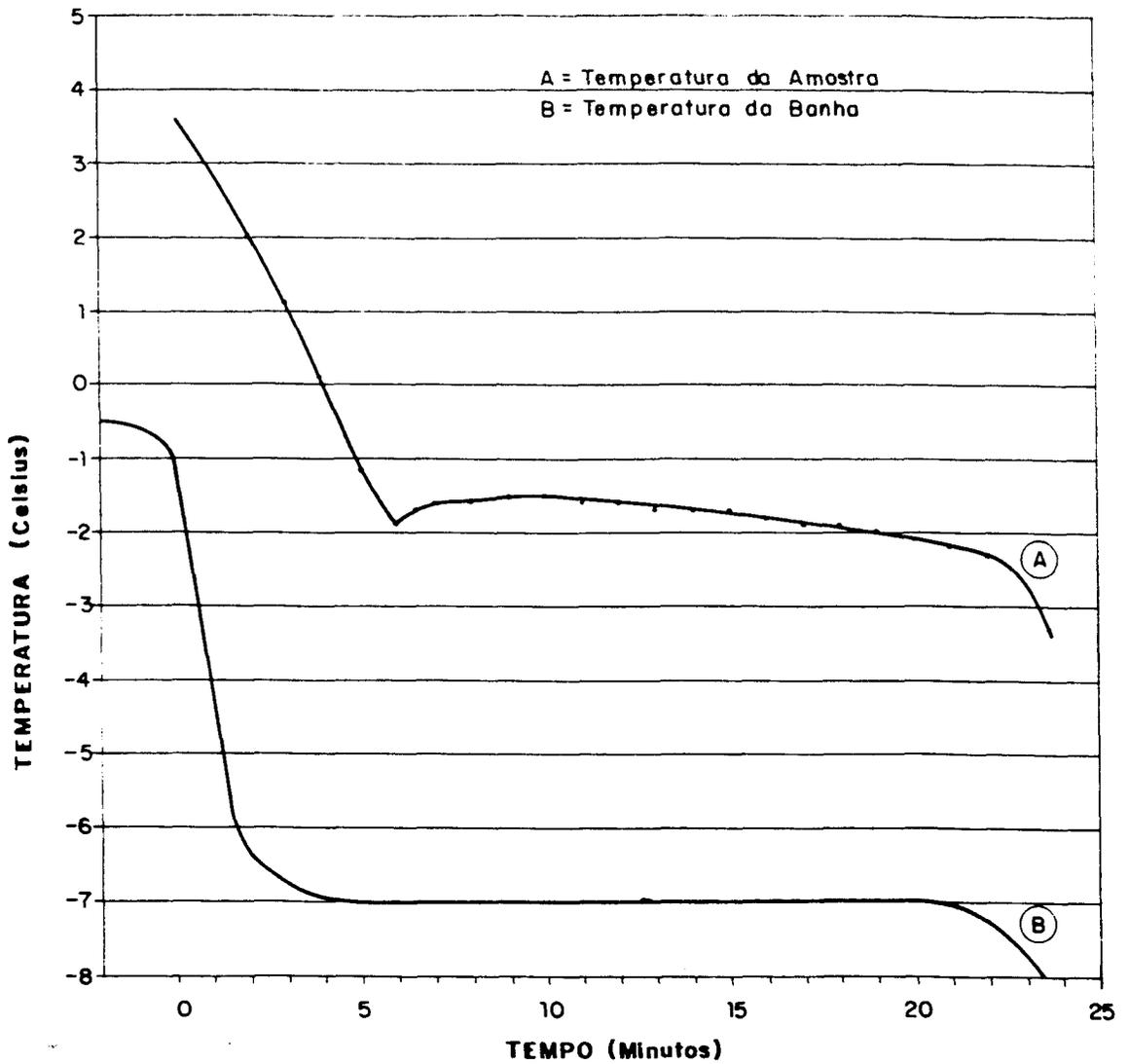


Figura 4.1: Curva típica para se obter o Tic. Caçãõ B com 80.55% de umidade.

Os valores obtidos nas diversas avaliações do caçãõ cru variavam de -1.2°C até -1.8°C , não sendo possível correlacionar os resultados com o conteúdo original de umidade. Tudo indica que esse por si só não é um parâmetro suficiente para definir o ponto

de início de congelamento, como é feito na literatura (RIEDEL, 1956). Esse valor, no cação, depende do teor de solutos no final da estocagem no gelo. Considerando que as determinações experimentais das curvas de entalpia e de congelamento foram feitas em datas diferentes, optou-se, na simulação numérica do processo de congelamento (Capítulo 5), por um valor médio de $-1,5^{\circ}\text{C}$ como temperatura de início de congelamento, uma vez que esta variava com o tempo de estocagem (Figura 4.2).

A Figura 4.2 apresenta uma tentativa para correlacionar a temperatura de início de congelamento com o tempo de armazenamento da carne de cação. Era de se esperar que o efeito das reações bioquímicas pós-captura, que tendem a decompor o compostos químicos em outros de menor peso molecular, poderia ser perceptível através dessa propriedade coligativa e produzir um abaixamento maior do ponto de congelamento. Isto, entretanto, não foi observado, pois os pontos se dispersam, havendo inclusive uma tendência oposta, não comprovável estatisticamente, de uma elevação dos valores de T_{ic} com o tempo de armazenamento. Por outro lado, este fato poderia ser explicado por uma provável perda de solutos juntamente com o líquido exsudado do cação durante a estocagem em gelo, justificando assim um aumento do ponto de congelamento. Essa análise entretanto não pode ser considerada conclusiva, pois é preciso avaliar o tempo real após a captura, o efeito do processo natural de exsudação e degradação, como também a secagem ao qual o pescado está exposto durante seu armazenamento.

O número de ensaios para a determinação de pontos de início

de congelamento de cação cozido foi mais limitado (Figura 4.2), mostrando contudo uma tendência à valores ligeiramente superiores aos do cação cru. Por uniformização, também para o cação cozido será fixada uma temperatura de início de congelamento igual a -1.5°C , na simulação numérica do processo de congelamento.

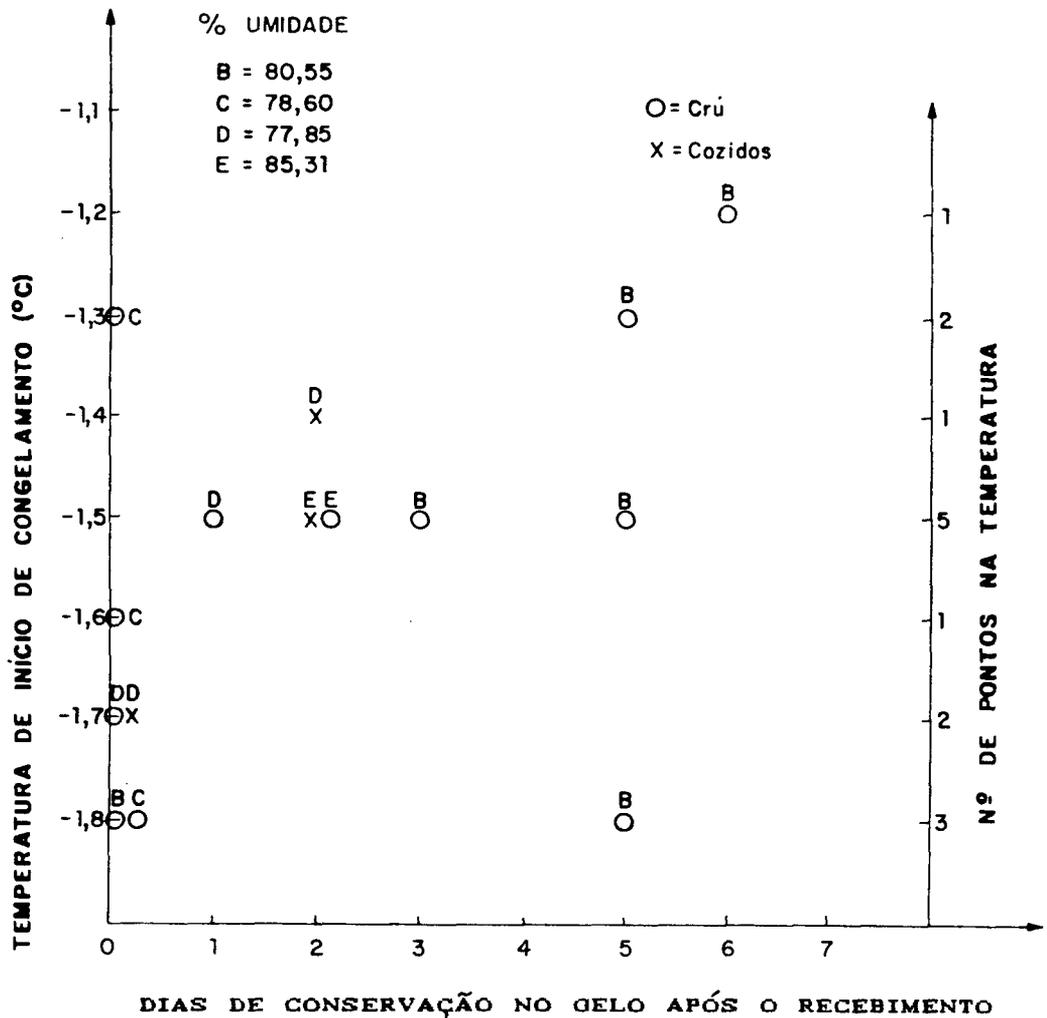


Figura 4.2: Variação de temperatura de início de congelamento do cação em função do tempo (dias) mantido no gelo após o recebimento.

de congelamento de cação cozido foi mais limitado (Figura 4.2), mostrando contudo uma tendência à valores ligeiramente superiores aos do cação cru. Por uniformização, também para o cação cozido será fixada uma temperatura de início de congelamento igual a -1.5°C , na simulação numérica do processo de congelamento.

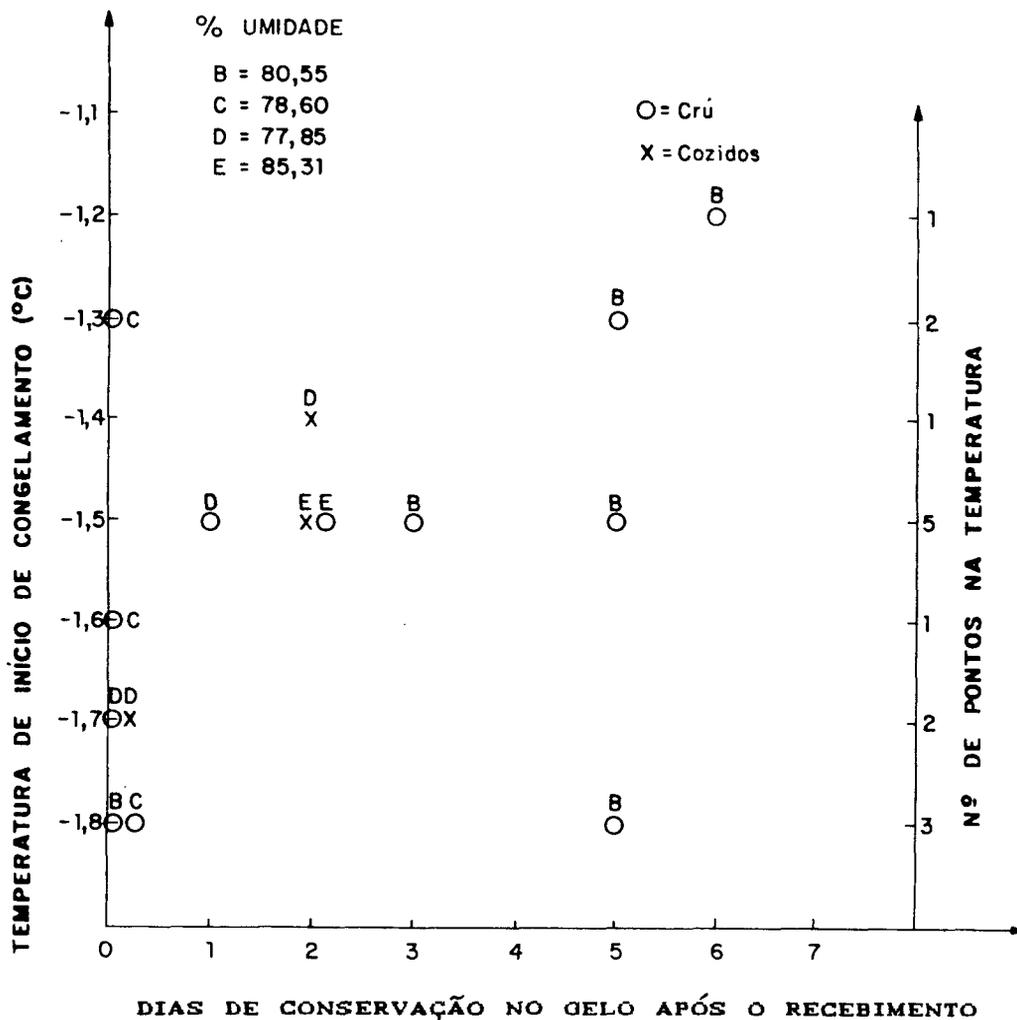


Figura 4.2: Variação de temperatura de início de congelamento do cação em função do tempo (dias) mantido no gelo após o recebimento.

4.4 - ESTIMATIVA DO COEFICIENTE CONVECTIVO DE TRANSMISSÃO DE CALOR EFETIVO (hefetivo)

Para calcular o tempo de congelamento no MCCPU é necessário saber o valor do coeficiente convectivo de transmissão de calor entre o banho criostático e o produto a ser congelado. Para efeitos práticos, esse coeficiente deveria incluir a resistência térmica condutiva da placa de alumínio e uma possível resistência de contato entre o alumínio e a carne de cação. Este "coeficiente efetivo" foi estimado experimentalmente, analisando dados obtidos no resfriamento sem se atingir o congelamento. Como a condutividade térmica do cação variava com o tempo, preferiu-se usar um produto com um valor de k melhor definido, e cujos resultados fossem plenamente reproduzíveis, mesmo com o risco de não se obter resultados que levassem em conta o coeficiente de contato real entre amostra e placa de alumínio. O material escolhido foi o ágar-gel (a 2%), cuja condutividade térmica foi também obtida experimentalmente pelo método da sonda conforme CASTILLO (1988).

Os dados experimentais de k do gel (Tabela 4.3) mostram boa concordância com os encontrados por CANEDO et al (1975) que relata um $k=0.5189 \text{ kcal/hm}^{\circ}\text{C}$ a 25°C para ágar-gel a 2%.

Também foram feitos testes quanto à variação de volume do gel durante o resfriamento e o aquecimento, não sendo observadas retrações ou expansões significativas que pudessem interferir nos resultados dos cálculos.

Tabela 4.3: Valores das propriedades do ágar-gel usados na determinação do valor de h.

	0°C	31°C	interpolação (25°C)
k (kcal/h m°C)	0.5569	0.5159	0.5186
α (m ² /h)	-	-	0.0005236
ρ (kg/m ³)	-	-	1000.60
Cp (kcal/kg°C)	-	-	0.988

Para o cálculo da difusividade térmica (α) foi usado o k interpolado ($k=0.5186\text{kcal/hm}^\circ\text{C}$); a densidade (ρ), que corresponde à densidade de uma solução de sacarose a 2%; e, o calor específico calculado por DICKERSON (1968). A espessura da amostra de ágar-gel, que foi envazada líquida e feita solidificar no próprio módulo de congelamento foi de 0.0231 m. A posição das tomadas de temperatura do termopar 1 e 2 adimensionalizadas, foram respectivamente $2x/L=0.00$ e $2x/L=0.58$. A temperatura inicial do ágar foi de 25°C e a do banho 0°C. Os dados experimentais levantados, estão listados abaixo (Tabela 4.4).

Esses resultados foram analisados utilizando a solução exata de transmissão de calor em regime transiente para uma placa plana infinita, conforme KREITH (1977). Essa equação para valores altos de Fo, pode ser expressa por:

$$\frac{T - T_{\infty}}{T_0 - T_{\infty}} = \exp. (-\delta_1^2 \cdot Fo) \cdot \frac{2 \text{ sen } \delta_1 \cos (\delta_1 \cdot x/L)}{\delta_1 + \text{sen } \delta_1 \cos \delta_1} \quad (4.1)$$

Tabela 4.4: Dados experimentais da temperatura adimensional $(T-T_{\infty}/T_0-T_{\infty})$ com o tempo em minutos em duas regiões no gel (em $2x/L=0.58$ e $2x/L=0.00$).

tempo (min.)	T^* $2x/L=0.58$	T^* $2x/L=0.00$
0	1.00	1.00
10	0.69	0.86
20	0.45	0.61
30	0.38	0.45
40	0.27	0.32
50	0.19	0.26
60	0.15	0.19
70	0.11	0.15

onde, δ_1 é a primeira raiz de:

$$Bi = \frac{h \text{ ef. } L}{k} = \delta_1 \operatorname{tg} \delta_1$$

Extraindo o logaritmo, tem-se:

$$\log T^* = \frac{-\delta_1^2}{2.3} \cdot \frac{\alpha \cdot \tau}{L^2} + \log \left[\frac{2 \operatorname{sen} \delta_1 \cos(\delta_1 \cdot x/L)}{\delta_1 + \operatorname{sen} \delta_1 \cos \delta_1} \right] \quad (4.2)$$

que representa uma reta com o coeficiente angular:

$$m_1 = \frac{-\delta_1^2 \cdot \alpha}{2.3 \cdot L^2} \quad (4.3)$$

Com o valor da inclinação obtida com os dados experimentais, extrai-se o δ_1 , e calcula-se Bi e então obtém-se o valor de efetivo. Uma regressão linear utilizando todos os pontos obtidos fornece os seguintes valores:

para $2x/L=0.00$ $h_{ef.} = 153.67 \text{ W/m}^2 \text{ }^\circ\text{C} = 132.46 \text{ kcal/hm}^2 \text{ }^\circ\text{C}$

para $2x/L=0.58$ $h_{ef.} = 144.76 \text{ W/m}^2 \text{ }^\circ\text{C} = 124.78 \text{ kcal/hm}^2 \text{ }^\circ\text{C}$

Locando os valores experimentais em gráfico mono-log, observou-se que alguns pontos não eram confiáveis. Traçando uma reta que visualmente satisfizesse melhor a tendência dos pontos, achou-se:

para $2x/L=0.00$ $h_{ef.} = 157.98 \text{ W/m}^2 \text{ }^\circ\text{C} = 136.18 \text{ kcal/hm}^2 \text{ }^\circ\text{C}$

para $2x/L=0.58$ $h_{ef.} = 165.75 \text{ W/m}^2 \text{ }^\circ\text{C} = 142.88 \text{ kcal/hm}^2 \text{ }^\circ\text{C}$

A média dos valores obtidos pela regressão forneceu $128.62 \text{ kcal/h}^\circ\text{C m}^2$ enquanto a dos valores experimentais graficados foi de $139.53 \text{ kcal/hm}^{20}\text{ }^\circ\text{C}$, isto é, 4,2% maior que a primeira. Contudo, com vistas a um "coeficiente h de trabalho" a ser utilizado em todas as simulações do processo, assumiu-se $135 \text{ kcal/hm}^{20}\text{ }^\circ\text{C}$, um valor coerente considerando-se a variação de $\pm 4.07\%$ entre a média e os valores dos coeficientes convectivos encontrados acima.

4.5 - CURVAS DE ENTALPIA

4.5.1 - Calor Específico do Caçãõ não Congelado

Para que se possa calcular as variações de entalpia (Seção 4.5.3), é necessário conhecer-se os valores de calor específico do produto descongelado e totalmente congelado.

O calor específico do produto não congelado foi calculado pela Fórmula de Dickerson (Equação 2.12), que só leva em conta o

conteúdo de umidade, e também pela somatória de Schwartzberg. A Tabela 4.5 apresenta os valores encontrados, conforme a composição centesimal dada pela Tabela 4.2 .

Tabela 4.5: Calor específico do caçãõ não congelado, calculado por fórmulas empíricas.

Caçãõ	Dickerson	Schwartzberg
B	0.883	0.874
C	0.871	0.862
D	0.867	0.856
E	0.911	0.904
E _{cru}	0.890	0.882
E _{cozido}	0.866	0.855
E _{exsudado}	0.961	-

Os calores específicos obtidos a partir da equação de Dickerson são ligeiramente superestimados quando comparados com o Cp obtido a partir da composição centesimal. A diferença é da ordem de 1%, o que, devido a sua simplicidade, justificou sua utilização nos cálculos da entalpia e na simulação numérica do congelamento.

Os calores específicos foram recalculados pela Fórmula de Dickerson (Tabela 4.6), utilizando as umidades determinadas na porção nobre do caçãõ (primeira coluna da Tabela 4.1). Observamos que o maior Cp é o relativo ao caçãõ "E" cru e o menor, ao caçãõ "D" cru, justamente devido à grande dependência desta propriedade termofísica, do teor de umidade da amostra.

Tabela 4.6: Calor específico do cação não-congelado (Cp) e totalmente congelado (Cf).

Cação	% umidade	Cp kcal/kg ^o C	Cf kcal/kg ^o C
B	80.76	0.884	0.486
C	79.10	0.874	0.487
D cru	77.68	0.866	0.487
D coz.	73.47	0.841	0.489
E cru	85.09	0.911	0.484
E coz.	81.34	0.888	0.485

4.5.2 - Calor Específico do Cação Completamente Congelado

O calor específico do produto totalmente congelado (Cf), foi calculado como sugerido por SCHWARTZBERG (1977), conforme equação (2.13). Nesta, foi adotado um "b" (coeficiente de água ligada) igual a 0.26 (Seção 4.5.3); um calor específico dos sólidos (Cs) como sendo igual ao calor específico das proteínas, o constituinte em maior quantidade, e recomendado como 0.36089 kcal/kg^oC; um calor específico do gelo à temperatura de -10^oC (Cps) igual a 0.478 kcal/kg^oC, e, um calor específico da água à 0^oC (Ca) igual a 1.0074 kcal/ kg^oC.

O que se observa a partir daí, é que os valores de Cf (Tabela 4.6) são bastante semelhantes entre si e também muito próximos do valor do Cs, o calor específico do gelo. Isto é explicado pelo fato da água ser o constituinte em maior quantidade e estar praticamente toda congelada, assim o Cps acaba por determinar o valor do Cf.

4.5.3 - Entalpia

Para a determinação da entalpia total do músculo (ΔH_m), foi utilizado o método calorimétrico, obtendo-se seis curvas de entalpia para as diferentes espécies de caça, com filé cru e cozido.

Para os cálculos utilizou-se a Equação (3.1), com a qual se obtinha a variação total de entalpia, desde sua temperatura original até a temperatura de equilíbrio. Contudo, é mais conveniente expressar a entalpia considerando como referência ($H=0$) o produto não congelado à temperatura do ponto de congelamento (T_{ic}). Portanto, para calcular a entalpia do músculo (H_m) na sua temperatura inicial, é necessário descontar o calor que o alimento recebeu acima de seu ponto de congelamento, ou seja:

$$H_m (\text{cru}) = \Delta H_m - C_{pm}(\text{cru}) \cdot (T_e - T_{ic}) \quad (4.1)$$

$$H_m (\text{coz.}) = \Delta H_m - C_{pm}(\text{coz.}) \cdot (T_e - T_{ic}) \quad (4.2)$$

onde H_m = entalpia do músculo, referida a T_{ic} (kcal/kg)
 C_{pm} = calor específico do músculo, cru e cozido, estimado por Dickerson (kcal/kg °C)
 T_{ic} = temperatura do ponto de início de congelamento (-1.5°C)
 ΔH_m = variação total de entalpia (kcal/kg)
 T_e = Temperatura de equilíbrio no calorímetro de mistura ($^\circ\text{C}$)

Os valores assim obtidos foram lançados nas Figuras 4.3 a 4.8. Em cada figura foi também traçada a curva teórica da variação de entalpia obtida pela equação de Schwartzberg (Equação 2.11) que tem como variável independente a temperatura da

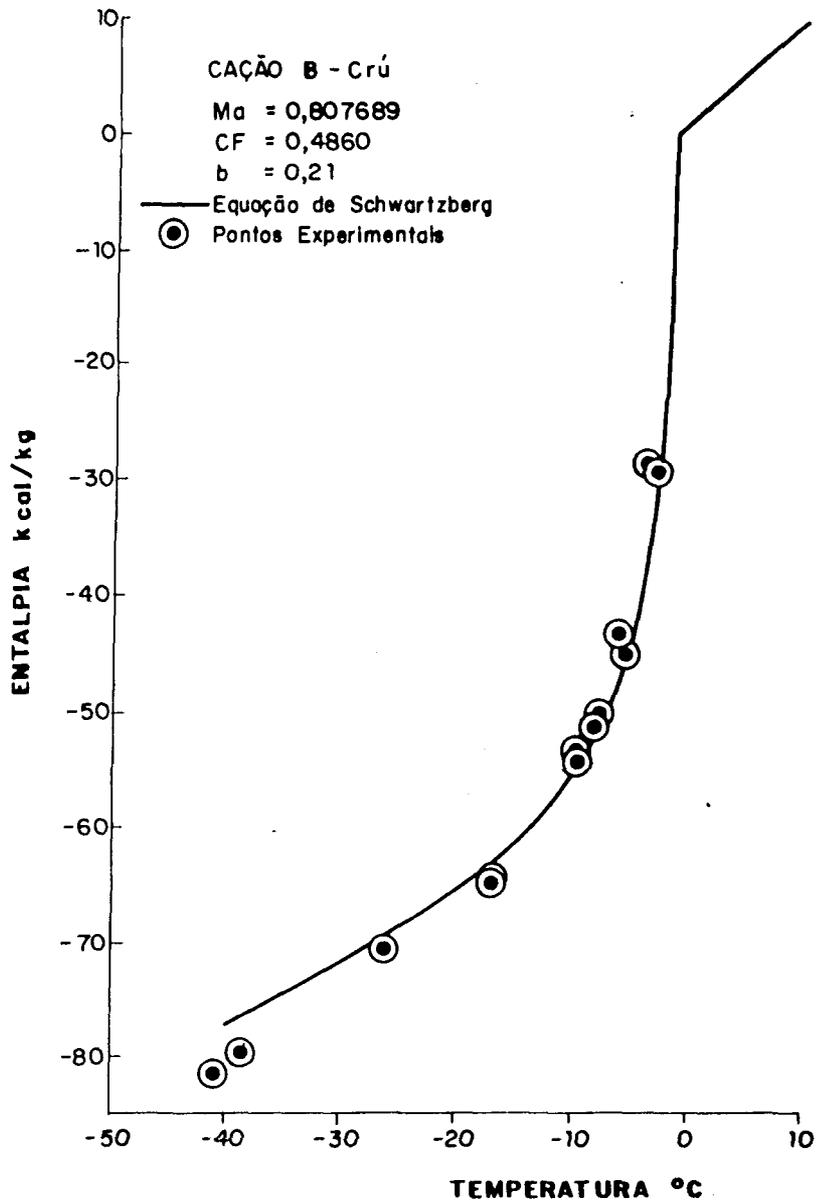


Figura 4.3: Curva de Entalpia do cação B-cru

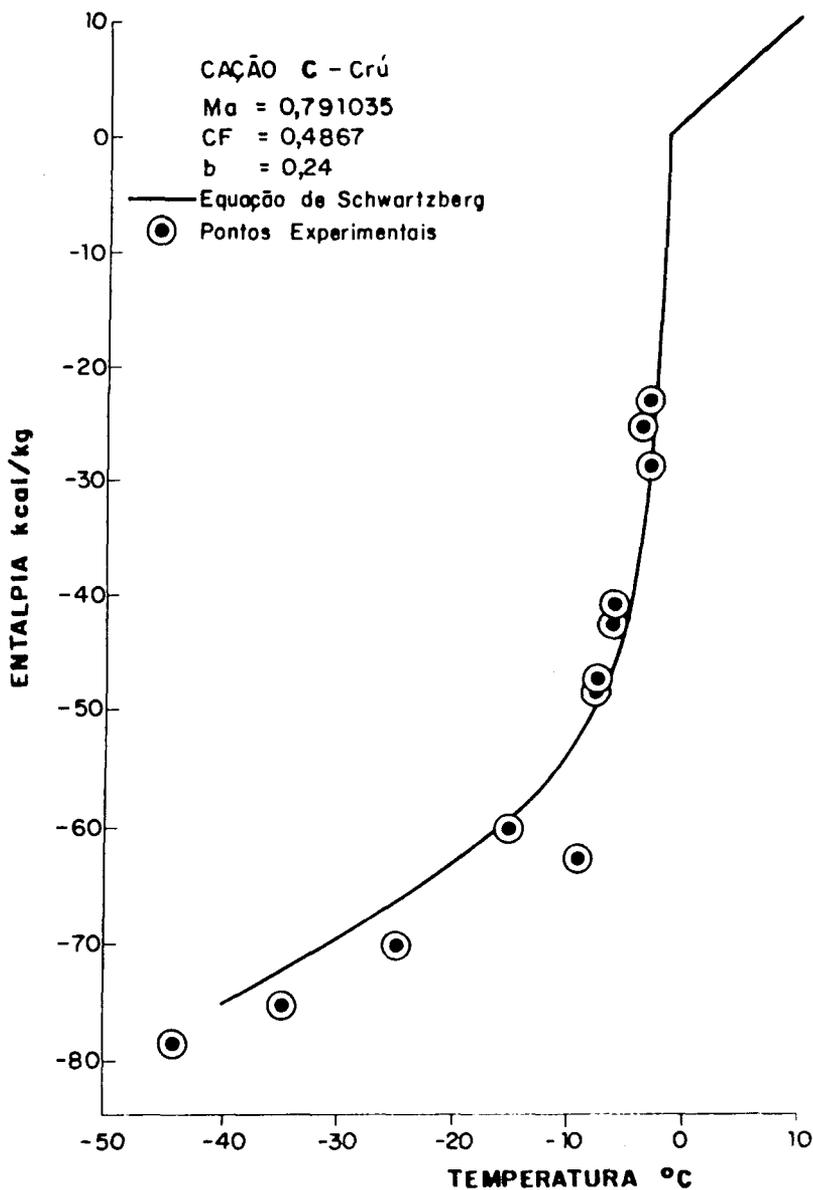


Figura 4.4: Curva de Entalpia do cação C-crú

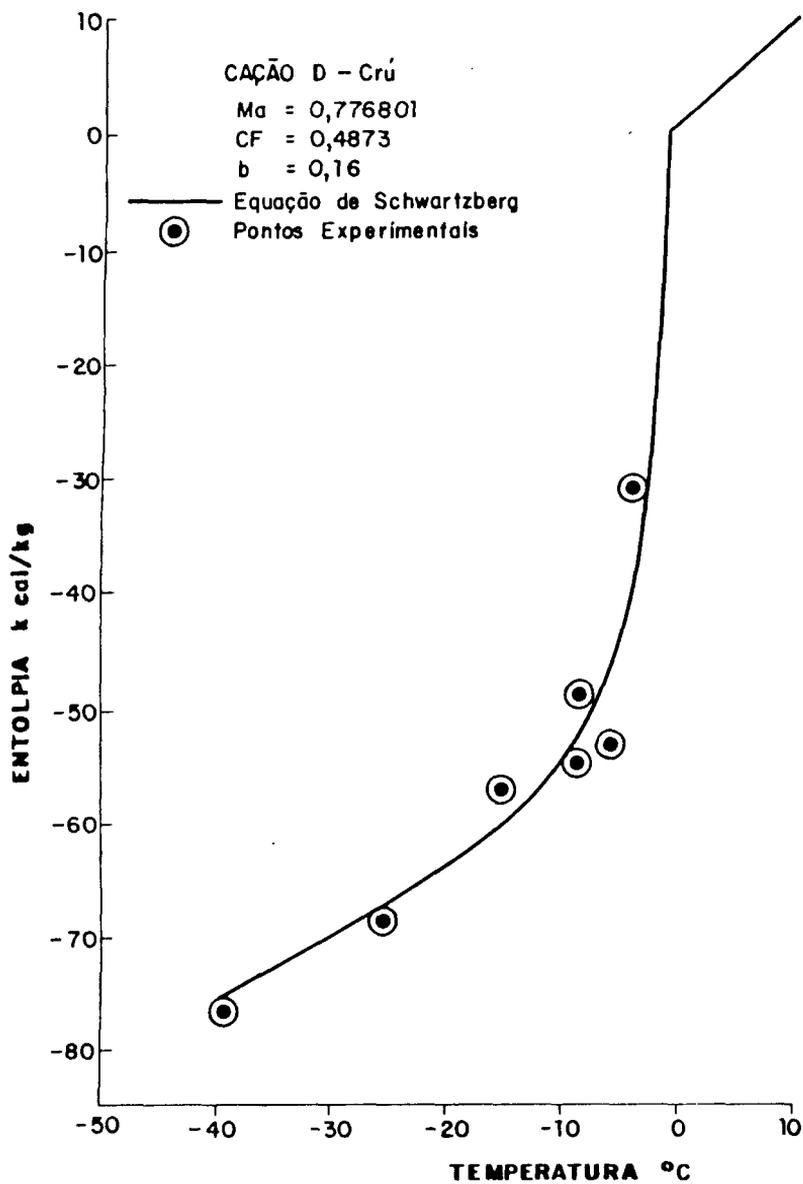


Figura 4.5: Curva de Entalpia do cação D-cru

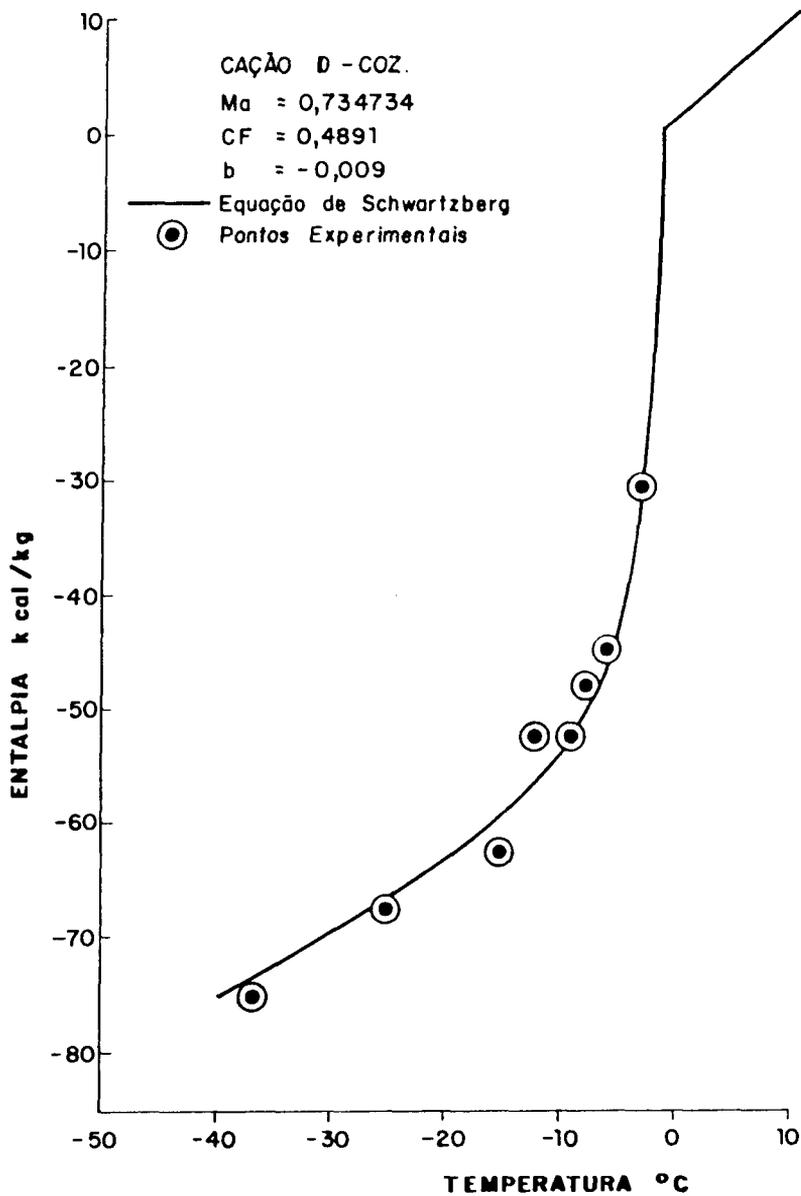


Figura 4.6: Curva de Entalpia do cação D-co₂

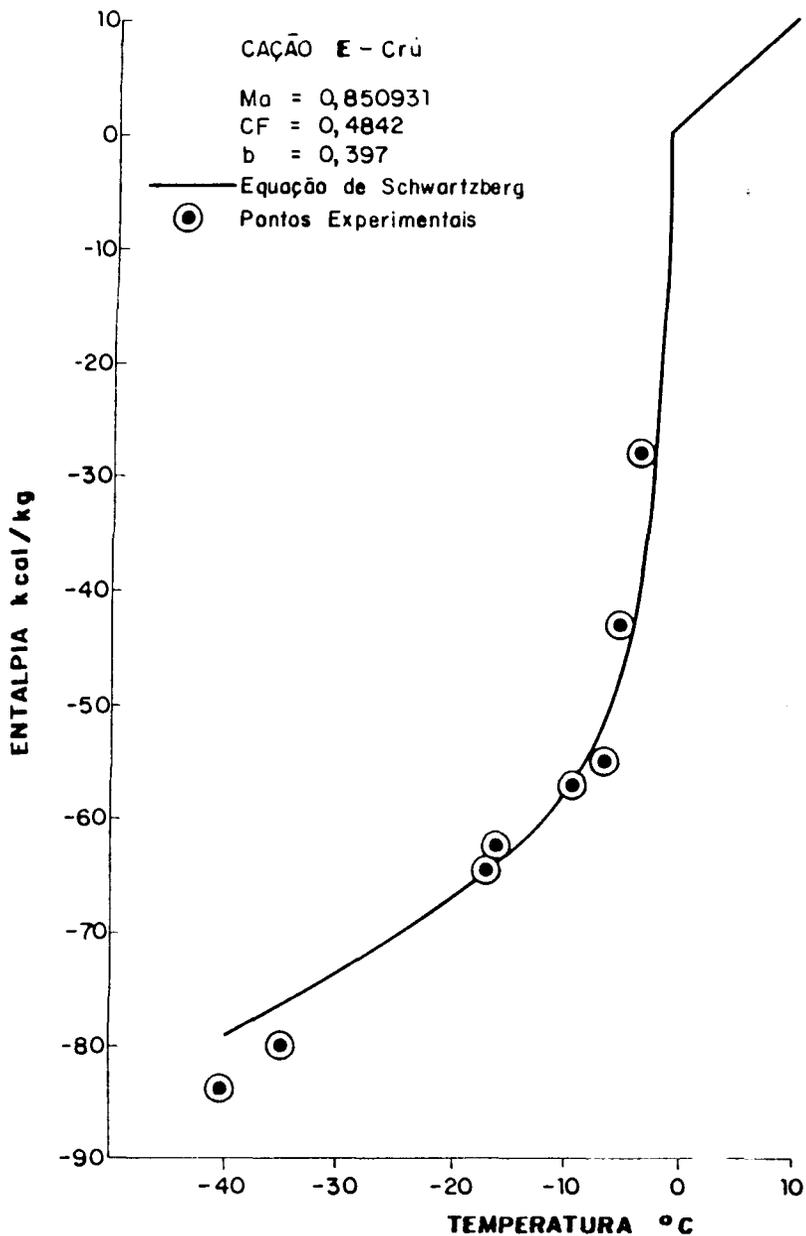


Figura 4.7: Curva de Entalpia do cação E-cru

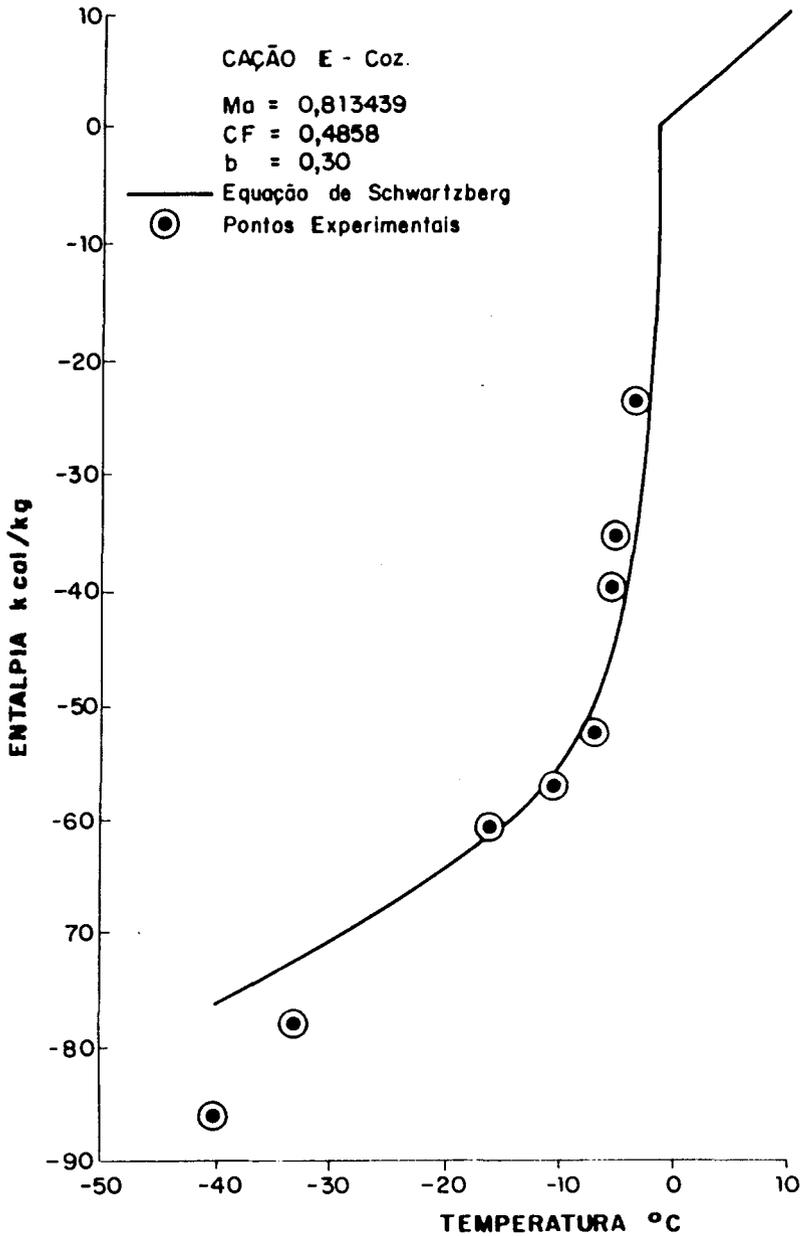


Figura 4.8: Curva de Entalpia do cação E-coz.

amostra, e o coeficiente "b" como parâmetro de ajuste.

Para o procedimento de ajuste, os valores da entalpia de congelamento da água a 0°C (ΔH_0) e da temperatura de congelamento da água (T_0), foram tirados da literatura. A temperatura de início de congelamento ($T_{ic} = -1.5^\circ\text{C}$) foi tomada como temperatura de referência. O calor específico da amostra totalmente congelada (C_f) foi o da Tabela 4.6, e para a fração massa de água e sólidos (M_a e M_s) foram usados os valores experimentais de cada amostra.

O ajuste foi feito utilizando-se um programa estatístico, o SAS (Statistical Applied Software), usando o procedimento não linear e como método iterativo, o de Gauss-Newton. Este método de ajuste, utiliza uma regressão não linear que estima os parâmetros de um modelo, pelo método dos mínimos quadrados. Deve-se fornecer o modelo para ajuste dos dados que no nosso caso é a equação (2.11) de Schwartzberg, a derivada parcial em relação ao parâmetro pretendido, e um valor de partida para que inicie o cálculo do algoritmo iterativo que fornecerá a estimativa do parâmetro, quando o critério de convergência é atingido.

Observando as Figuras 4.3 a 4.8, verifica-se que os dados experimentais de entalpia, são descritos corretamente pela equação de Schwartzberg na faixa de temperaturas desde a T_{ic} até temperaturas em torno de -20°C . Abaixo destes níveis, a equação tende a subestimar a variação de entalpia, como é tipicamente o caso do caçã E.

Os valores do coeficiente "b" obtidos estão registrados na Tabela 4.7. Há uma grande variação entre eles, inclusive com um valor irreal de -0.009 para o caçã Dcoz.. Esse valor foi obtido

pelo ajuste mecânico aos dados experimentais e pode ter sido influenciado por desacertos na T_{ic} , pois a equação de Schwartzberg é muito sensível a esse parâmetro.

Os cações "B" e "C", com um teor de umidade em torno de 80% tem parâmetros "b" estimados relativamente baixos e próximos entre si. Por outro lado o cação "E", com teor de umidade mais elevado, tem o parâmetro "b" estimado relativamente alto, e o cação "D", com a umidade mais baixa das quatro espécies, tem o menor valor de "b" estimado.

Tabela 4.7: Valores do parâmetro "b" obtidos por ajuste, para as várias espécies de cação.

Cação	"b"
B	0.21
C	0.24
D cru	0.16
D coz.	-0.009
E cru	0.397
E coz.	0.300

O valor médio de "b" é 0.26, um valor coerente conforme dados de SCHWARTZBERG (1976) que sugere uma faixa de 0.24 a 0.27 para músculo de pescado. PHAM (1987) indica um "b" de valor um pouco inferior, 0.22.

Para utilizações posteriores desses dados, no entanto, recomenda-se sua confirmação através de técnicas mais diretas, como a de DUCKWORTH (1971).

4.6 - CONDUTIVIDADE TÉRMICA

A condutividade térmica das amostras de cação foi obtida utilizando-se o método da sonda. As determinações foram feitas em três níveis de temperatura: com a amostra à temperatura ambiente, com a amostra refrigerada (temperatura entre 3 e 6 °C) e com a amostra totalmente congelada (temperatura de -39°C). Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 4.8.

Observa-se que a faixa de variação de \bar{k} no cação cru compreende valores desde 0.31 até 0.39 kcal/hm°C. Esses valores estão sensivelmente abaixo de valores encontrados na literatura (Tabela 2.2). Já os valores para amostras congeladas são bem mais elevados, próximos da do gelo, não havendo uma variação tão grande entre amostras cruas e cozidas.

O fator que mais afeta a condutividade térmica é o conteúdo de água. Considerando-se que a 0°C a condutividade térmica da água é de 0.475 kcal/hm°C e a do gelo é de 1.90 kcal/hm°C, o "k" do cação deve ser aproximadamente quatro (4) vezes a do filé cru. Isto foi confirmado nos ensaios, conforme os valores médios da Tabela 4.8.

Observando-se os resultados apresentados (Tabela 4.8) nota-se uma variação apreciável no valor de "k" entre os níveis de temperatura em torno de 23°C e 5°C, mas sem uma tendência definida. A condutividade aumenta com a temperatura no cação D e E, e diminui no cação B. Já o valor da condutividade para o peixe cozido parece não ser afetado pela temperatura acima do ponto de congelamento.

Tabela 4.8: Valores experimentais da condutividade térmica (k), a vários níveis de temperatura, de caçaço B, D e E.

Caçaço	tipo	Temp.(°C)	\bar{k} kcal/h m°C	%água	Mín.k/Máx.k
B	cru	22	0.355	80.55	0.346 - 0.368
	cru	3	0.312	80.55	0.307 - 0.324
D	cru	23	0.348	77.85	0.336 - 0.358
	coz.	23	0.373	73,47	0.343 - 0.403
	cru	6	0.391	77.85	0.347 - 0.418
	coz.	6	0.377	73,47	0.351 - 0.398
E	cru	21	0.351	85.31	0.339 - 0.366
	coz.	21	0.357	81.34	0.325 - 0.384
	cru	5	0.390	85.31	0.384 - 0.396
	coz.	5	0.356	81.34	0.338 - 0.371
	cru	-39	1.563	85.31	1.271 - 1.569
	coz.	-39	1.548	81.34	1.545 - 1.674

Acima do ponto de congelamento tem sido reportadas correlações lineares para a variação do "k" em função da temperatura (SWEAT et al, 1973; MASCHERONI et al, 1977). Na simulação numérica do presente trabalho, contudo, a condutividade térmica de cada caçaço foi considerada constante para temperaturas acima do ponto de congelamento (k_0), utilizando-se para tal os valores do caçaço refrigerado da Tabela 4.8. Para temperaturas abaixo do ponto de congelamento (T_{ic}) foi utilizada a equação de Schwartzberg (equação 2.10) para o cálculo do "k".

Na simulação (Capítulo 5), também foi utilizada a densidade de cada caçaço, obtida conforme descrito na seção 3.2.4.4 do Capítulo anterior (Materiais e Métodos).

4.7 - CURVAS DE CONGELAMENTO

No total foram realizados vinte e três (23) ensaios de congelamento com cação cru e cozido mais oito (8) duplicatas. Os ensaios foram realizados com amostras de 2 e 3 cm de espessura, três níveis de temperatura do fluido refrigerante, e, ainda, com amostras submetidas a diversas pressões. A programação dos ensaios foi iniciada com cação cru, sem pressão, com diferentes espessuras e temperaturas de banho. Posteriormente fixou-se a temperatura do banho e a espessura, mudando-se a pressão tanto para o cação cru quanto para o cozido.

Não houve diferenças detectáveis na maioria dos valores de temperatura obtidos a partir de termopares localizados na posição mais central e mais lateral no MCCPU, exceto alguns (15%) que apresentaram uma diferença não superior a $\pm 0,3^{\circ}\text{C}$. Concluiu-se portanto, que a transmissão de calor pode ser considerada unidirecional.

As curvas de congelamento do presente estudo apresentaram uma forma geral típica, conforme a localização dos termopares. A curva da Figura 4.9, foi levantada com uma amostra de 3 cm de espessura do cação E, colocado em um banho a -35°C .

A curva "A" (Figura 4.9) se refere ao ponto central da amostra (a 2,85 cm da superfície). Ela é composta basicamente de 3 regiões. A primeira região compreende o trecho entre a temperatura inicial do filé (7.6°C) e a inflexão do patamar central, com temperaturas em torno de -1.5°C . A segunda região compreende o platô, que está razoavelmente definido. A inflexão

mais acentuada no fim deste platô define o início da terceira região, composta de um segundo abaixamento de temperatura, mais acentuado que o primeiro, até a curva tender a se tornar assintótica à temperatura do próprio meio refrigerante.

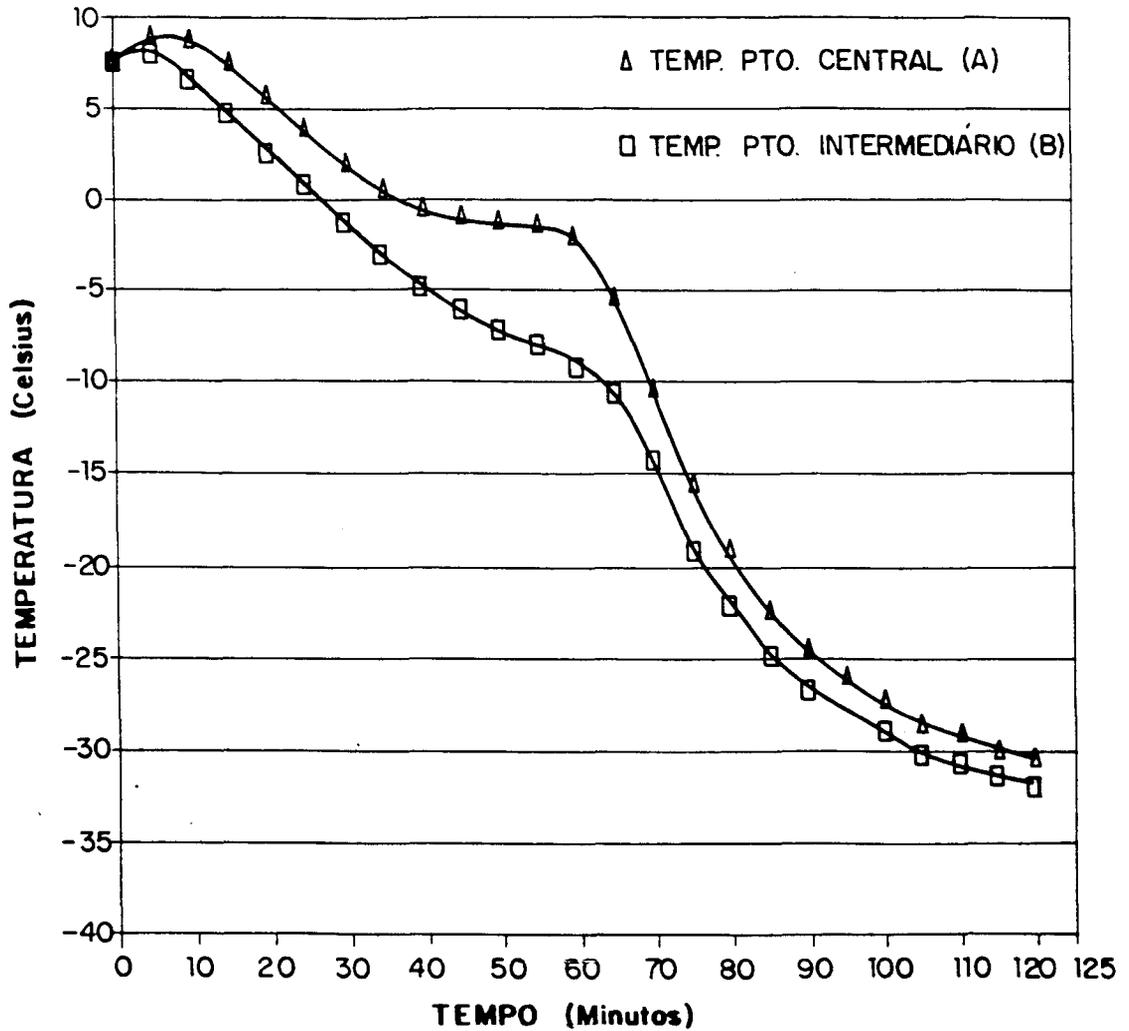


Figura 4.9: Curva de congelamento do caço E (Ensaio E6 - Apêndice A). A: curva no ponto central; B: curva no ponto intermediário. ($\rho = 1028 \text{ kg/m}^3$)
 $T_{\text{banho}} = -35^\circ\text{C}$.

O formato geral da curva, vem confirmar inúmeros resultados experimentais encontrados na literatura, inclusive os de KLEEBERG

(1986). Excessão no entanto deve ser feita para a elevação inicial da temperatura nos primeiros dez minutos do ensaio. Esse comportamento anômalo repetiu-se em quase todos os ensaios, registrando elevações de até 2°C (ensaio B5 - Apêndice A), nos primeiros dez minutos de processo. Apenas em alguns dos ensaios a temperatura se manteve constante no início, fato que é previsto pela teoria pois corresponde à demora necessária para a onda térmica conseguir sensibilizar o plano central.

Foram avaliadas várias hipóteses que explicassem essa elevação, como por exemplo a condução de calor através do termopar, ou a inércia térmica da chapa e do material isolante que compunha o MCCPU. A análise indicou entretanto, que esses efeitos poderiam produzir alterações que seriam de ordem de grandeza inferiores ao registrado. Fenômenos localizados, como uma condensação de vapor d'água na superfície exposta do caçã, antes de receber o êmbolo contendo o termopar não explicariam o fato desse comportamento também ocorrer no ponto intermediário (curva B da Figura 4.3).

O platô que caracteriza a segunda região, corresponde à intensa formação de gelo que ocorre sobretudo entre -1.5°C e -2.0°C . A teoria indica que ele não deve se manter constante numa temperatura definida, mas sofrer um abaixamento gradual. O platô seria mais acentuado se a curva correspondesse exatamente ao ponto central da amostra, isto é, rente à base do êmbolo. No MCCPU o elemento sensor da temperatura estava localizado a 1.5 mm dessa face, imerso no caçã. Conforme simulação de JOSHI & TAO (1974) um pequeno afastamento pode ter considerável efeito sobre

o histórico de temperatura.

Percebe-se que a queda de temperatura na terceira região é mais brusca do que na primeira região devido ao aumento de condutividade da amostra, já parcialmente congelada, e ao menor calor específico. No final, a curva se torna assintótica à temperatura do banho devido a pequena diferença de temperatura amostra-banho.

A curva "B" (Figura 4.9), relativa a uma posição intermediária do termopar, tem comportamento diverso, pois não apresenta um patamar definido mas um abaixamento gradual da temperatura. O início e o fim da curva tem inclinação semelhante a da curva A (Figura 4.9), chegando inclusive a apresentar a mesma elevação de temperatura após cinco minutos de processo.

É interessante observar que na região onde deveria acontecer a mudança de fase, a temperatura continua abaixando normalmente até perto de -10°C , quando ocorre uma inflexão acompanhando novamente a curva "A". Isto acontece porque existem grandes gradientes de temperatura no interior da amostra, justamente no momento do início de congelamento. O calor latente que é retirado de um local é suprido pelo calor das camadas adjacentes que também diminuem a sua temperatura. Indo em direção ao meio da amostra, cada vez menos material tem condições de suprir de energia as camadas precedentes, chegando-se num limite no plano central, quando então a temperatura se mantém constante na maior parte da mudança de fase.

4.7.1 - Efeito da Temperatura do Refrigerante

A temperatura do refrigerante é o parâmetro que mais influencia a cinética de congelamento e será tratada com mais detalhes a seguir. Isto pode ser exemplificado no histórico de temperatura do caçõo "B" (Figuras 4.10, 4.11 e 4.12), com mesma temperatura inicial (7.0°C), congelado a três níveis de temperaturas de banho, respectivamente -25°C , -35°C e -45°C . Evidencia-se nesse exemplo que para uma mesma espessura de filé, quanto maior a diferença de temperatura entre o banho e o filé, mais rapidamente ocorre o congelamento da amostra. Há entretanto, uma aparente desproporcionalidade, pois as alterações entre as curvas das Figuras 4.10 e 4.11 são muito mais acentuadas do que as entre as curvas das Figuras 4.11 e 4.12. Os tempos necessários para que o centro do filé atingisse -10°C e -18°C variou consideravelmente como pode ser observado na Tabela 4.9:

Tabela 4.9: Tempos de congelamento à diversas temperaturas de banho.

$T_{\text{banho}}(^{\circ}\text{C})$	Potencial	tempo(-10°C)	tempo(-18°C)
-25	23.5	106.4 min.	135.0 min.
-35	33.5	62.3 min.	70.0 min.
-45	43.5	57.9 min.	63.8 min.

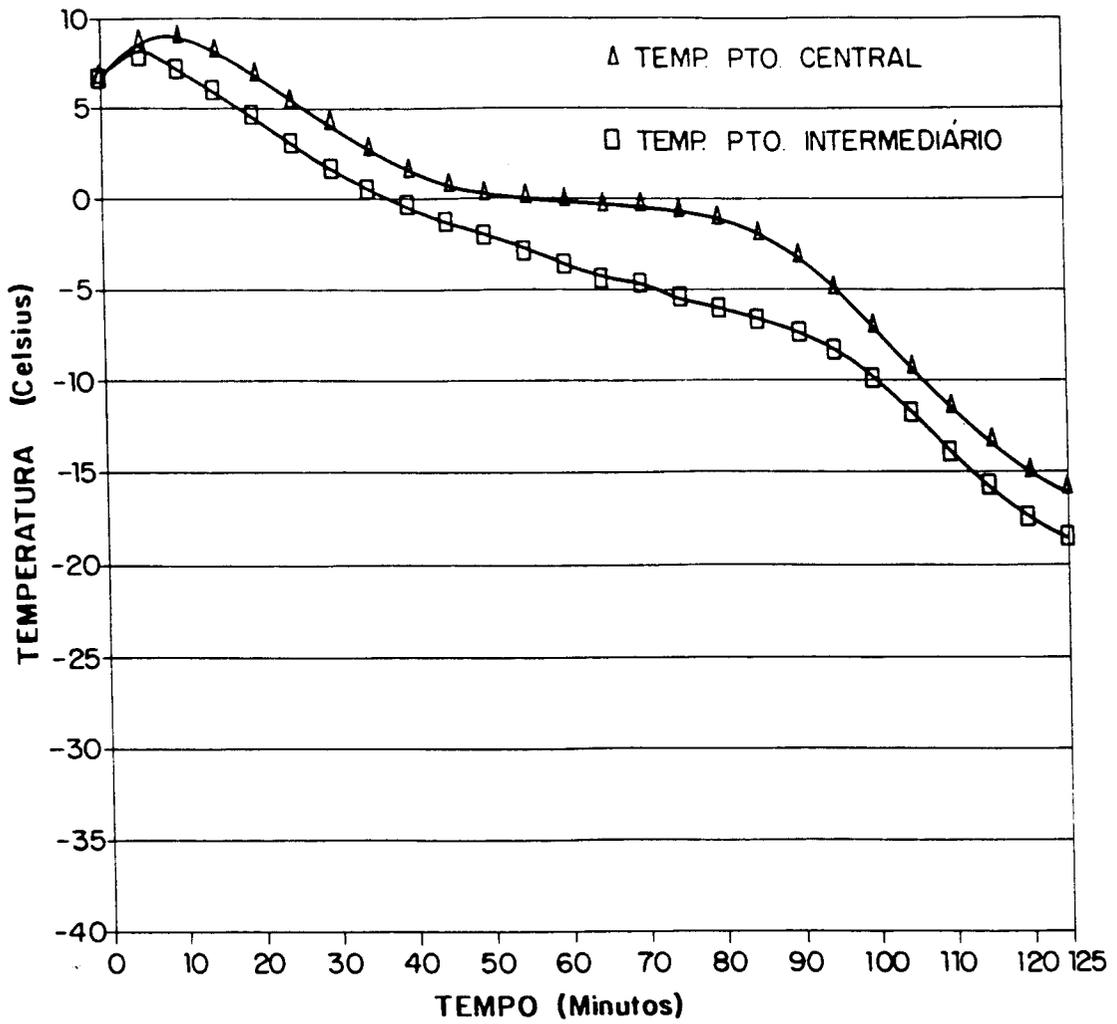


Figura 4.10: Curva de Congelamento do cação B (Ensaio B5-
Apêndice A) à $T_{\text{banho}} = -25^{\circ}\text{C}$ ($\rho = 1054 \text{ kg/m}^3$).

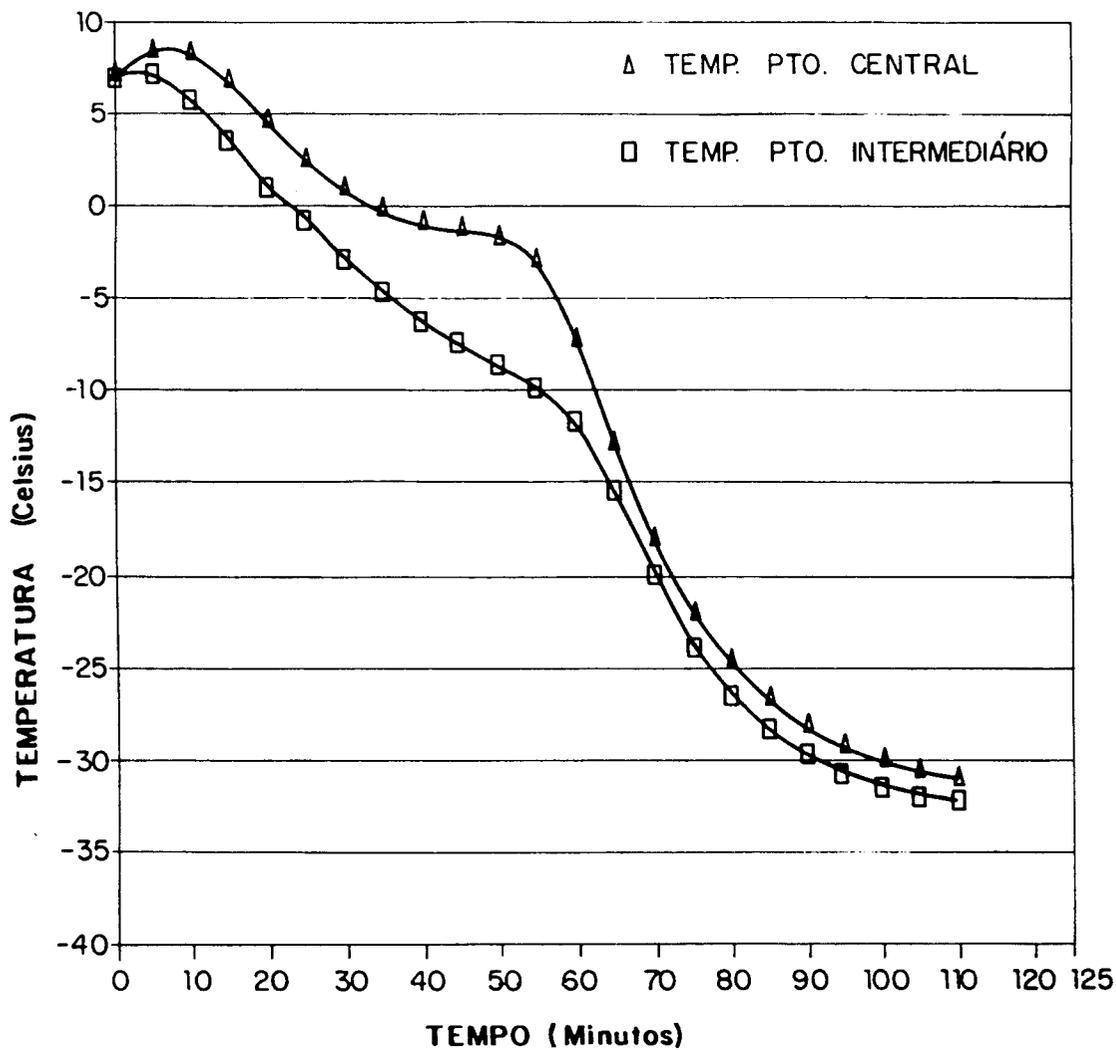


Figura 4.11: Curva de Congelamento do cação B (Ensaio B4 - Apêndice A) à $T_{banho} = -35^{\circ}\text{C}$ ($\rho = 1054 \text{ kg/m}^3$).

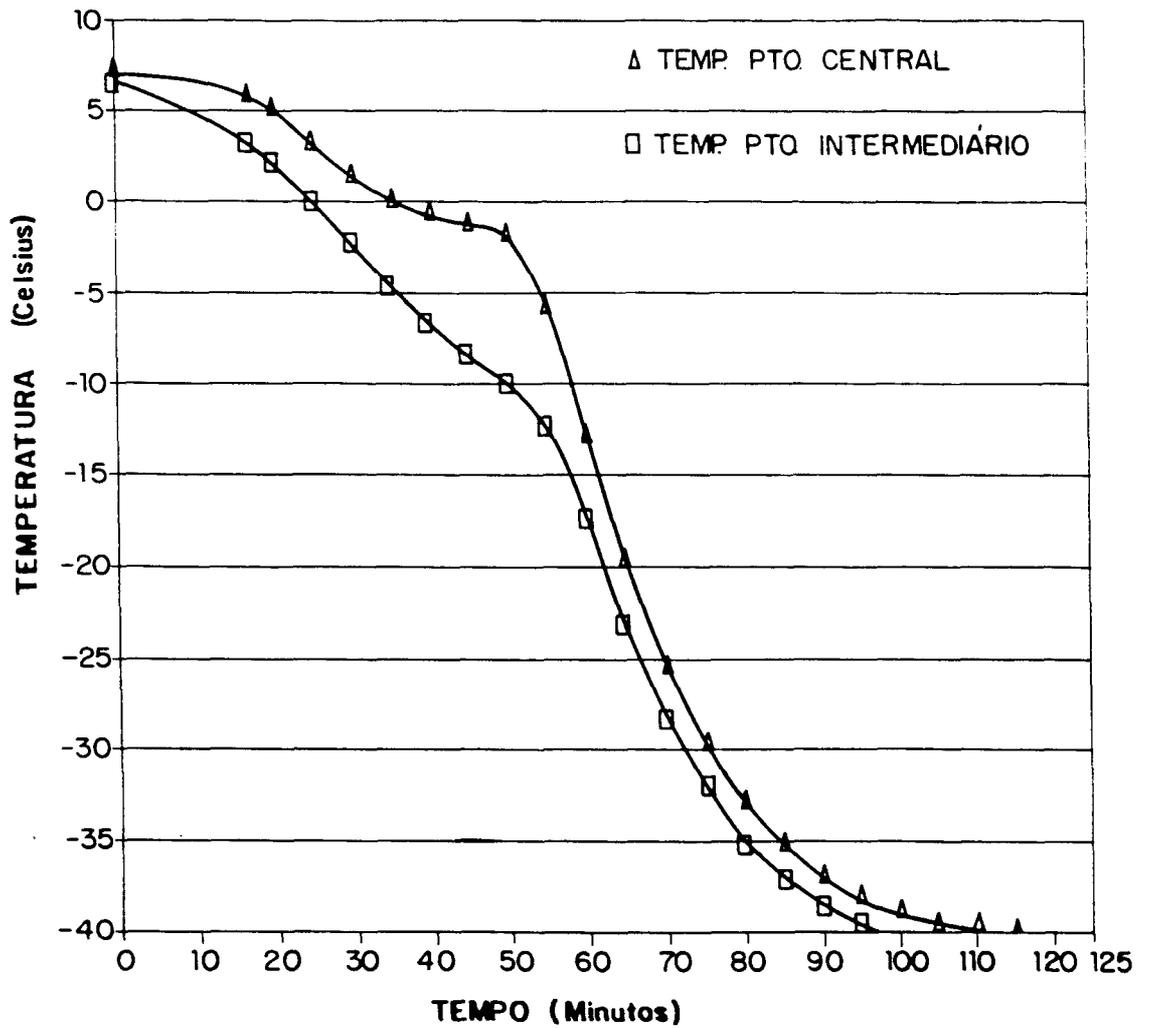


Figura 4.12: Curva de Congelamento do cação B (Ensaio B6 -
 Apêndice A) à $T_{\text{banho}} = -45^{\circ}\text{C}$ ($\rho = 1054 \text{ kg/m}^3$).

Para efeito de congelamento, o potencial para a transmissão de calor é a diferença entre a temperatura do banho e o ponto de congelamento (Tabela 4.9). Os resultados encontrados indicam claramente que o potencial de temperatura não deve ser o único fator a afetar a cinética de congelamento, mas que temperaturas de banho mais baixas por anteciparem a formação de gelo nas camadas superficiais, aumentam a condutividade térmica da mesma.

A partir desse fato pode-se dizer que a temperatura do meio frigorífico deve ser inferior a -25°C , com a ressalva de que para temperaturas abaixo de -35°C seria necessária uma avaliação econômica do processo.

4.7.2 - Efeito da Espécie de Cação

Devido ao alto teor de umidade do cação "E", e pelo fato deste parâmetro ser o de maior influência sobre todas as propriedades termofísicas, era válido pensar que este cação se comportaria de maneira diferenciada dos demais utilizados nesse trabalho. Contudo, não foi observada nenhuma indicação de que seu comportamento no congelamento seja em algum ponto, diferente da de outros cações. Esperava-se por exemplo um patamar mais pronunciado devido à maior porcentagem de água. Isto não foi observado, provavelmente porque este cação também apresentou o maior coeficiente de água ligada ($b = 0.397$), indicando que uma maior parte desta água não cedeu seu calor latente de solidificação.

4.7.3 - Efeito da Cocção

Com a cocção há uma diminuição da umidade (no cação E de 85% para 81%) e um colapso na estrutura que permite uma melhor acomodação e compactação do material dentro do MCCPU. Isto

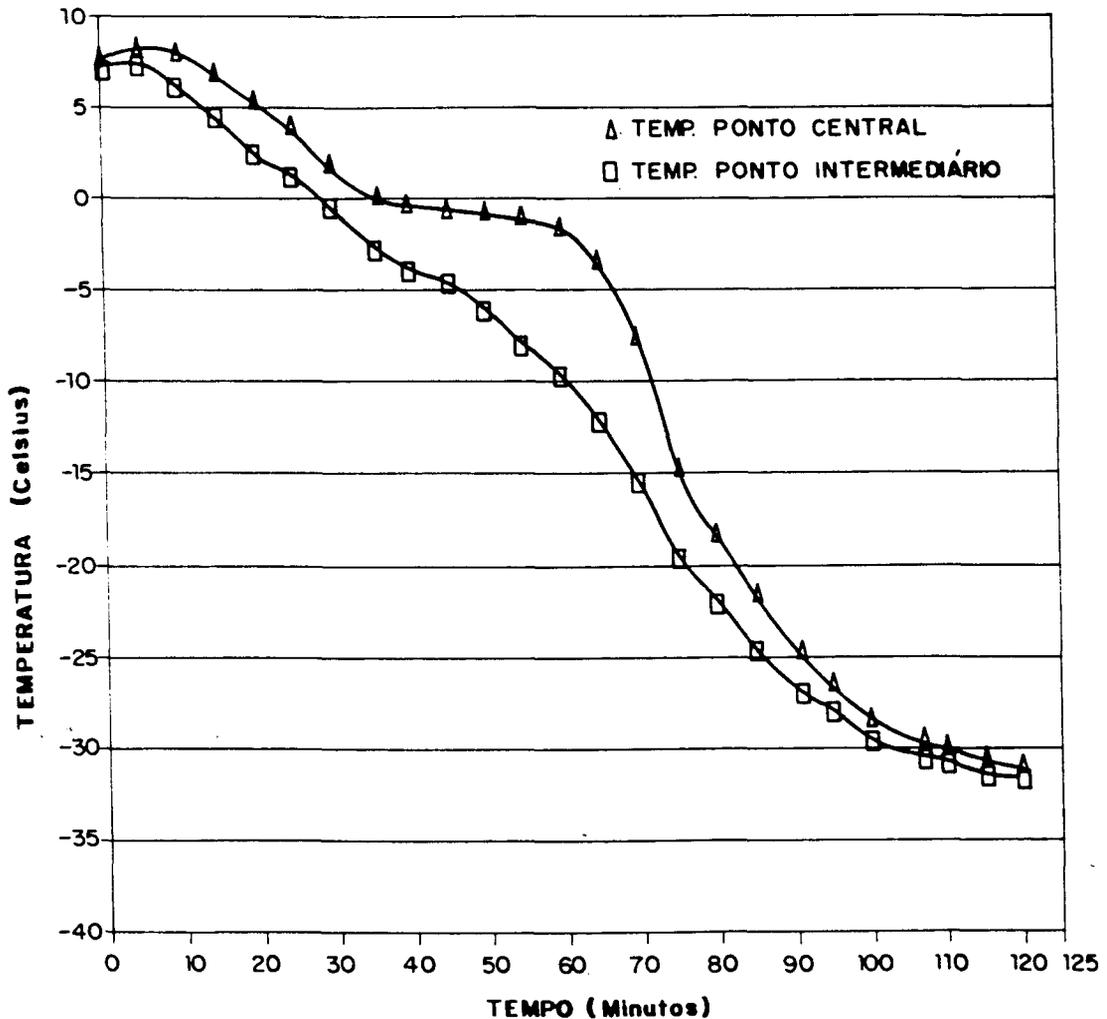


Figura 4.13: Curva de Congelamento do cação E cru (Ensaio E5- Apêndice A) à $T_{\text{banho}} = -35^{\circ}\text{C}$ ($\rho = 1020\text{kg/m}^3$).

entretanto, parece não ter influenciado a condutividade térmica e a densidade do caçãõ, mas chegou a diminuir um pouco o parâmetro de água ligada (b). Esses fatores podem explicar a pouca diferença observada no congelamento do caçãõ E cru (Figura 4.13) comparada com a do caçãõ E cozido (Figura 4.9).

As curvas obtidas nos ensaios com caçãõ cozido entretanto, foram melhor definidas (melhor reprodutibilidade nos pontos) do que as de caçãõ cru.

4.7.4 - Efeito da Pressão Estática sobre a Amostra

Os ensaios E1, E3, E5 e E7 (Apêndice A) foram feitos com o caçãõ cru, sob pressão crescente de 0 kgf/cm² (E1) até 0.075 kgf/cm² (E7) aplicada sobre o êmbolo e conseqüentemente sobre a amostra a ser congelada. Há um aparente efeito positivo na aplicação de uma leve pressão fazendo com que diminua o tempo de congelamento, mas a tendência não é conclusiva e precisa ser confirmada com um maior número de ensaios.

No caçãõ cozido, esperava-se que uma maior pressão influenciasse de maneira mais detectável a velocidade de congelamento. Isto não se revelou mesmo no ensaios em duplicata, pois não foram encontrados dados coerentes como pode ser observado nos ensaios E2, E4 e E6 e também nos ensaios realizados em data posterior, E8, E9, E10 e E11 (Apêndice A).

A literatura (Seção 2.1.1) registra que em congeladores a placas a pressão tem apreciável efeito sobre a velocidade de congelamento. Os resultados da presente pesquisa indicam que isso

possivelmente se deva a um melhor contato entre a embalagem e as placas (melhor h efetivo) do que devido a compactação do alimento.

4.7.5 - Efeito da Espessura

Os ensaios foram feitos com duas espessuras, a saber 2 e 3 cm. Os tempos de congelamento obtidos com essas duas espessuras, a três temperaturas diferentes de banho, estão apresentados abaixo (Tabela 4.10).

Tabela 4.10: Tempos de congelamento com temperaturas de banho de -25° , -35° e -45° C, até T_{final} de -10° e -18° C.

Ensaio	Temp. ($^{\circ}$ C)	Espess.	tempo (-10° C)	tempo (-18° C)
B1	-25	2.0	56.58 min.	64.2 min.
B3	-35	2.0	37.5 min.	42.7 min.
B2	-45	2.2	37.2 min.	35.0 min.
B5	-25	3.0	106.4 min.	135.0 min.
B4	-35	2.8	62.3 min.	70.0 min.
B6	-45	3.1	57.9 min.	63.8 min.

Sabendo-se que a mudança de fase represente a principal contribuição ao tempo total de congelamento, podemos considerar que o efeito da variação da espessura esteja ponderado pela Equação de Plank. Sendo assim, o tempo necessário para congelar uma placa de 3 cm de espessura seria entre $3/2$ (quando a resistência externa a transmissão de calor dominasse) e $(3/2)^2$ (caso a resistência à condução no sólido dominasse) o tempo utilizado na placa de 2 cm. Os valores encontrados no presente estudo se situam exatamente no meio desses limites (Tabela 4.10).

V - MÉTODOS NUMÉRICOS E CÁLCULOS SIMPLIFICADOS PARA DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE CONGELAMENTO

Inicialmente será apresentada uma exposição sucinta do método numérico utilizado, explicitando os valores das propriedades físicas usadas. A seguir, um comentário rápido a respeito do fluxograma computacional, do número de pontos nodais utilizados e do enquadramento dos pontos experimentais. Os resultados da simulação serão comentados a seguir, apontando-se desvios e possíveis erros.

Na seqüência serão comparados os tempos de congelamento obtidos experimentalmente com aqueles obtidos pela simulação numérica e por métodos simplificados.

5.1 - MÉTODOS NUMÉRICOS

O programa computacional utilizou o método de diferenças finitas explícito na entalpia. Ele consiste no cálculo da

entalpia de um ponto no instante seguinte, com base em dados de temperatura e condutividade térmica deste ponto no instante atual, conforme as equações de diferença.

No presente estudo utilizou-se a condição de contorno do tipo convectivo na superfície (CLELAND & EARLE, 1977b), onde:

$$h (T_{\infty} - T_s) = - k \left(\frac{\delta T}{\delta x} \right)_{x=0} \quad p/ \quad t > 0 \quad (5.1)$$

A condição de simetria no centro, ou fluxo de calor nulo no plano central da amostra foi usada como segunda condição de contorno:

$$\left(\frac{\delta T}{\delta x} \right)_{\text{centro}} = 0 \quad (5.2)$$

Como condição inicial supoz-se temperatura uniforme em toda a amostra :

$$T = T_{\text{inicial}} \quad p/ \quad t = 0 \quad (5.3)$$

No presente estudo a formulação em diferenças finitas parte de balanços de energia nos pontos nodais de uma malha finita, de geometria unidimensional, conforme Figura 5.1. O espaço entre a superfície e o centro da placa foi dividido em $M-2$ elementos no interior e dois meios elementos, um na superfície e outro no centro, usando-se M pontos nodais.

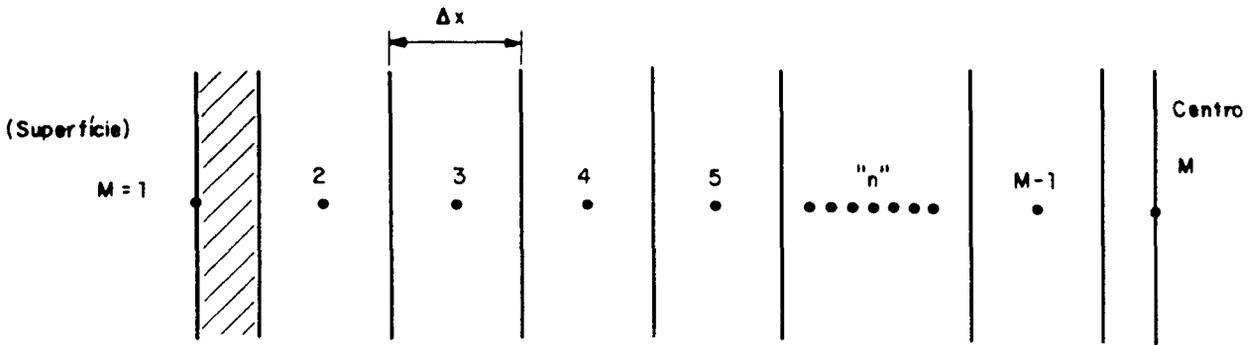
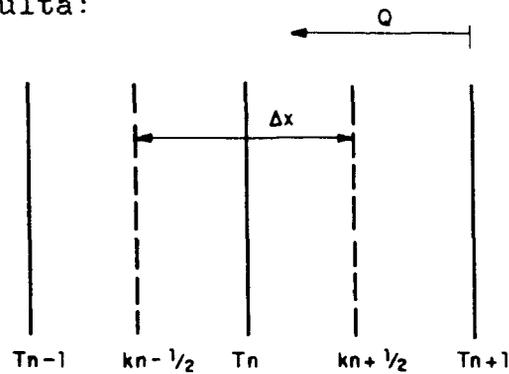


Figura 5.1: Representação nodal da placa.

O balanço de calor para um elemento de área da seção transversal unitária no ponto interior "n", entre os instantes de tempo i e i+1 resulta:



Q chega - Q sai = Q acumulado

$$Q \text{ chega} = k_{n+1/2}^i \cdot A \cdot \frac{T_{n+1}^i - T_n^i}{\Delta x}$$

$$Q \text{ sai} = k_{n-1/2}^i \cdot A \cdot \frac{T_n^i - T_{n-1}^i}{\Delta x}$$

$$Q \text{ acumula} = \rho \cdot A \cdot \Delta x \cdot C_p \cdot \left[\frac{T_n^{i+1} - T_n^i}{\Delta t} \right]$$

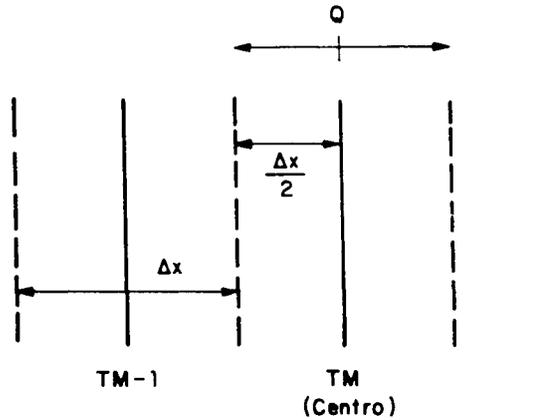
então,

$$\rho \cdot C_p \left[\frac{T_n^{i+1} - T_n^i}{\Delta t} \right] = \frac{1}{\Delta x^2} \left[k_{n+1/2}^i (T_{n+1}^i - T_n^i) - k_{n-1/2}^i (T_n^i - T_{n-1}^i) \right]$$

como ($\rho \cdot C_p \cdot T$) é a entalpia por unidade de volume, podemos escrever :

$$\frac{H^{i+1} - H^i}{\Delta t} = \frac{1}{\Delta x^2} \left[k_{n+1/2}^i (T_{n+1}^i - T_n^i) - k_{n-1/2}^i (T_n^i - T_{n-1}^i) \right] \quad (5.4)$$

A análise para o ponto central(M) pode ser feita de maneira semelhante:



Q chega = 0

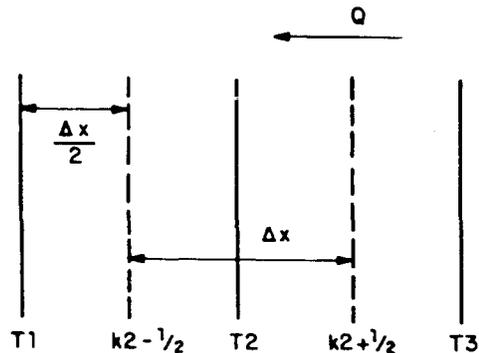
$$Q \text{ sai} = k \cdot A \frac{T_M^i - T_{M-1}^i}{\Delta x}$$

$$Q \text{ acumula} = \rho \cdot C_p \cdot A \cdot \frac{\Delta x}{2} \cdot \frac{T_M^{i+1} - T_M^i}{\Delta t}$$

Fazendo o balanço resulta :

$$\frac{H^{i+1} - H^i}{\Delta t} = \frac{-2}{\Delta x^2} k_M (T_M^i - T_{M-1}^i) \quad (5.5)$$

Na superfície o balanço utilizando a condição de contorno convectiva resulta na seguinte formulação:



$$\begin{aligned}
Q_{\text{chega}} &= k_{i+1/2} \cdot A \cdot \frac{T_2^i - T_1^i}{\Delta x} \\
Q_{\text{sai}} &= h \cdot A \cdot (T_1^i - T_{\infty}^i) \\
Q_{\text{acumula}} &= \rho \cdot C_p \cdot A \cdot \frac{\Delta x}{2} \cdot \frac{T_2^{i+1} - T_1^i}{\Delta t} \\
\frac{H_1^{i+1} - H_1^i}{\Delta t} &= \frac{2}{\Delta x} \left[k_{i+1/2} \cdot \frac{T_2^i - T_1^i}{\Delta x} \cdot h \cdot (T_1^i - T_{\infty}^i) \right] \quad (5.6)
\end{aligned}$$

As Equações 5.4, 5.5 e 5.6 constituem a base da formulação da entalpia. Estas equações explicitam a entalpia dos pontos nodais nos níveis de tempo $i+1$ em termos de parâmetros conhecidos do nível de tempo i .

5.1.1 - Valores das Propriedades Físicas Utilizadas

Alguns valores de variáveis no programa foram fixados, como é o caso: da entalpia de congelamento da água ($\Delta H_0 = 79,2$ kcal/kg); da temperatura de referência ($T_r = -40^\circ\text{C}$); da temperatura inicial de congelamento ($T_{ic} = -1.5^\circ\text{C}$); e da temperatura de congelamento da água pura ($T_o = 0^\circ\text{C}$). Também foi admitido como 0.26 o valor médio do coeficiente de água ligada "b", e o coeficiente de transmissão de calor por convecção "h", como sendo igual a 135 kcal/hm²C, conforme já anteriormente descrito (Capítulo 4).

Os demais parâmetros foram calculados da seguinte forma:

- Calor específico, C_p , pela equação de Dickerson (2.12);
- Entalpia, $H(T)$: quando $T > T_{ic}$, por $H(T) = C_p \cdot \Delta T$
: quando $T < T_{ic}$, pela Equação (2.11);
- Condutividade térmica, $K(T)$:

: quando $T > T_{ic}$, fazendo $K(T)=k_0$;

: quando $T < T_{ic}$, pela equação (2.10)

- Condutividade térmica média, k_m , pela interpolação linear dos valores em dois pontos nodais adjacentes.

Após a determinação da entalpia no instante posterior, pelas Equações 5.4, 5.5 e 5.6, calculou-se a temperatura correspondente. Para tanto, a equação de entalpia foi rearranjada deixando a temperatura como variável dependente, resultando numa equação de 2^o grau. Somente uma das raízes era fisicamente consistente, correspondendo a nova temperatura do ponto nodal.

Para minimizar o uso de memória computacional, só se armazenava dados em dois níveis de tempo, o atual e o posterior, descartando-se os outros.

Tres dados de trabalho, definidos previamente, complementam o arquivo de entrada:

- 1 - Dx , espaçamento entre os pontos nodais (define o número de pontos nodais);
- 2 - Dt , incremento de tempo, dado pelo limite de Mannapperuma e Singh (Equação 2.7);
- 3 - Número de vezes que o programa deve ser executado antes de armazenar os resultados no arquivo de saída.

5.1.2 - Fluxograma Computacional

O fluxograma simplificado da Figura 5.2 mostra a seqüência de cálculo do programa de simulação de tempos de congelamento.

Após a definição de variáveis e de fórmulas, são calculadas

as condições iniciais em cada ponto. Então, seguindo o esquema de JOSHI & TAO (1974), são calculadas as entalpias no instante seguinte por meio das equações de diferença para os pontos da superfície em contato com o banho refrigerante, os pontos intermediários e o ponto central. Estas entalpias são convertidas em temperaturas, em cada ponto. Na temperatura de cada ponto são avaliadas a condutividade térmica e por fim a condutividade média entre os pontos adjacentes.

No programa trabalhou-se somente com dois instantes de tempo, o atual e o posterior, sendo os outros abandonados para não sobrecarregar a memória da "CPU" do microcomputador. Os resultados são gravados em arquivo (de 5 em 5 minutos), conforme definido pelo número de iterações (INTER).

Opcionalmente a matriz de 16 pontos era reduzida para uma matriz de 4 pontos, transformando-se em determinado momento as temperaturas dos pontos de número 1, 6, 11 e 16 nos pontos 1, 2, 3 e 4. Este momento ocorria quando cerca de 2/3 da espessura da amostra já estivesse à temperaturas menores que -3°C .

O critério de parada era alcançado quando a diferença entre a temperatura do ponto central e a temperatura do banho era menor que 5°C .

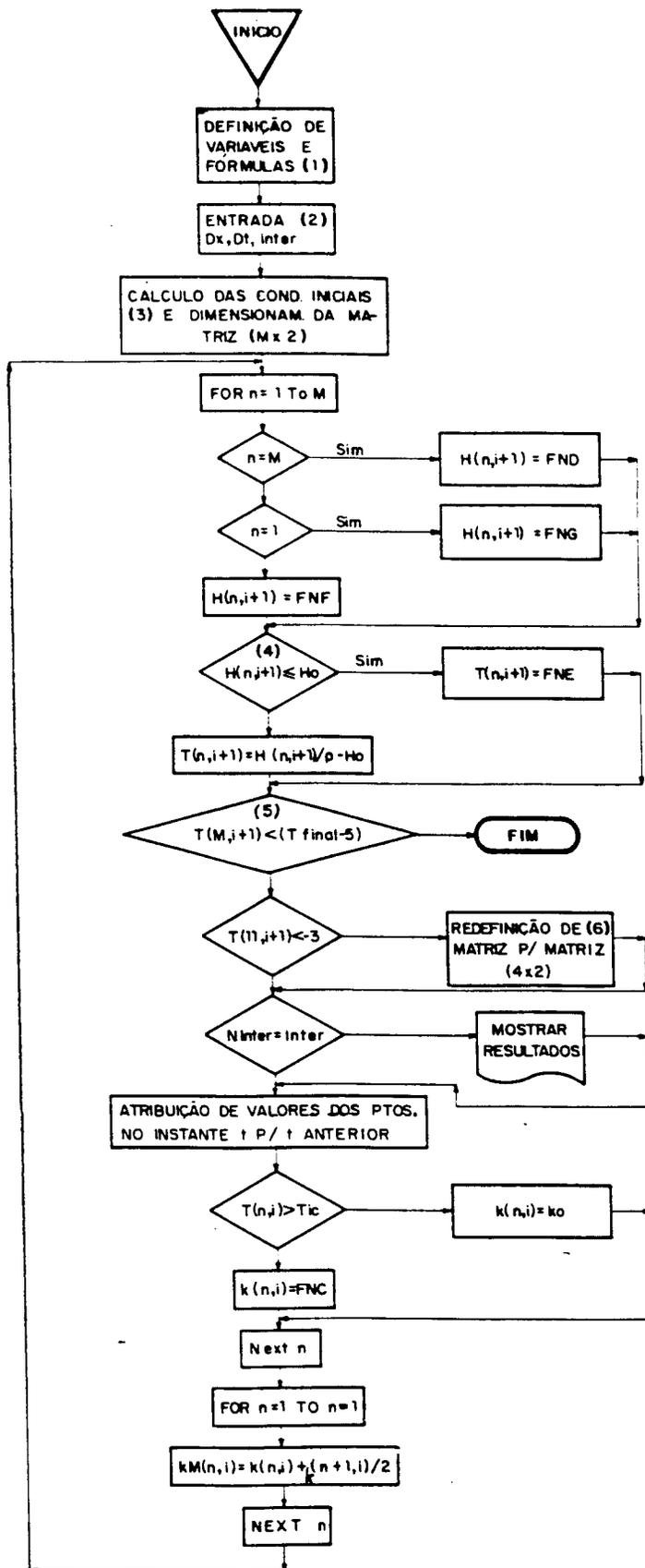


Figura 5.2: Fluxograma do programa para o cálculo do tempo de congelamento (Diferenças Finitas com base na entalpia).

(1) - Definição das seguintes variáveis: ΔH_0 , Ma , Ms , b , T_{∞} , C_f , k_f , k_o , T_{final} , L .

- Definição das Equações:

$$C_p = (0.4 + 0.6 \cdot Ma)$$

$$X = ((Ma - b \cdot Ms) \cdot \Delta H_0 \cdot (T_o - T_{ic})) / (T_o - T_r)$$

$$FNA = (C_p \cdot (T(n,i) - T_{ic}) + (38.5 \cdot (C_f + X/1.5))) \cdot \rho$$

$$FNB = ((T(n,i) - T_r) \cdot (C_f + (X/(T_o - T(n,i)))) \cdot \rho$$

$$FNC = k_f + (k_o - k_f) \cdot (T_o - T_{ic}) / (T_o - T(n,i))$$

$$FND = H(n,i) - 2 \cdot \text{TAU} \cdot k_{m(n-1,i)} \cdot (T(n,i) - (T_{n-1,i}))$$

$$FNE = ((H(n,i)/\rho + (T_r + T_o) \cdot C_f + X) \mp \text{SQR}((H(n,i+1)/\rho + (T_r + T_o) \cdot C_f + X)^2 - 4 \cdot C_f \cdot (T_r \cdot X))) / (2 \cdot C_f)$$

$$FNF = H(n,i) + \text{TAU} \cdot (k_{m(n,i)} \cdot (T(n+1,i) - T(n,i)) - k(n,i) \cdot (T(n,i) - T(n-1,i)))$$

$$FNG = (H(n,i) + (2 \cdot \text{Dt}/\text{Dx}) \cdot (k_{m(1,i)} \cdot ((T(2,i) - T(1,i))/\text{Dx})) - h \cdot (T(1,i) - T_{\infty}))$$

(2) - INTER = número de interações antes de mostrar os resultados;

(3) - $M = \text{INT}(L/(\text{Dx} \cdot 2)) + 1$

(4) - $H_o = (38.5 \cdot ((C_f + X/1.5)) \cdot \rho$

(5) - Condição de parada;

(6) - Opcional, transformar os dados para calcular a temperatura em apenas quatro pontos nodais;

5.1.3 - Número de Pontos Nodais

O programa era executado obedecendo aos critérios de Mannapperuma e Singh (Seção 2.1.3.4) calculando-se o intervalo de tempo, Dt , para a condição mais desfavorável, isto é,

adotando-se a condutividade térmica e calor específico do produto totalmente congelado (k_f e C_f) na superfície. Este critério era recalculado para cada condição de espessura da amostra e conforme a malha (Δx) adotada.

Afim de avaliar a precisão do programa, executava-se o mesmo em um número crescente de pontos nodais, até garantir uma concordância na ordem de décimos de grau centígrado. Na Tabela 5.1 constam os resultados do programa executado com malhas de 16, 28 e 40 pontos quando $L/2 = 3$ cm

Tabela 5.1: História de tempo-temperatura no ponto central, usando malha de 16, 28 e 40 pontos nodais ($L=6$ cm, $h=135$ kcal/hm² °C e $T_{banho} = -35$ °C).

tempo(min.)	T16ptos.	T28 ptos.	T40 ptos.
Δt	2.01 seg.	0.62 seg.	0.30 seg.
0	7.00	7.00	7.00
5	6.99	6.99	6.99
10	6.72	6.74	6.74
15	5.82	5.87	5.88
20	4.39	4.48	4.50
25	2.66	2.76	2.79
30	0.87	0.98	1.01
35	-0.64	-0.55	-0.52
40	-1.44	-1.40	-1.38
45	-1.50	-1.50	-1.50
50	-1.55	-1.53	-1.52
55	-2.38	-2.54	-2.59
60	-6.43	-6.73	-6.80
65	-12.27	-12.57	-12.64
70	-17.75	-18.01	-18.07
75	-22.27	-22.49	-22.54
80	-25.79	-25.96	-25.99
85	-28.42	-28.55	-28.57
tempo de execução:	5 min.	33 min.	75 min.

Observa-se que com a malha de 28 pontos é garantido um resultado consistente, pois a diferença de temperatura entre as

malhas 28 e 40 é apenas de centésimos de grau Celsius. Isto também foi verificado em outras situações físicas e, portanto, a malha 28 pode ser utilizada nos cálculos do presente trabalho com segurança e precisão, e com apreciável ganho de tempo de computação.

5.1.4 - Enquadramento da Posição dos Pontos Experimentais

Neste trabalho utilizou-se uma malha de pontos nodais com determinado espaçamento (Dx), diferente para cada simulação, em função basicamente da espessura da amostra (L), pois o número deles era prefixado (16 ou 28). O programa, então, calculava as temperaturas nestes pontos. Contudo, quando o intuito era comparar os resultados da simulação com as curvas experimentais, e como as junções dos termopares não coincidiam com algum ponto nodal, essas temperaturas tiveram que ser compatibilizadas por meio de interpolação linear das mesmas. Portanto, em todas as curvas de simulação numérica apresentadas neste trabalho, o resultado corresponde à posição dos termopares, isto é, distante 1.5 mm e 11.7 mm do centro da amostra (base do êmbolo), plano central e intermediário respectivamente.

5.1.5 - Resultados da Simulação

O programa foi executado usando os dados experimentais de todos os ensaios e a concordância geral obtida entre as curvas teóricas e práticas foi satisfatória, como se pode verificar nas

Figuras 5.3, 5.4 e 5.5, e que serão analisadas a seguir. Como exemplos, para uma análise mais detalhada, serão apresentados os resultados referentes aos ensaios B4, B6 e E4 (Apêndice A), conforme dados da Tabela 5.2.

Tabela 5.2 :Dados experimentais referentes ao cação B e E, usados na simulação numérica.

Dados	B4	B6	E4
h (kcal/hm ² °C)	135	135	135
Ma -	0.8076	0.8076	0.8134
Ms -	0.1923	0.1923	0.1865
b -	0.26	0.26	0.26
ρ (kg/m ³)	1054	1054	1025
Tbanho (°C)	-35	-45	-35
Cf (kcal/kg C)	0.4860	0.4860	0.4858
kf (kcal/hm C)	1.5626	1.5626	1.5482
ko "	0.3122	0.3122	0.3563
Tinicial (°C)	7.0	7.0	8.0
L (m)	0.0555	0.062	0.059

Os resultados experimentais e numéricos do histórico da temperatura para o plano central e intermediário estão traçados nas Figuras 5.3 a 5.5. Nestas, a curva superior sempre é referente ao plano central, e a inferior ao plano intermediário entre a superfície e o centro. Percebe-se que, apesar da simulação numérica não contemplar a elevação inicial de temperaturas obtida na prática, há, no caso do plano central, uma concordância muito boa entre as duas curvas nas tres regiões. Desvios pronunciados ocorrem apenas na fase final do congelamento, sendo mais acentuado no cação cozido (Figura 5.5), e podem ser atribuídos a uma superavaliação do valor de kf. Com relação ao plano intermediário, a tendência é oposta. A

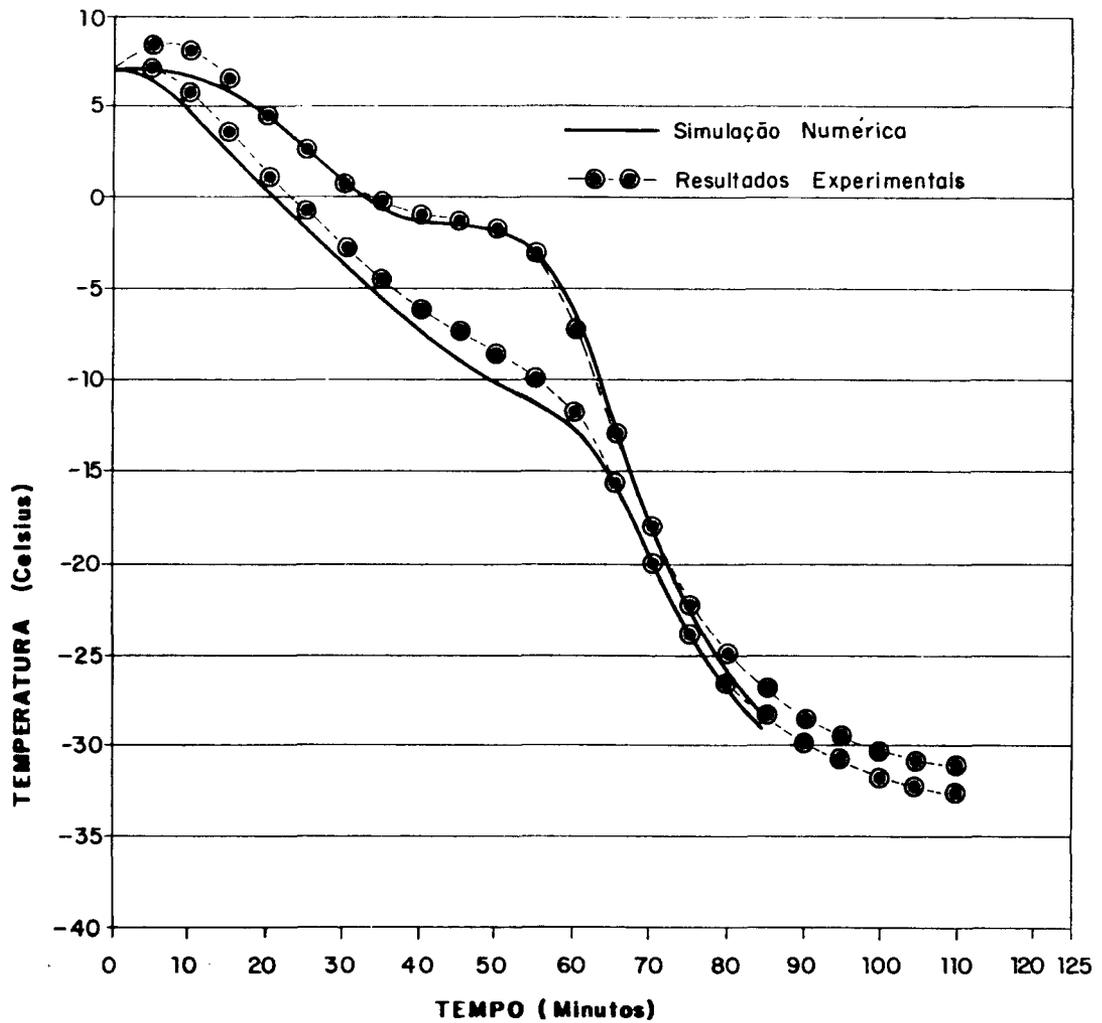


Figura 5.3: Comparação entre o histórico de temperatura experimental e a simulação numérica no congelamento de cação B, $T_{banho} = -35^{\circ}\text{C}$ (Ensaio B4). Curva superior: plano central; Curva inferior: plano intermediário.

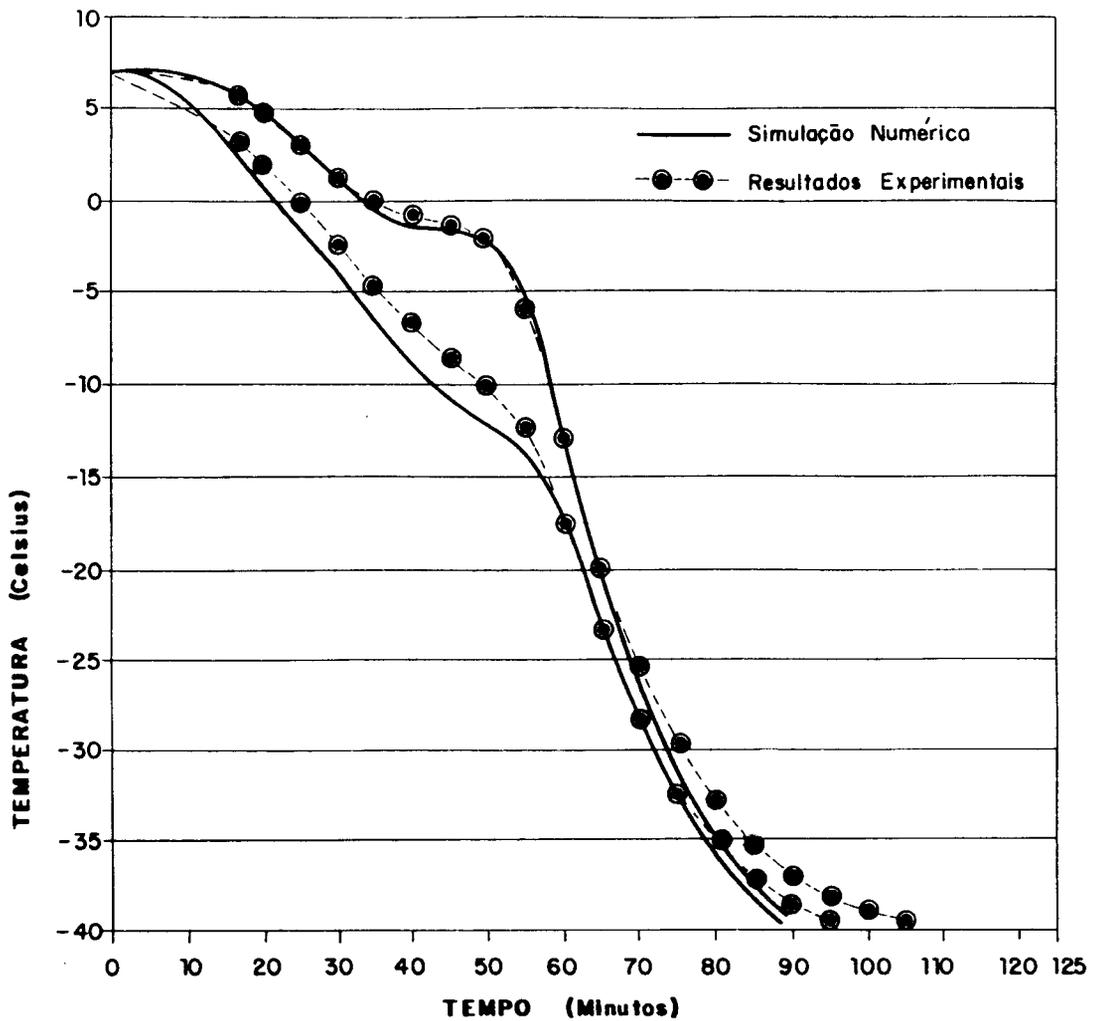


Figura 5.4: Comparação entre histórico de temperatura experimental e a simulação numérica no congelamento do caço B, $T_{\text{banho}} = -45^{\circ}\text{C}$ (Ensaio B6). Curva superior: plano central; Curva inferior: plano intermediário.

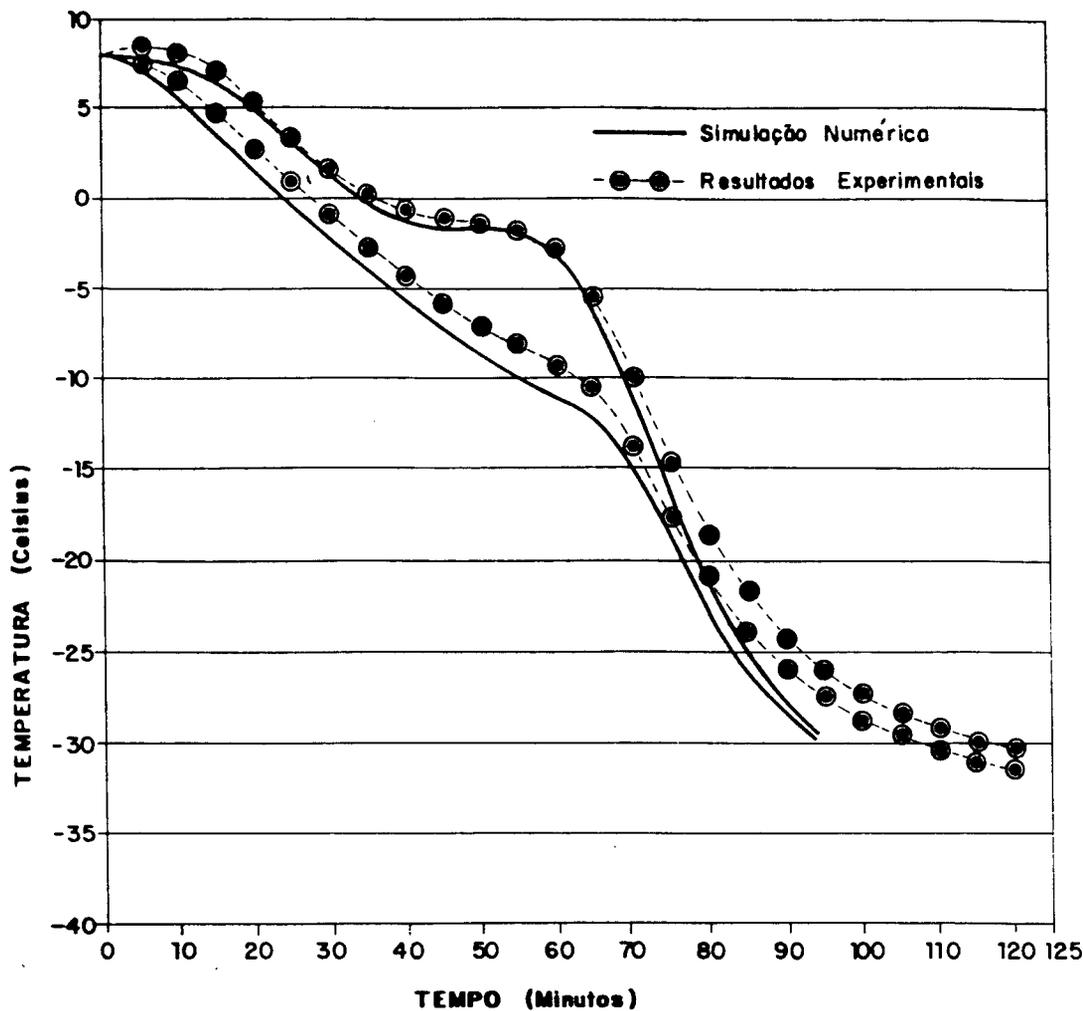


Figura 5.5: Comparação entre histórico de temperatura experimental e a simulação numérica no congelamento de cação E, $T_{banho} = -35\text{ C}$ (Ensaio E4). Curva superior: plano central; Curva inferior: plano intermediário, (cozido).

concordância é menos perfeita e a curva da simulação numérica tende a ficar abaixo dos resultados experimentais, com um melhor ajuste justamente na fase final de congelamento.

Esses desvios podem ocorrer devido a possíveis imprecisões, analisadas a seguir:

- 1 - Avaliação do h: Conforme observado na Seção 4.6.6 , apesar do programa simular o congelador de placas, a resistência externa chega a ter uma contribuição apreciável na transmissão de calor. O valor usado de $135 \text{ kcal/m}^2\text{h}^\circ\text{C}$ resultou de uma média de determinações experimentais, com considerável dispersão. A fim de avaliar sua influência foi executado o programa com valores de h majorados e diminuídos em 10% do valor experimental (148 e $122 \text{ kcal/m}^2\text{h}^\circ\text{C}$, respectivamente). Os resultados estão locados nas Figuras 5.6 e 5.7. Comparando-se o ajuste das curvas nessas figuras, com as curvas da Figura 5.3, conclui-se que, definitivamente, valores de h acima de 135 prejudicam o acerto. Diminuindo-se o valor de h ocorre um melhor ajuste na fase final do congelamento do plano central e sobretudo nas segunda e terceira região do plano intermediário, porém, maiores desacertos em outras regiões.

Uma análise com outros ensaios confirmou que o valor adequado de h deveria ficar entre 130 e 135 $\text{kcal/m}^2\text{h}^\circ\text{C}$, devendo inclusive ficar abaixo destes valores quando a temperatura do banho é diminuída. O propósito do presente trabalho não era o de ajustar a

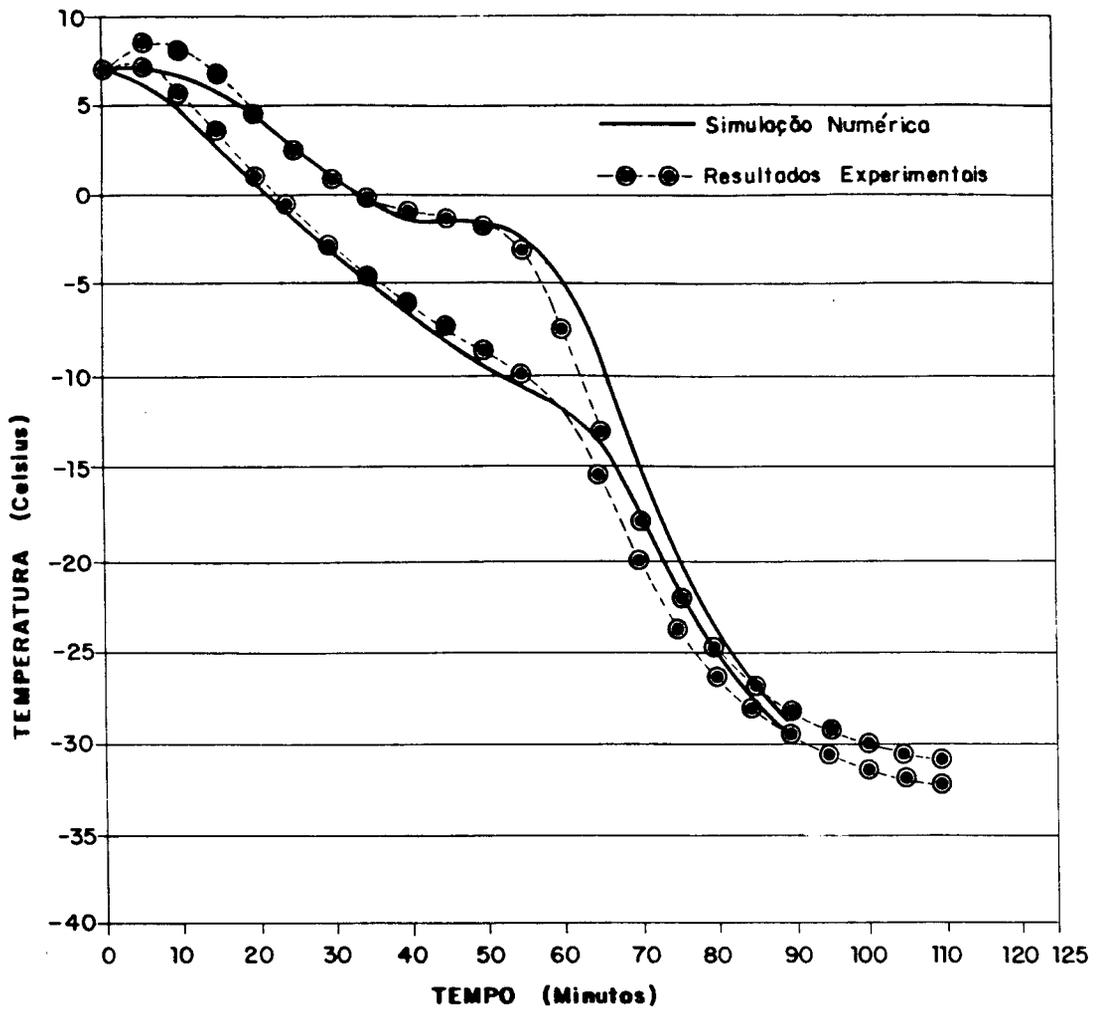


Figura 5.6: Curva de Congelamento, com coeficiente convectivo $h = 122 \text{ kcal/h}^\circ\text{C m}^2$, comparada com pontos experimentais do Ensaio B4.

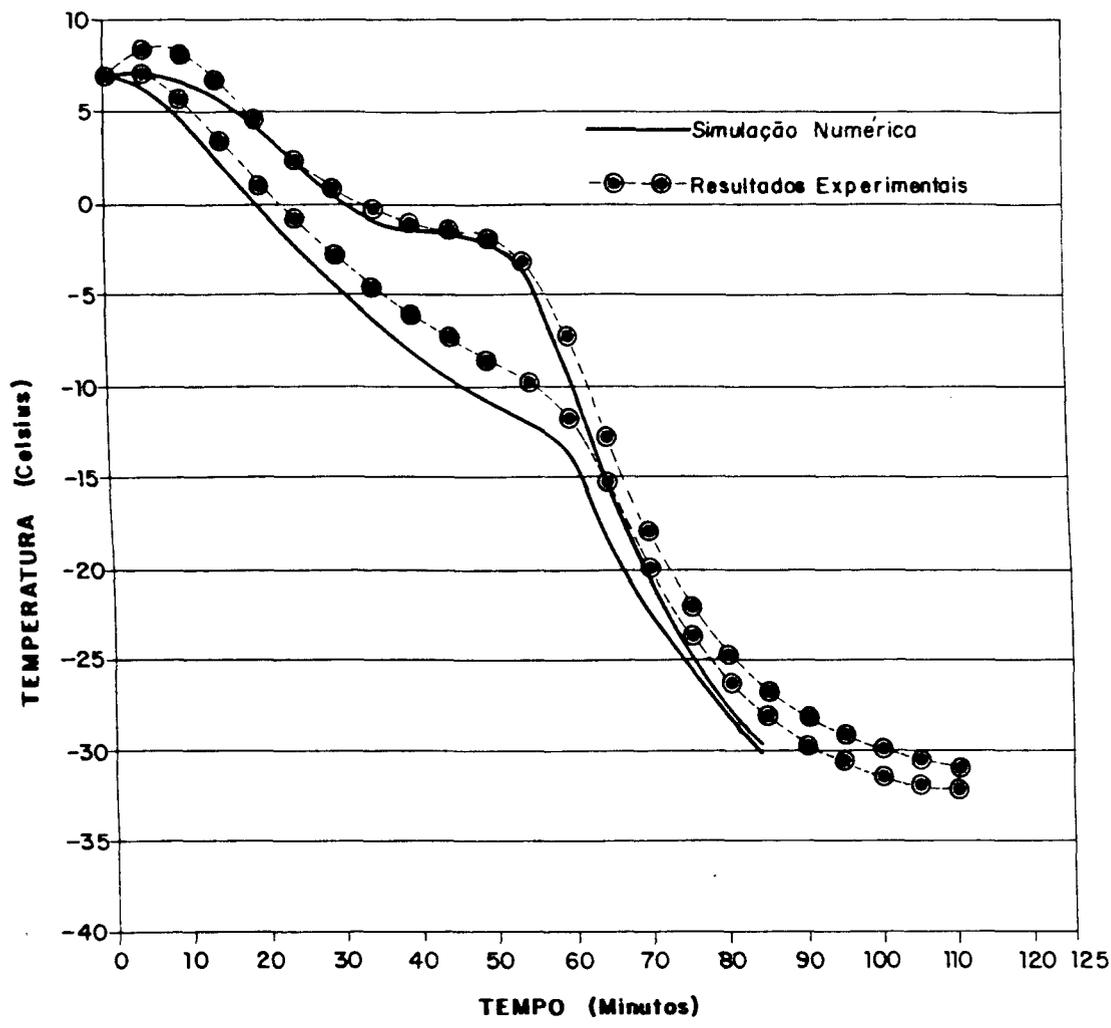


Figura 5.7: Curva de Congelamento com coeficiente convectivo $h = 148 \text{ kcal/h } ^\circ\text{C m}^2$, comparada com os pontos experimentais do Ensaio B4.

simulação numérica aos dados experimentais e sim confirmar a curva de congelamento experimental com valores dos parâmetros físicos obtidos independentemente. Nesse sentido o valor de h de $135 \text{ kcal/m}^2\text{h}^\circ\text{C}$ parece ser satisfatório.

- 2 - Efeito do k : A precisão dos resultados experimentais de k devem ser considerados com cuidado, pois apesar de serem referidos a valores calibrados, foram levantados com um instrumental que esteve em desenvolvimento na FEA/UNICAMP, e com sua operacionalidade ainda não de todo confirmada. Isto se aplica sobretudo à determinação da condutividade térmica do cação completamente congelado (-39°C), pois o equipamento não havia sido testado nesses níveis de temperatura, podendo ocorrer um erro sistemático.
- 3 - Posição do termopar: Com relação à temperatura do plano intermediário, existe uma incerteza quanto à posição exata da medida, não tanto pela localização, mas sim devido ao tamanho da junta termopar. Em média este erro gira em torno de 0.8 mm , justamente a dimensão dessa junta. Variações na posição da mesma afetam consideravelmente o histórico da temperatura (Figura 5.9), mas os desvios encontrados nas Figuras 5.3 a 5.5 são maiores do que os justificáveis pelas dimensões dessa.
- 4 - Valor de b e T_{ic} : Outra possível fonte de erros são os valores de b e T_{ic} que nas simulações foram fixados em

0.26 e -1.5°C respectivamente, um valor médio e não o valor obtido para cada cação individualmente. Desvios nos valores desses parâmetros podem justificar os diferentes graus de ajuste obtidos nos diversos ensaios com cação cru e cozido.

- 5 - Isolamento imperfeito do MCCPU: Dados experimentais confirmam que o processo foi unidirecional, isto é, não houve condução pelas paredes laterais do módulo experimental. Há, entretanto, uma possibilidade de penetração de calor pelos termopares como forma de justificar a elevação da temperatura nos primeiros dez minutos. Essa entrada de calor poderia explicar também os desvios observados entre as curvas, no fim do processo.

Pelo que se pode concluir, que os desvios observados entre os resultados experimentais e a simulação numérica não podem ser atribuídos a um único fator, mas provavelmente à conjunção dos mesmos.

5.2 - SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE CONGELAMENTO

Conforme mencionado, a finalidade deste trabalho não era usar a simulação numérica para analisar o efeito de cada uma das diferentes variáveis inerentes ao processo de congelamento. Considerando o bom ajuste com os valores experimentais isto agora, seria facilmente realizável com resultados confiáveis.

A título de ilustração, e para comprovar afirmações do

Capítulo 4 e 5, serão apresentados os perfis e históricos de temperatura no congelamento de um filé de músculo de cação com 5 cm de espessura total (L), sob dois valores do coeficiente de transmissão de calor, 50 e 150 kcal/m²h°C (Figuras 5.8, 5.9).

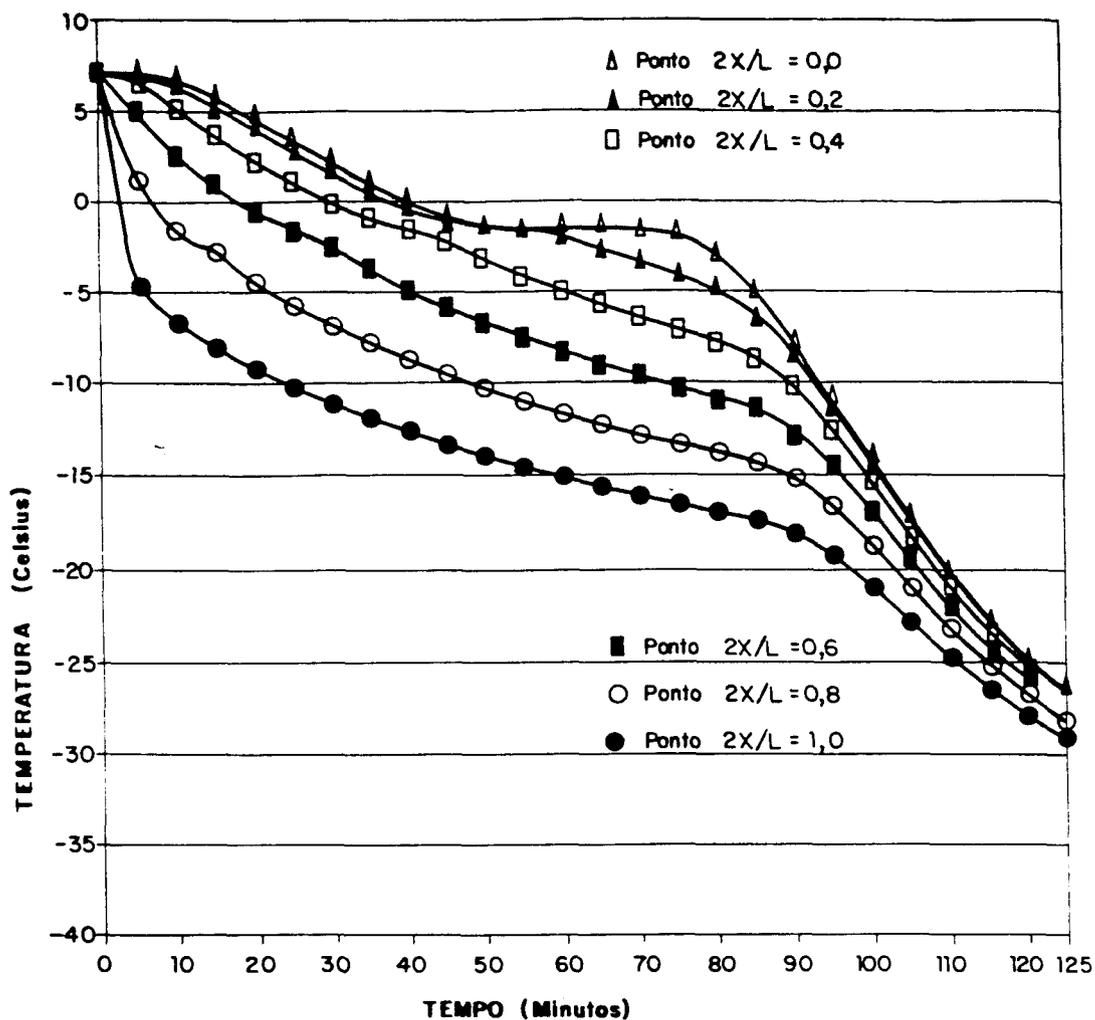


Figura 5.8: Histórico da temperatura em diferentes posições do filé de cação (L=5cm) com características do Ensaio B4 e $h = 50 \text{ kcal/h}^{\circ}\text{C m}^2$.

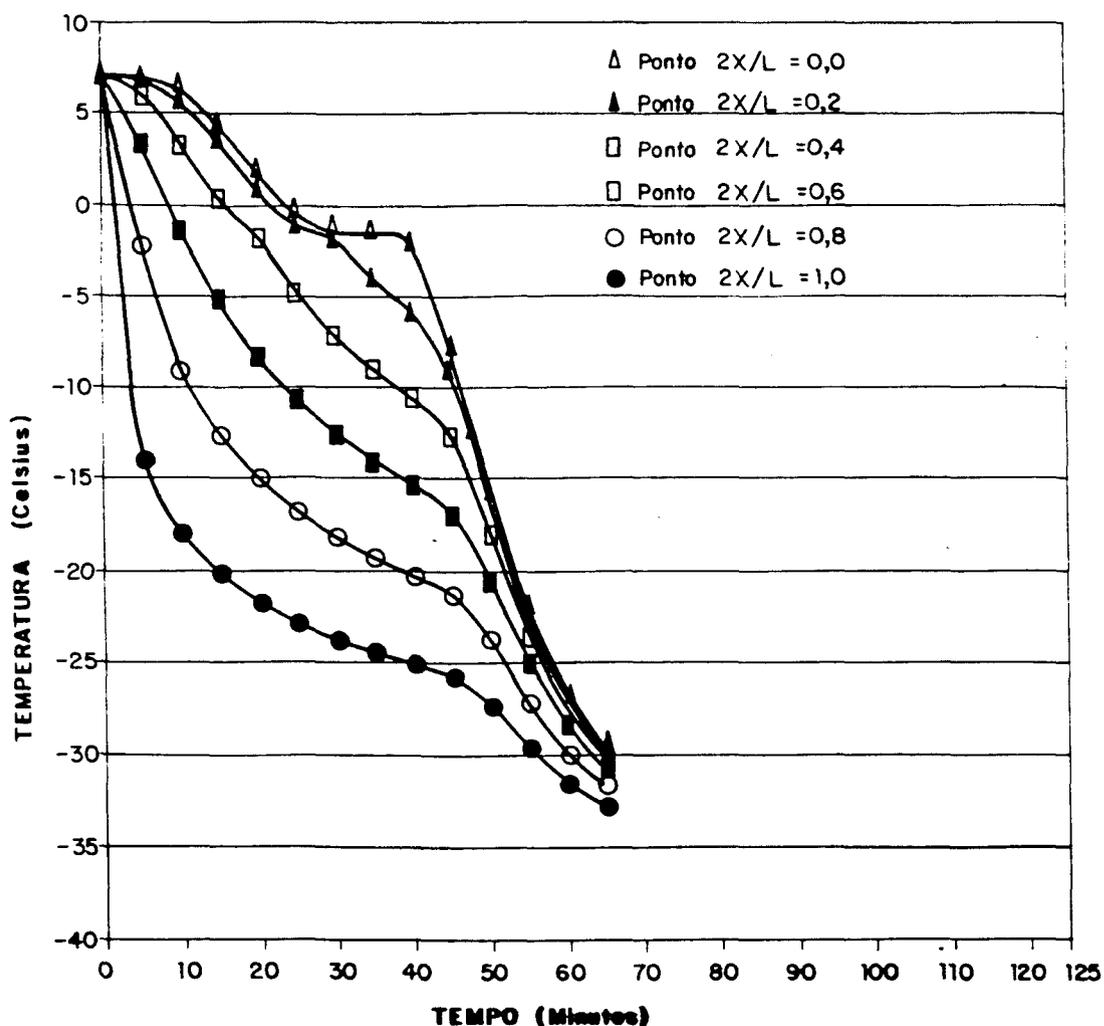


Figura 5.9: Histórico da temperatura em diferentes posições do filé de cação ($L = 5\text{cm}$) com características do Ensaio B4 e $h = 150 \text{ kcal/h}^\circ\text{C m}^2$.

Percebe-se que para um mesmo cação com as características do Ensaio B4 (Apêndice A), a variação do coeficiente "h" modifica completamente os perfis de temperatura tanto da superfície quanto

do centro. Quando o h é de $50 \text{ kcal/m}^2\text{h}^\circ\text{C}$ (Figura 5.8), o patamar é longo no ponto central e a temperatura de -15°C é atingida em cerca de 100 minutos, enquanto que para $h=150 \text{ kcal/m}^2\text{h}^\circ\text{C}$ (Figura 5.9) o patamar é diminuto e a temperatura de -15°C é alcançada em cerca de metade do tempo (50 min.). As curvas dessas figuras também confirmam o fato de que em um sólido o patamar só é bem definido no ponto central.

5.3 - MÉTODOS SIMPLIFICADOS

No cálculo dos tempos de congelamento pelos métodos simplificados foram utilizados os dados da Tabela 5.3 juntamente com os dados experimentais do Capítulo 4.

Especificamente para o método de Mascheroni & Calvelo (1982) a condutividade térmica (k_c) à temperatura T_c (média entre a temperatura inicial de congelamento e a temperatura do meio refrigerante) foi calculada pela equação (2.10), enquanto que a fração mássica de gelo pela equação abaixo (SCHWARTZBERG, 1977):

$$M_g = (M_a - b M_s) \left[\frac{T_{ic} - T}{T_o - T} \right] \quad (5.1)$$

No método de Pham (1996) utilizou-se o C_p volumétrico (C_p multiplicado pela densidade). o calor latente de solidificação volumétrico (Tabela 5.3) e o número de Biot para placa plana.

No método de Cleland & Earle (1984) a entalpia à temperatura de referência ($T_r = -10^\circ\text{C}$) foi avaliada pela Equação (2.11) e o número de dimensões equivalentes de transmissão de calor EHTD, foi feito igual à unidade conforme sugerido por CLELAND & EARLE

(1982).

Tabela 5.3: Quadro síntese dos dados de caçãõ utilizados nos cálculos usando métodos simplificados.

Caçãõ	umidade BS	k_0 $\frac{\text{kcal}}{\text{h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{C}^2}$	k_f $\frac{\text{cm}^2}{\text{C}}$	C_p $\frac{\text{kcal}}{\text{kg} \cdot \text{C}}$	C_f	ρ kg/m^3	L J/m^3
B cru	80.7689	0.3122	1.5626	0.8846	0.4860	1054	2.82×10^8
		0.4128	1.8126				
C cru	79.1035	0.3906	1.5626	0.8746	0.4867	1042	2.73×10^8
		0.4531	1.8126				
D cru	77.6801	0.3909	1.5626	0.8661	0.4873	1010	2.60×10^8
		0.4534	1.8126				
D coz.	73.4334	0.3775	1.5482	0.8408	0.4891	920	2.24×10^8
		0.4379	1.7959				
E cru	85.0931	0.3903	1.5626	0.9106	0.4842	1020	2.88×10^8
		0.4527	1.8126				
E coz.	81.3439	0.3563	1.5482	0.8881	0.4858	1025	2.76×10^8
		0.4133	1.7959				

$k_0 = \bar{k}$ entre 2°C e 5°C (média)

k_0 do caçãõ "C" foi tomado como a média entre o D cru e E cru.

BS = base seca.

5.4 - COMPARAÇÃO DE TEMPOS DE CONGELAMENTO

Os resultados dos cálculos de tempos de congelamento, até que o centro térmico do produto atingisse -18°C , são apresentados na Tabela 5.4.

Nesta tabela estão reunidos os tempos experimentais, os obtidos com a simulação, e, os obtidos através dos três métodos simplificados utilizados (MASCHERONI e CALVELO, 1982; PHAM, 1984 e CLELAND e EARLE, 1984). Numa análise rápida podemos notar que o método de Mascheroni (1982) subestima o tempo de congelamento enquanto o de Pham (1984) e de Cleland e Earle (1984) tendem a superestimar ligeiramente o mesmo.

Tabela 5.4: Resultados do tempo de congelamento pelos diversos métodos até temperatura final no centro do filé de -18°C .

Caçã	T _{banho} ($^{\circ}\text{C}$)	t _{experim.} (min.)	MASCHERONI (min.)	PHAM (min.)	CLELAND (min.)	simulação (min.)
B4 cru	-35	70.00	54.12	79.43	69.70	70.23
B6 cru	-45	63.75	49.49	72.37	66.41	63.47
E4 coz.	-35	79.34	58.66	86.56	76.55	76.35

Apesar de levar em conta tempos de resfriamento e de temperatura, além do tempo devido à mudança de fase, o método de Mascheroni e Calvelo (1982) resulta nos maiores desvios (32.7) se comparado com o tempo experimental, possivelmente devido aos gráficos de Heisler (KREITH, 1977) utilizados na avaliação dos tempos de resfriamento e temperatura, dos quais não se obtém dados precisos pois exigem muitas interpolações.

O método de Pham (1984) resulta razoavelmente preciso, com erros máximos de 13% em relação ao experimental. Em termos práticos este método apresenta a vantagem de ser o de mais simples utilização, por necessitar um menor número de cálculos.

O método de Cleland e Earle (1984) foi o que mostrou ser o mais preciso dos métodos simplificados aqui utilizados, com erro máximo de 3.8% em relação aos dados experimentais.

Os resultados dos cálculos de tempos de congelamento, até que o centro do produto atinja -10°C , são apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5: Resultado do tempo de congelamento pelos diversos métodos, até temperatura final no centro do filé de -10°C .

Caçã	T _{banho} ($^{\circ}\text{C}$)	t _{experim.} (min.)	MASCHERONI (min.)	PHAM (min.)	CLELAND (min.)	simulaçã
						(min.)
B4 cru	-35	62.32	49.35	72.15	62.63	63.02
B6 cru	-45	62.93	46.28	68.24	61.29	58.17
E4 coz.	-35	70.00	53.62	80.42	69.87	68.49

Novamente notam-se as mesmas tendências já descritas anteriormente quando a temperatura final no centro era de -18°C , isto é, por ser o mais simples e razoavelmente preciso (erros de cerca de +15%) o método de Pham poderia ser utilizado. Mas, o método que mostrou ser o mais indicado para a avaliação de tempos de congelamento de músculo de caçã, com erros máximos de 7.6% em relação aos dados experimentais, compatíveis com os da simulação numérica, foi sem dúvida o método de Cleland e Earle.

VI - CONCLUSÕES

O presente estudo sobre congelamento de filé de caçãõ, levou às seguintes conclusões:

- 1 - Não se observou um comportamento macroscopicamente diferenciado nas curvas de congelamento das diversas espécies de caçãõ, nem entre caçãõ cru e cozido, indicando que diferentes valores do coeficiente de água ligada, conteúdo de umidade e temperatura inicial de congelamento não são determinantes na dinâmica de congelamento do caçãõ.
- 2 - Não foi possível comprovar experimentalmente diferença entre a condutividade térmica e a temperatura de início de congelamento do caçãõ cru e do caçãõ cozido, enquanto que o coeficiente "b" e calor específico apresentaram variação, indicando que as modificações ocorridas na cocção são basicamente função do conteúdo de umidade.

- 3 - O ponto de início de congelamento do caçã, em torno de -1.5°C , é inferior aos valores encontrados na literatura para peixes teleósteos, cujos valores se situam em torno de -0.9°C .
- 4 - O valor médio encontrado para o parâmetro "b" da Equação de Schwartzberg, apesar de coeficientes individuais diferentes, foi de 0,26, indicando que a quantidade de água ligada à massa de matéria seca calculada pela modelagem da variação de entalpia a partir dos valores experimentais determinados num calorímetro de mistura, não é superior a dos peixes teleósteos.
- 5 - Constatou-se que, utilizando o método da sonda para determinar a condutividade térmica do caçã, o valor de \bar{k} para o caçã não congelado foi de $0.361 \text{ kcal/hm}^{\circ}\text{C}$ e para o caçã completamente congelado foi de $1.56 \text{ kcal/hm}^{\circ}\text{C}$.
- 6 - A temperatura do banho tem grande efeito sobre a velocidade de congelamento até valores em torno de -35°C .
- 7 - A pressão sobre o produto a ser congelado mostrou não influenciar a velocidade de congelamento no equipamento utilizado.
- 8 - O valor do coeficiente de transferência de calor efetivo entre o banho e a carga do módulo, determinado experimentalmente, foi de $135 \text{ kcal/hm}^2\text{C}$. Este valor é da ordem de grandeza de um congelador a placas quando se

- inclui o efeito da embalagem.
- 9 - Utilizando-se a equação de Schwartzberg para a entalpia e os critérios de estabilidade de Mannapperuma e Singh, o método de diferenças finitas baseado em uma formulação explícita na entalpia se adequa muito bem ao cálculo do tempo de congelamento.
 - 10 - As curvas de congelamento obtidas pelo método numérico, utilizando valores de entalpia, condutividade térmica e temperatura de início de congelamento obtidos independentemente, se ajustam bem às curvas experimentais de congelamento.
 - 11 - O método de Cleland e Earle teve o melhor acerto no cálculo do tempo de congelamento usando formulações simplificadas; o método de Pham pode ser recomendado com um compromisso entre precisão e simplicidade; o método de Mascheroni e Calvelo subestima muito o tempo de congelamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AOAC - Fish and other Marine Products. In: ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS, Official Methods of Analysis. 14^o Ed., Washington D.C., 1984.
- ASHRAE - Applications Handbook. American Soc. Heating, Refrigerating and Air Conditioning Engineers, N.Y. 1962.
- BARTLETT, L. H. A Thermodynamic Examination of the Latent Heat of Food. Refrig. Eng. 47: 377, 1944.
- BERTULLO, V.H. Tecnologia de los Productos y subproductos de Pescado, Moluscos y Crustáceos. Buenos Aires - Argentina, Editorial Hemisfério Sur, 341 - 368, 1975.
- BORGSTRÖM, G. Fish as Food. New York, Academic Press Inc., 1965.
- CANEDO, E.L; MARSÓN, J.S; CALVELO, A. Método de la Sonda para la determinacion de Conductividad Térmica, en Carne. Apostila Curso OEA, n^o 8, 1975.
- CARSLAW, H.S., JAEGER, J. C., Conduction of Heat in Solids. Oxford, Univ. Press (Clarendon), London, England, 1959.
- CASTILLO, J. F. E. Projeto, Construção e Teste de Sonda para

Determinação da Condutividade de Alimentos. Tese de mestrado em andamento, 1987.

CHARM, S. A Method for Experimentally Evaluating Heat-Transfer coefficients in Freezers and Thermal Conductivity of Frozen Foods. Food Technology, 17: 1305 - 1308, 10/1963.

CHARM, S. E. The Fundamentals of Food Engineering. 2^oEd. Westport, Connecticut, The AVI Publishing Co., Inc., 1971. 629p.

CHARM, S. E., BRAND, D. H. E BAKER, D.V. A Simple Method for Estimating Freezing and Thawing Times of Cylinders and Slabs. ASHRAE Journal, 14(11): 39, 1972.

CHARM, S. E; MOODY, P. Bound Water in Haddock Muscle, ASHRAE Journal, 8(4): 39 - 42, 04/1966.

CHEN, C. S. Thermodynamic Analysis of the Freezing and Thawing of Foods: Enthalpy and Apparent Specific Heat; Journal of Food Science, 50: 1158 - 1162, 1985a.

CHEN, C. S. Thermodynamic Analysis of the Freezing and Thawing of Foods: Ice Content and Mollier Diagram, Journal of Food Science, 50: 1163 - 1165, 1985b.

CLELAND, A. C., EARLE, R. L. A Comparison of Freezing Calculation Including modifications to Take into Account the Initial Superheat. IIR Commissions C2, D1, D2, D3, E1 Melbourne, p.369, 1976.

_____, _____. A Comparison of Analytical and Numerical Methods of Predicting the Freezing Times of Foods. Journal of Food Science, 42(5): 1390 - 1395, set.-out./1977a.

CLELAND, A. C., EARLE, R.L.. The Third Kind of Boundary Condition in Numerical Freezing Calculations, Int. Journal of Heat and Mass Transfer, 20: 1029 - 1034, 1977b.

_____, _____. A Comparison of Methods for Predicting the Freezing Times of Cylindrical and Spherical Foodstuffs. Journal of Food Science, 44(4): 958 - 963, jul.ago./1979a.

_____, _____. Prediction of Freezing Times for Foods in Rectangular Packages. Journal of Food Science, 44: 964 - 970, 1979b.

_____, _____. Freezing Time Prediction for Foods - A Simplified Procedure, International Journal of Refrigeration, 5(3): 134 - 140, mar./1982.

_____, _____. Freezing Time Prediction for Different Final Product Temperatures, Jornal of Food Science, 49(4): 1230 - 1232, jul.ago./1984a.

_____, _____. Assessment of Freezing Time Prediction Methods. Journal of Food Science, 49(4): 1034 - 1042, jul.ago./1984b.

CLELAND, A. C.; EARLE, R. L.; CLELAND, D. J. The Effect of Freezing Rate on the Accuracy of Numerical Freezing Calculations. Revue Internationale du Froid, 5(5): 294 - 301, set./1982.

CLELAND, D. J.; CLELAND, A. C.; EARLE, R. L. E BYRNE, S. J. Prediction of Rates of Freezing, Thawing or Cooling in Solids of Arbitrary Shape Using the Finite Element Method. International Journal of Refrigeration, 7(1):8 - 13, jan/1984.

- CONTRERAS, G. E. Ciência e Tecnologia dos Pescados, 1^o Ed., Barretos - Apostila de Palestras na IX Semana de Ciência de Barretos, 1984. 58p.
- CONTRERAS, G. E.; Manual de Métodos para Pesquisa e Controle de Qualidade de Pescados e Derivados, documento interno do Laboratório de Pescados e Derivados da FEA, 1986.
- CONTRERAS, G. E.; LAPA, J.G. Teores de Creatina, Uréia, Óxido de Trimetilamina e Outros Compostos Nitrogenados não Proteicos da Parte Muscular Clara e Vermelha do Caçã Machote (*Carcharhinus Maculipinnis*), XI Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, livro de resumos, p.100, Pernambuco, 1988.
- COSTA, E. C. Refrigeração. 3^o Ed.. São Paulo, Brasil, Editora Edgar Blücher, 1982, 322p..
- CREED, P. G. ; JAMES, S. J. Heat Transfer During the Freezing of Liver in a Plate Freezer, Journal of Food Science, 50(2): 285 - 294, mar.abr./1985.
- CROWLEY, A. B. Numerical Solution of Stefan Problems. Int. J. of Heat and Mass Transfer, Oxford, U. K. 21(2): 215 - 219, fev./1978.
- CULLWICK, T. D. C.; EARLE R. L. Prediction of Freezing Times of Meat in Plate Freezers, Proceeding of 13^o Int. Congress of Refrig. V.2, 397 - 401, 1971.
- DAVIDOVICH, L. A.; BOERI, R. L.; LUPIN, H. M. Determinacion de la Conductividad Térmica em Filet y Desmenuzado de Merluza. Rev. Latinoamericana Transf. Calor e Materia, 2: 63 - 70, 1978.
- DE MICHELIS, A.; CALVELO, A. Freezing Time Predictions for Brick and Cylindrical-Shaped Foods. Journal of Food Science, 48(3):

909 - 913, mai.jun./1983.

- DICKERSON, R. W.Jr., Thermal Properties of Foods, In: TRESLER, D. K.; VAN ARSDEL, W. B.; COPLEY, M. J. The Freezing Preservation of Foods, Westport, Connecticut, The AVI Publishing Co., Inc., 1968, 396p..
- DOW, Catálogo de apresentação do Sistema de Isolamento Térmico -Styro-foam, 1988.
- DUCKWORTH, R. B. Differential Thermal Analysis of Frozen Systems.I.The Determination of Unfrozable Water, Journal of Food Technology, 6: 317 - 327, 1971.
- FENNEMA, O. R.; POWRIE, W. D.; MARTH, E. H. Low Temperature Preservation of Foods and Living Matter, 1^o Ed.,N. York, Marcel Dekker, Inc., 1973, 599p..
- FERREIRA, A. B. H. Novo Dicionário Aurélio da Língua Portuguesa, 2^o Ed., Rio de Janeiro, Ed. Nova Fronteira, 1986, 1800p.
- GALL, K. L.; OTWELL, W. S.;KOBURGER, J. A.; APPLIEDORF, H. Effects of Four Cooking Methods on the Proximate, Mineral and Fatty Acid Composition of Fish Fillets, Journal of Food Science, 48(4): 1068 - 1074, jun./1983.
- GORDIEVSKAYA, V. S. Shark Flesh in the Food Industry, Translated from Russian by Israel Program for Scientific Translations, Jerusalém 1973. Ed. Kiezevetter, Vladivostok, 1971.
- HAYAKAWA, K. I.; NONINO, C.e SUCCAR, J. Two Dimensional Heat Conduction in Food Undergoing Freezing: Predicting Freezing Time of Rectangular or Finitely Cylindrical Food. Journal of Food Science, 48(6): 1841 - 1848, nov.dez./1983.
- HELDMAN, D. R. Predicting the Relationship between Unfrozen Water

Fraction and Temperature During Food Freezing Using Freezing Point Depression, Transactions of the ASAE, 17(1): 63 - 66, jan./1974a.

_____ . Computer Simulation of Food Freezing Processes, Proc. IV Int. Congress Food Sci. and Technology, IV: 397 - 406, 1974b.

_____ . Food Process Engineering. 1^o Ed. Westport, Connecticut, The AVI Publishing Co. Inc., 1975, 401p..

_____ . Food Properties During Freezing, Food Technology, 36(2): 92 - 96, fev./1982.

_____ . Factors Influencing Food Freezing Rates. Food Technology, 37(4): 103 - 109, abr./1983.

HELDMAN, D. R.; GORBY, D. P. Prediction of Thermal Conductivity in Frozen Foods, Transactions of the ASAE, 18(4): 740 - 744, jul.ago./1975.

HOARE, J. P. Freezing Point Measurement. Journal of Chemical Education, 37: 146 - 147, 1960.

HUNG, Y. C.; THOMPSON, D. R.. Freezing Time Prediction for Slab Shape Foodstuffs by an Improved Analytical Method. Journal of Food Science, 48(2): 555 - 560, mar.abr./1983.

IIR - International Institut of Refrigeration, Recommendations for the Processing and Handling of Frozen Foods, 2^o Ed., Paris, 1972, p.14.

JOSHI, C.; TAO, L. C..A Numerical Method of Simulating the Axymmetrical Freezing of Food Systems, Journal of Food Science, 39(3): 623 - 626, mai. jun./1974.

JOWIT, R.; ESCHER, F.; HALLSTRÖM, B.; MEFEERT, H. T.; SPIESS, W.

- E. L.; VOS. G. Physical Properties of Foods. 1^o Ed., London, Applied Science Publishers, 1983, 425p..
- KLEEBERG H. F., Estudo Comparativo dos Parâmetros Termodinâmicos e da Cinética de Congelamento de Filé de Pescada (Cynoscion petranus) cru e cozido, Campinas, Tese de Mestrado da Faculdade de Engenharia de Alimentos, 1986, 126p.,
- KONG, J. Y.; ILIBUCHI, S; MIYAWAKI, O..Analysis and Prediction of the Effective Thermal Conductivities of Meats. Agric. Biol. Chemistry, Tokyo, 46(5): 1535 - 1241, 1982.
- KREITH, F. Princípios da Transmissão de Calor. 3^o Ed., Brasil, Ed. Edgar Blücher, 1977, 550p..
- KREUTZER, R.; AHMED, R..Shark Utilization and Marketing, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome, 1978, 180p.
- KUMBHAR, B. K., AGARWAL, R. S., DAS, K..Thermal Properties of Fresh and Frozen Fish. International Journal of Refrigeration. 4(3): 143 - 146, mai./1981.
- LASSEN, S., Fish Solubles, In: BORGSTRÖM, G.,Fish as Food. London, Academic Press, Vol.3, 281-295, 1965.
- LARKIN, J. L.; HELDMAN, D. R.; STEFFE, J. F..An Analysis of Factors Influencing Precision of Thermal Property Values During Freezing. Revue Internationale du Froid. 7(2): 86 - 92, mar./1984.
- LEBLANC, E. L.; LEBLANC, R. J.; GILL, T. A..Effects of Pressure Processing on Frozen Stored Muscle Proteins of Atlantic Cod (Gadus morhua) Fillets. Journal of Food Processing and Preservation, Westport, Connecticut, 11(3): 209 - 235,

set./1987.

LENTZ, C. P.. Thermal Conductivity of Meats, Fats, Gelatin Gels and Ice, Food Technology, 15(5): 243 - 247, mai./1961.

LEVY, F. L. Enthalpy and Specific Heat of Meat and Fish in the Freezing Range. Journal of Food Technology, 14(6): 549 - 560, dez./1979.

LORENTZEN, G. Food Conservation by Refrigeration Methods, In: Refrigeration in Mediterranean Countries, Institut International du Froid, Athens Symposium, p53-54, 1966.

MADRID, R. M. O Uso do Coletor Solar com Complementação de Resistência Elétrica na Prática de Secagem de Caçãõ, Tese de Mestrado da Faculdade de Engenharia de Alimentos e Agrícola da Unicamp, 1982.

_____. Pesca Experimental e seu Processamento. Apostila do Projeto Tubarãõ, SUDEPE, Luiz Correia, Piauí, 1983.

_____. Projeto Modelo: Prédio e Industrialização de Tubarões. Apostila do Projeto Tubarãõ. Ministério da Agricultura, SUDEPE, Brasília, DF, 1986.

MANNAPPERUMA, J. D.; SINGH, R. P. Prediction of Freezing and Thawing Times of Foods Using a Numerical Method Based on Enthalpy Formulation, Journal of Food Science, 53(2): 626 - 630, 1988.

_____, _____. A Computer-Aided Method for the Prediction of Properties and Freezing /Thawing Times of Foods. Journal of Food Engineering, Great Britain, 9(4): 275 - 304, 1989.

MASCHERONI, R. H.; CALVELO, A. A Simplified Model for Freezing

- Time Calculation in Foods, Journal of Food Science, 47(4): 1201 - 1207, jul.ago./1982.
- MASCHERONI, R. H.; OTTINO, J.; CALVELO, A.A Model for the Thermal Conductivity of Frozen Meat, Meat Science, England, 1(4): 235 - 243, out./1977.
- MASCHERONI, R. H.; SANZ, P. D.; DOMINGUEZ, M..Recapitulación y Evolución de las Propiedades Térmicas de Productos Cárnicos, Instituto del Erio CSIC - Alimentária, 123(21): 1986.
- MOLINE, S. W.; SAWDYE, J. A.; SHORT, A. J.; RINFET, A. P..Thermal Properties of Foods at Low Temperatures I. Food Technology, 15(5): 228 - 231, mai./1961.
- OGAWA, M.; NOBREGA, J. W. M.; BESERRA, F. J..Sobre a Industrialização de Caçoes no Nordeste Brasileiro I- Aproveitamento da Carne e Barbatanas, Arq. Ciências do Mar, Fortaleza, Ceará, 13(2): 91 - 97, dez./1973.
- PHAM, Q. T. Extension to Planck's Equation for Predicting Freezing Times os Foodstuffs of Simple Shapes. International Journal of Refrigeration, 7(6): 377 - 383, nov./1984.
- _____. Analytical Method for Predicting Freezing Times of Rectangular Blocks of Foodstuffs. International Journal of Refrigeration , 8(1): 43 - 47, jan./1985a.
- _____. A Fast, Unconditionally Finite Difference Scheme for Heat Conduction with Phase Change, Int. J. Heat Mass Transfer, 28(11): 2079 - 2084, 1985b.
- _____. Simplified Equation for Predicting the Freezing Time of Foodstuffs. Journal of Food Technology, 21(2): 209 - 219, abr./1986a.

- _____. The Use of the Lumped Capacitance in Finite-Element Solution of Heat Conduction Problems with Phase Change. Int. J. Heat Mass Transfer, 29(2): 285 - 291, 1986b.
- _____. Freezing of Foodstuffs with Variations in Environmental Conditions. Int. Journal of Refrigeration, 9(5): 290 - 295, set./1986c.
- _____. Calculation of Bound Water in Frozen Food. J. of Food Science, 52(1): 210 - 212, 1987.
- PLANK, R. El Empleo del Frio en la Industria de la Alimentacion. Barcelona, Editorial Reverté S.A., 1963, 805p.
- POLLEY, S. L.; SNYDER, O. P.; KOTNOUR, P. A. Compilations of Thermal Properties of Foods, Food Technology, :76 - 94, nov./1980.
- RAMASWAMY, H. S.; TUNG, M. A. Thermophysical Properties of Apples in Relation to Freezing, J. of Food Science, 46: 724 - 728, 1981.
- _____, _____. A Review on Predicting Freezing Times of Foods, Journal of Food Process Engineering, 7(3): 169 - 203, 1984.
- REID, D. S. Fundamental Physicochemical Aspects of Freezing. Food Technology, 37(4): 110 - 115, abr./1983.
- REINICK, A. R.; SCHWARTZBERG, H.. Predicting Temperature vs. Time Behavior During the Freezing and Thawing of Rectangular Foods. Biotechnology Progress, 2(3): 164 - 174, set./1986.
- RIEDEL, L. Kalorimetrische Untersuchungen über das Gefrieren von Seefischen, Kältetechnik, 8(156): 374 - 377, 1956.
- RONSIVALI, L. J.. Shark and their Utilization, Marine Fisheries

Review. Washington D.C.,USA, 40(2): 1 - 13, fev./1978.

ROSENFELD, 1913 - apud: PLANK, R. El Empleo del Frio en la Industria de la Alimentacion, Barcelona, Editorial Reverté S.A., 1963, 805p.

SCHWARTZBERG, H. G. Effective Heat Capacities for the Freezing and Thawing of Foods, Journal of Food Science, 41: 152 - 156, 1976.

_____. Effective Heat Capacities for the Freezing and Thawing of Foods, IIR- Comissions C1, C2, Karlsruhe ,Germany: 303 - 310, 1977.

_____. Matemactical Analysis of the Freezing and Thawing of Foods. Apontamentos obtidos do Autor, escrito em 1981.

SHENOY, A. S.; DEY, V. K. Shark and its Utility, Seafood Export Journal, FAO Infofish Library-FAO-Shark Skins: 5 - 11, jan./1984.

HEWAN, J. M. The Chemistry and Metabolism of the Nitrogenous Extractives in Fish. Biochem. Soc. Symposia, Cambridge, England, (6): 24 - 48, 1951.

SILVA, A. T. Water Activity and Initial Freezing Temperature of Food Systems. Tese para obtenção do grau Ph.D. na Michigan State University East Lansing, MI, 1985.

SIMIDU, W. Nonprotein Nitrogenous Compounds, In: BORGSTRÖM, G. Fish as Food, N.Y., Academic Press Inc., 1965. Vol.I.

SIMIDU, W.; HIBIKI, S. Studies on the Putrefaction of Aquatic Products, VII. On Urea-Splitting Bacteria in Shark Muscle. Bull. Japan. Sci. Fisheries, 19, 159 - 161, 1953.

- SLAVIN, J. W..Congelacion y Almacenado en Frigoríficos. In: STANSBY, M. E.; DASSOW, J. A..Tecnologia de la Indústria Pesquera, Zaragoza, Espanha, Editorial Acríbia: 336 - 359, 1963.
- SMITH, H. W..The Retention and Physiological Role of Urea in the Elasmobranchii, Biol. Revs. Cambridge Phil. Soc. (11): 49 - 82, 1936.
- STAPH, CH.; WOOLRICH, W.R. Specific and Latent Heats of Foods in the Freezing Zone. Refrig. Eng. 59: 1986, 1951.
- SUCCAR, J.; HAYAKAWA, K. I. Parametric Analysis for Predicting Freezing Time of Infinitely Slab-Shaped Food, Journal of Food Science, 49(2): 468 - 477, mar.abr./1984.
- SUZUKI, T. Fish and Krill Protein: Processing Technology, 1^o Ed., London, Applied Science Publishers LTD, 1981.260p..
- SWEAT, V. E.; HAUGH, C. G.; STADELMAN, W. J. Thermal Conductivity of Chicken Meat at Temperature betwen -75 and 20^oC. Journal of Food Science, 38: 158 - 160, 1973.
- TORRANO, A. D. M.; MENEZES, H. C..Caracterização do Cação como Matéria Prima para Processamento. Coletânea do Inst. de Tecnologia de Alimentos, 8: 199 - 215, 1977.
- TORRANO, A. D. M.; OKADA, M. Processamento do Cação Salgado e Seco. Boletim do Inst. de Tecnologia de Alimentos, 54: 153 - 166, nov.dez./1977.
- TRESSLER, D. K.; VAN ARSDEL, W. B.;COPLEY, M. J..The Freezing Preservation of Foods. Westport, Connecticut, The AVI Publisching Co., Inc. Vol.2, 1968, 396p.
- VISSER, K.;AIRAH, M.; IIR, A. M.; HERBERT, L. S..Progress Report

on the Development of a Large Scale Automatic Plate Freezer for Cartons of Meat- Part one. Quick Frozen Foods International: 142 - 147, jul. 1983.

VOLLER, V.; CROSS, M. .Accurate Solution of Moving Boundary Problems Using the Enthalpy Method. Int. Journ. of Heat Mass Transfer, Great Britain, 24(3): 545 - 556, 1981.

ZAITZEV, V. P..Preservation of Fish Products by Refrigeration, 2^o-Ed., Israel Program for Scientific Translations Ltda. Published for the USA Department of the Interior, 1965.

ZAITZEV, V. KIZEVETER, I.; LAGUNOV, L.; MAKAROYA, T.; MINDER, L.; PODSEVALOV, V..Fish Curing and Processing, MIR Publishers, Moscow, 1969, 149 - 197.

APÊNDICE A

TABELA DE CURVAS DE CONGELAMENTO (tempo x temperatura)
experimental.

CAÇÃO	B1 - crú		B2 - crú		B3 - crú		B4 - crú	
PESO	0		0		0		0	
DATA	09.06.88		09.06.88		10.06.88		09.06.88	
T _∞	-25		-45		-35		-35	
ESPES.	2.05		2.175		2.0		2.775	

tempo	T ₁	T ₂						
0	7.9	8.3	9.8	9.9	9.6	10.5	7.0	6.9
5	8.5	5.7	10.4	6.9	9.9	5.8	8.4	7.2
10	6.6	2.7	6.9	1.1	6.6	0.9	8.2	5.7
15	3.8	0.0	3.1	-4.0	3.0	-3.0	6.7	3.6
20	1.6	-2.1	0.0	-8.2	0.3	-6.0	4.5	1.0
25	0.2	-3.8	-1.3	-11.1	-0.6	-8.5	2.4	-0.7
30	-0.3	-5.0	-3.5	-14.2	-1.5	-10.8	0.8	-2.8
35	-0.7	-6.0	-18.1	-22.7	-5.7	-13.7	-0.3	-4.6
40	-1.0	-7.0	-29.5	-32.3	-14.3	-18.6	-1.0	-6.2
45	-1.8	-7.8	-35.5	-37.4	-22.1	-24.8	-1.3	-7.4
50	-4.6	-9.1	-38.9	-40.4	-26.1	-28.0	-1.7	-8.7
55	-8.2	-11.1	-40.1	-41.9	-28.5	-30.1	-3.1	-9.8
60	-12.6	-14.8	-40.9	-42.0	-29.9	-31.3	-7.4	-11.8
65	-16.0	-17.9	-41.3	-42.4	-30.6	-31.8	-13.0	-15.5
70	-18.4	-20.1	-41.6	-42.6	-31.2	-32.2	-18.0	-19.9
75	-19.8	-21.2	-41.7	-42.7	-31.4	-32.4	-22.0	-23.7
80	-20.7	-22.2			-31.6	-32.6	-24.7	-26.3
85	-21.4	-22.7					-26.8	-28.1
90	-21.9	-23.1					-28.2	-29.6
95	-22.2	-23.3					-29.3	-30.6
100	-22.2	-23.3					-30.0	-31.4
105							-30.6	-31.9
110							-31.0	-32.2

Peso : kg/cm²
T_∞ : ° Celsius
Espessura : cm

T₁ = Temperatura no centro da amostra;

T₂ = Temperatura intermediária entre a superfície e o centro.

B5 - crú	B6 - crú	B7 - crú	B8 - crú
0	0	0	0
10.06.88	10.06.88	14.06.88	14.06.88
-25	-45	-35	-35
3.0	3.1	1.975	2.7

tempo	T1	T2	T1	T2	T1	T2	T1	T2
0	6.7	6.7	7.0	6.6	11.8	11.8	8.4	8.2
5	8.6	8.1	-	-	11.4	7.1	8.8	7.8
10	8.9	7.2	-	-	7.7	1.5	8.2	5.8
15	8.1	5.9	(17)5.8	3.2	3.5	-3.4	6.4	3.4
20	6.8	4.5	5.0	2.0	0.2	-6.9	4.4	1.2
25	5.4	3.0	3.1	0.0	-0.7	-9.3	2.2	-1.0
30	4.1	1.6	1.3	-2.4	-1.4	-11.3	0.5	-3.0
35	2.7	0.5	0.0	-4.7	-6.5	-14.0	-0.4	-4.8
40	1.5	-0.3	-0.7	-6.6	-14.9	-19.1	-0.9	-6.3
45	0.8	-1.3	-1.3	-8.5	-22.6	-25.2	-1.3	-7.7
50	0.2	-2.0	-1.9	-10.0	-27.1	-28.8	-2.1	-9.2
55	0.0	-2.8	-5.9	-12.4	-29.6	-31.1	-5.4	-11.5
60	-0.2	-3.6	-12.9	-17.3	-31.0	-32.2	-10.9	-15.4
65	-0.3	-4.2	-19.7	-23.2	-31.7	-32.8	-16.5	-19.8
70	-0.4	-4.7	-25.4	-28.2	-32.1	-33.1	-21.5	-23.9
75	-0.8	-5.5	-29.6	-32.0	-32.4	-33.3	-24.9	-26.8
80	-1.2	-6.0	-33.0	-35.1			-27.3	-28.7
85	-1.9	-6.6	-35.3	-37.1			-28.9	-30.2
90	-3.2	-7.4	-37.0	-38.6			-30.1	-31.3
95	-5.0	-8.4	-38.1	-39.6			-30.8	-32.0
100	-7.1	-9.8	-39.0	-40.4			-31.5	-32.4
105	-9.4	-11.8	-39.5	-40.9			-31.9	-32.8
110	-11.6	-14.0	-40.0	-41.3			-32.0	-32.9
115	-13.3	-15.8	-40.2	-41.5				
120	-15.0	-17.3						
125	-16.2	-18.5						
130	-17.2	-19.6						
135	-18.0	-20.3						
140	-18.4	-20.8						

C1 - crú	C2 - crú	C3 - crú	C4 - crú
0	0	0	0
16.06.88	16.06.88	17.06.88	16.06.88
-25	-35	-45	-25
2.025	2.05	2.0	2.925

tempo	T1	T2	T1	T2	T1	T2	T1	T2
0	7.3	8.0	7.2	7.8	8.3	7.8	7.6	6.7
5	7.8	5.1	7.3	3.9	7.2	2.4	7.8	6.8
10	4.7	0.8	4.5	-0.5	4.6	-1.9	7.5	5.6
15	3.1	-0.8	1.3	-4.2	1.0	-6.9	6.6	4.2
20	1.1	-3.2	-0.4	-6.7	-0.8	-10.3	5.3	2.6
25	-0.2	-4.9	-1.3	-8.9	-2.4	-14.0	3.9	1.3
30	-0.9	-6.0	-2.4	-10.9	-11.7	-19.5	2.4	0.1
35	-1.3	-7.2	-7.9	-14.0	-24.4	-29.3	1.5	-0.8
40	-1.7	-8.2	-15.8	-19.4	-32.3	-35.5	0.6	-1.6
45	-3.7	-9.5	-23.1	-25.4	-36.4	-38.8	0.1	-2.4
50	-6.9	-10.8	-27.5	-29.0	-38.5	-40.6	-0.1	-3.1
55	-11.0	-13.9	-29.5	-30.7	-39.6	-41.5	-0.5	-3.9
60	-15.1	-17.0	-30.7	-31.8	-40.3	-42.0	-0.7	-4.5
65	-17.8	-19.3	-31.5	-32.3	-40.7	-42.3	-1.0	-5.2
70	-19.8	-20.9	-31.5	-32.7	-40.9	-42.4	-1.3	-5.9
75	-20.8	-21.8	-32.1	-32.8			-2.0	-6.5
80	-21.5	-22.4					-3.1	-7.2
85	-22.1	-22.8					-4.5	-8.1
90	-22.8	-22.9					-6.0	-9.3
95							-7.7	-10.6
100							-9.4	-12.2
105							-9.9	-13.4
110							-12.4	-15.2
115							-14.3	-16.8
120							-15.5	-18.0
125							-16.7	-19.1
130							-17.5	-19.9
135							-18.3	-20.6
140							-19.0	-21.2

C5 - crú	C6 - crú	C7 - crú	C8 - crú
0	0	0	0
17.06.88	17.06.88	30.06.88	01.07.88
-35	-45	-35	-35
2.9	2.65	1.95	2.55

tempo	T1	T2	T1	T2	T1	T2	T1	T2
0	3.6	3.3	6.8	6.1	10.2	11.0	9.5	9.6
5 (6)	4.2	3.5	7.2	5.7	10.8	6.4	10.0	8.4
10	4.2	2.7	6.3	3.2	7.2	1.0	8.6	5.3
15	3.4	1.6	4.2	0.1	2.8	-3.7	6.2	2.5
20	2.3	0.2	(26) 1.5	-3.3	0.0	-6.9	3.4	-0.1
25	0.8	-1.3	-0.6	-6.9	-1.2	-9.2	1.0	-2.9
30	0.0	-2.7	-1.2	-8.9	-1.7	-11.2	-0.5	-5.0
35	-0.9	-4.4	-1.6	-10.8	-5.7	-13.7	-1.3	-6.6
40	-1.3	-5.7	-4.5	-13.3	-15.1	-19.6	-1.6	-7.9
45	-1.5	-7.1	-13.7	-19.4	-22.1	-25.0	-2.3	-9.3
50	-1.9	-8.2	-24.0	-27.6	-27.4	-29.3	-5.3	-11.1
55	-3.5	-9.5	-30.5	-33.3	-29.3	-30.8	-10.8	-14.3
60	-7.0	-11.3	-34.9	-37.0	-30.7	-32.0	-16.5	-18.9
65	-11.5	-14.4	-37.4	-39.1	-31.5	-32.7	-21.4	-23.2
70	-16.7	-18.9	-39.0	-40.5	-32.0	-33.0	-24.7	-26.3
75	-20.8	-22.7	-40.0	-41.4	-32.2	-33.2	-27.3	-28.7
80	-24.2	-25.7	-40.5	-41.9			-29.0	-30.3
85	-26.5	-27.8	-41.0	-42.3			-30.2	-31.4
90	-28.4	-29.7	-41.0	-42.2			-30.8	-32.0
95	-29.3	-30.5					-31.5	-32.4
100	-30.1	-31.3					-31.8	-32.7
105	-30.8	-31.9						
110	-31.3	-32.2						

D1 - crú	D2 - coz.	D3 - coz.	D4 - crú
0	0	0	0
07.07.88	08.07.88	08.07.88	08.07.88
-35	-35	-35	-35
3.0	3.075	2.0	2.0

tempo	T1	T2	T1	T2	T1	T2	T1	T2
0	17.9	17.8	2.4	2.3	15.1	15.1	10.1	8.9
5	18.2	17.3	3.3	2.8	15.5	12.7	8.7	6.6
10	17.4	14.7	3.5	2.3	12.7	8.2	8.4	2.7
15	14.9	11.1	2.9	1.3	8.3	3.5	5.6	-0.5
20	11.8	7.6	2.0	0.2	4.3	-0.2	3.4	-3.5
25	8.4	4.2	1.1	-0.9	1.2	-3.6	2.0	-5.5
30	5.4	1.5	0.1	-2.5	-0.2	-5.7	0.8	-7.7
35	2.8	-0.6	-0.4	-4.0	-1.1	-7.4	-2.1	-10.8
40	0.9	-2.5	-0.9	-5.5	-2.0	-8.6	-4.9	-14.5
45	0.0	-3.5	-1.3	-7.1	-7.3	-10.1	-9.0	-18.6
50	-0.4	-4.5	-1.5	-8.0	-13.0	-13.7	-13.2	-23.3
55	-0.9	-5.7	-3.7	-9.6	-17.5	-18.8	-16.5	-26.6
60	-1.5	-6.9	-8.5	-11.9	-21.8	-23.5	-18.7	-28.6
65	-3.0	-8.5	-15.2	-17.1	-24.9	-26.9	-20.3	-30.0
70	-7.0	-10.8	-20.2	-22.0	-27.0	-29.1	-21.5	-30.7
75	-11.2	-14.3	-23.8	-25.5	-28.5	-30.6	-22.3	-31.4
80	-15.6	-18.4	-26.3	-28.0	-29.7	-31.8	-22.7	-31.7
85	-19.5	-22.1	-28.0	-29.6	-30.2	-32.3		
90	-22.5	-24.9	-29.2	-30.7	-30.5	-32.5		
95	-25.0	-27.1	-29.9	-31.5	-30.5	-32.6		
100	-26.8	-28.7	-30.5	-32.1				
105	-28.0	-29.9	-30.9	-32.4				
110	-29.0	-30.8						
115	-29.7	-31.5						
120	-30.0	-31.8						

E1 - crú	E2 - coz.	E3 - crú.	E4 - coz.
0	0	0.025	0.025
19.07.88	19.07.88	20.07.88	20.07.88
-35	-35	-35	-35
2.95	3.0	2.8	2.95

tempo	T1	T2	T1	T2	T1	T2	T1	T2
0	10.5	10.4	22.6	22.5	7.7	8.0	8.1	7.8
5	11.1	10.5	22.4	21.3	8.5	7.6	8.6	7.8
10	10.7	8.7	21.2	18.5	7.9	5.7	8.4	6.7
15	9.1	6.2	18.5	14.8	6.1	3.3	7.2	4.9
20	6.8	3.7	15.1	10.9	4.1	1.2	5.6	2.9
25	4.3	1.1	11.5	7.1	1.9	-1.1	3.6	1.1
30	2.3	-0.8	7.8	3.6	0.2	-3.1	1.8	-0.7
35	0.7	-2.8	4.6	0.7	-0.6	-4.9	0.3	-2.7
40	-0.3	-4.4	1.8	-1.7	-1.1	-6.5	-0.5	-4.3
45	-0.8	-5.8	0.0	-4.0	-1.5	-8.2	-1.0	-5.8
50	-1.2	-7.3	-1.3	-5.7	-2.3	-9.2	-1.3	-7.0
55	-1.5	-8.5	-1.5	-7.0	-6.8	-11.4	-1.5	-8.1
60	-3.0	-10.1	-1.7	-8.1	-11.5	-14.3	-2.5	-9.2
65	-7.8	-12.8	-2.1	-8.9	-16.4	-18.6	-5.4	-10.5
70	-13.3	-16.8	-4.6	-10.1	-20.5	-22.7	-10.0	-13.6
75	-18.3	-20.9	-9.5	-13.3	-23.6	-25.6	-14.7	-17.4
80	-22.1	-22.4	-14.9	-17.9	-26.0	-27.7	-18.5	-20.8
85	-24.8	-26.6	-19.6	-22.1	-27.7	-29.3	-21.6	-23.7
90	-26.8	-28.3	-23.1	-25.1	-28.3	-	-24.1	-25.8
95	-28.3	-29.8	-25.8	-27.4	-29.9	-31.4	-25.9	-27.4
100	-29.4	-30.7	-27.6	-29.1	-30.7	-32.1	-27.2	-28.7
105	-30.3	-31.6	-29.0	-30.2	-31.0	-32.4	-28.2	-29.6
110	-30.8	-32.1	-29.9	-31.2	-31.7	-32.8	-29.1	-30.3
115	-31.3	-32.4	-30.6	-31.8	-31.7	-32.9	-29.8	-30.9
120	-31.5	-32.6	-31.0	-32.2			-30.2	-31.4

E5 - crú	E6 - coz.	E7 - crú.	E8 - coz.
0.05	0.05	0.075	0.025
21.07.88	21.07.88	22.07.88	25.07.88
-35	-35	-35	-35
3.0	3.0	2.95	2.85

tempo	T1	T2	T1	T2	T1	T2	T1	T2
0	7.7	6.7	7.6	7.6	6.7	7.1	6.8	6.7
5	8.2	7.1	8.8	8.2	8.4	7.8	6.9	6.6
10	8.0	6.0	8.7	6.8	7.9	6.0	6.5	5.1
15	6.8	4.4	7.4	4.8	6.7	4.2	5.5	3.8
20	5.3	2.5	5.6	2.6	5.0	2.3	3.9	1.9
25	3.8	1.2	3.7	0.8	1.6	0.2	2.1	0.2
30	1.7	-0.6	1.8	-1.2	1.6	-0.9	0.2	-1.9
35	0.0	-2.8	0.5	-3.0	0.0	-1.3	-0.6	-3.6
40	-0.4	-3.9	-0.6	-4.8	0.0	-3.9	-1.3	-5.2
45	-0.7	-4.8	-1.1	-6.0	-0.6	-5.5	-1.5	-6.5
50	-0.9	-6.0	-1.3	-7.2	-1.1	-6.8	-1.7	-7.6
55	-1.2	-7.5	-1.5	-8.0	-1.3	-7.6	-3.6	-9.4
60	-1.7	-9.0	-2.2	-8.9	-3.2	-10.1	-6.2	-10.5
65	-3.6	-11.2	-5.6	-10.7	-6.0	-12.0	-11.8	-14.7
70	-7.7	-14.2	-10.5	-14.4	-12.2	-16.5	-17.0	-19.3
75	-14.9	-18.7	-15.8	-18.9	-16.3	-19.6	-21.4	-23.3
80	-18.5	-21.3	-19.3	-21.9	-20.2	-22.9	-24.6	-26.3
85	-21.6	-24.2	-22.7	-24.8	-23.8	-25.9	-26.8	-28.3
90	-24.9	-26.6	-24.7	-26.6	-26.3	-28.0	-28.5	-29.8
95	-26.5	-27.9	-26.1	-	-27.5	-29.1	-29.7	-30.9
100	-28.5	-29.6	-27.4	-29.0	-28.6	-30.2	-30.5	-31.8
105	-29.7	-30.5	-28.8	-30.3	-29.4	-30.5	-31.2	-32.3
110	-30.0	-30.8	-29.3	-30.8	-29.9	-31.4	-31.7	-32.7
115	-30.8	-31.5	-30.1	-31.5	-30.6	-31.8		
120	-31.2	-31.8	-30.5	-31.9				

E9 - coz.
 0.05
 25.07.88
 -35
 3.0

E10 - coz.
 0.075
 26.07.88
 -35
 2.91

E11- crú.
 0.075
 26.07.88
 -35
 2.895

tempo	T1	T2	T1	T2	T1	T2
0	7.4	7.1	6.9	6.7	5.6	5.4
10	7.8	7.4	8.3	7.2	6.9	6.4
15	7.7	5.9	8.0	6.1	6.9	5.3
20	6.5	4.2	6.7	4.2	5.8	3.6
25	4.8	2.2	5.1	2.3	4.4	1.9
30	2.9	0.2	3.2	0.3	2.4	0.0
35	1.1	-1.8	1.5	-1.5	0.8	-1.8
40	0.0	-3.7	0.1	-3.4	0.1	-3.5
45	-0.9	-5.3	-0.8	-5.0	-1.3	-5.4
50	-1.2	-6.4	-1.2	-6.1	-1.5	-6.5
55	-1.5	-7.9	-1.4	-7.3	-1.5	-7.5
60	-1.7	-8.9	-1.6	-8.4	-1.7	-8.5
65	-3.9	-10.1	-2.1	-9.3	-3.3	-9.5
70	-8.7	-13.2	-5.2	-11.3	-7.6	-12.1
75	-15.1	-18.3	-10.9	-15.4	-13.0	-16.5
80	-18.3	-21.2	-16.0	-19.4	-18.9	-21.5
85	-22.0	-24.3	-20.3	-23.0	-21.9	-24.2
90	-25.6	-27.4	-24.3	-26.5	-24.9	-26.7
95	-26.9	-28.6	-25.8	-27.7	-26.9	-28.5
100	-28.3	-30.0	-27.4	-29.3	-28.2	-29.8
105	-29.3	-30.9	-28.8	-30.4	-29.3	-30.7
110	-30.1	-31.6	-29.9	-31.4	-29.9	-31.4
115	-30.6	-32.1	-30.2	-31.7	-30.4	-31.8
120	-30.9	-32.4	-30.6	-32.1	-30.7	-32.1
125			-31.0	-32.4	-30.9	-32.3

APÊNDICE - B

CURVA DE CALIBRAÇÃO DO CALORÍMETRO

Como relatado por KLEEBERG (1986), existem dois tipos de erros associados às determinações calorimétricas que são:

- perdas de calor pelas paredes isoladas do calorímetro; e
- erros devido à inércia térmica dos diversos materiais componentes do calorímetro quais sejam: agitador, paredes, termômetro, fio termopar, e que podem retirar ou ceder energia quando há uma variação de temperatura no interior do mesmo.

Para minimizar tais erros foi feita a calibração do calorímetro conforme relatado no trabalho de KLEEBERG (1986), utilizando-se gelo à temperatura de 0°C tomando-se o cuidado de utilizar uma massa de água semelhante a que seria usada na determinação da entalpia das amostras de cação.

A curva de calibração foi feita locando-se o calor parasitário (q_c) contra a diferença de temperatura (temperatura de equilíbrio(T_e) menos a temperatura inicial da água (T_a)), conforme Fig.B.1 .

Desta maneira, em função de uma maior ou menor diferença de temperaturas ($T_e - T_a$), obtemos do gráfico um calor q_c que deve ser adicionado no balanço de energia para o cálculo da entalpia total (Equação 3.1), pois representa o calor que é cedido pelos componentes do calorímetro à amostra.

