

Universidade Federal de Santa Catarina

Centro Tecnológico

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

Tese de Doutorado

**Processos de Transferência de Calor e de Espécies
Químicas em Maças Armazenadas – Abordagem
experimental e numérica**

José Alexandre Borges Valle, M. Sc.

Orientador: Prof. Álvaro Toubes Prata, Ph. D.
Orientadora: Profa. Selene Maria Arruda Guelli Ulson de Souza, Dr. Eng.

Florianópolis - SC, Maio de 2000.

**Processos de Transferência de Calor e de Espécies
Químicas em Maças Armazenadas – Abordagem
Experimental e Numérica**

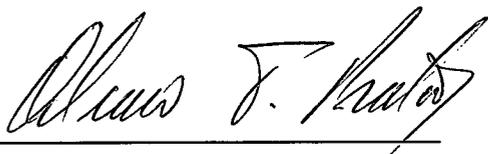
JOSÉ ALEXANDRE BORGES VALLE

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE

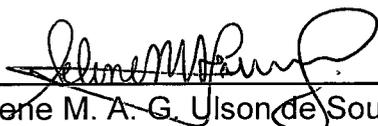
DOUTOR EM ENGENHARIA

ESPECIALIDADE ENGENHARIA MECÂNICA, E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA



Prof. Alvaro T. Prata, Ph. D.
Orientador

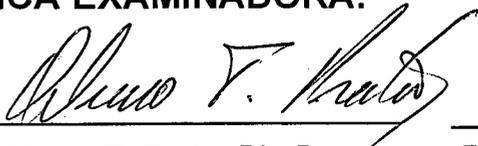


Profª Selene M. A. G. Ulson de Souza, Dr. Eng.
Orientadora

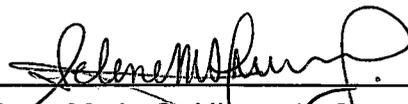


Prof. Júlio C. Passos, Dr.
Coordenador do Curso

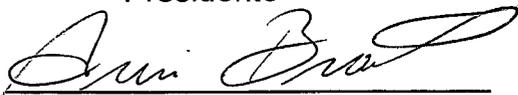
BANCA EXAMINADORA:



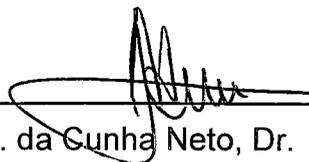
Prof. Alvaro T. Prata, Ph. D.
Presidente



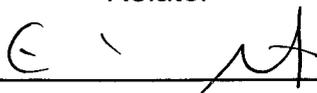
Profª Selene M. A. G. Ulson de Souza, Dr. Eng.



Prof. Auri Brackmann, Dr.
Relator



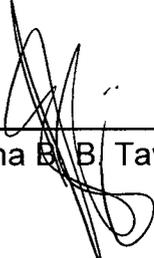
Prof. José A. B. da Cunha Neto, Dr.



Profª Edna R. Amante, Dr.



Prof. José C. C. Petrus, Dr. Eng.



Profª Lorena B. B. Tavares, Dr.

"QUERER É PODER"

HOMENAGEM AO MEU PAI QUE SEMPRE ME DISSE ESTAS PALAVRAS E QUE FIZERAM DIFERENÇA NA MAIOR CONQUISTA PROFISSIONAL DA MINHA VIDA ATÉ ESTE MOMENTO, A TESE DE DOUTORADO.

A minha mãe pelo seu amor e carinho.

AGRADECIMENTOS

À esposa Rita pela sua compreensão, participação, paciência e principalmente pelo seu amor e carinho.

Aos meus pais José Valle e Maria Jucélia e irmãs Simone e Ana pelo apoio dado ao longo destes anos.

Aos professores PRATA e SELENE pela excelente orientação, o que me faz pensar que sou uma pessoa de muita sorte em tê-los como orientadores.

Ao professor Auri Brackmann que muito gentilmente me recebeu em Santa Maria mostrando suas pesquisas e trabalhos sobre atmosfera controlada.

À empresa FISCHER FRAIBURGO AGRÍCOLA LTDA., que nos forneceu as maçãs.

Ao professor Antonio Augusto por suas ótimas dicas e apoio.

Ao professor Adelamar e Saulo pelo apoio na parte experimental da tese.

Ao professor Aparecido pela amizade e ponte de ligação ao "mundo da maçã".

Ao professor Luiz Probst que cedeu seu laboratório (LABOCATH) para a realização das análises experimentais.

Em especial ao amigo Antoninho Valentini responsável pelas análises cromatográficas.

Ao amigo Luciano que colaborou na construção da bancada experimental.

É claro, aos bolsistas e bons amigos Augusto e Fernando que viabilizaram a realização de experimentos demorados.

Aos professores do NRVA, César, Melo e Rogério.

Aos amigos do NRVA, Vivi, Luiz Gustavo, Adriano, Daniel, Nonato, Fred, Boabaid, Vitor e Giani, Christian, Jesué, André, Joaquim, Clodoaldo, Jackson, Maurício, Takasaki, Kleber, ...

Aos amigos do LABSIN, Cíntia, Heloisa, Edelberto, Edelar, Dilênio, Eduardo, Jaime, Antônio Pedro, Daniel, Rafael, ...

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, pelo apoio financeiro.

Finalmente, a todos que de uma forma ou de outra contribuíram para o êxito deste trabalho.

3.4 – Equação para temperatura.....	48
3.5 – Transferência de calor da maçã para a atmosfera ao seu redor.....	49
3.6 – Transpiração.....	52
3.7 – Solução do modelo no estado estacionário.....	55
3.8 – Constante da taxa de respiração.....	56
3.9 – Condutância da casca, h_{O_2} e h_{CO_2}	57
3.10 – Coeficientes de difusão, D_{O_2} e D_{CO_2}	58
3.11 – Considerações gerais sobre o modelo e sua solução.....	59
CAPÍTULO 4 – INSTRUMENTAÇÃO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.	61
4.1 – Ensaios experimentais.....	61
4.1.1 – Taxa de respiração.....	63
4.1.2 – Concentração interna média de gás.....	74
4.1.3 – Concentração de gás embaixo da casca.....	76
4.1.4 – Massa específica.....	77
4.1.5 – Raio médio da maçã.....	78
4.1.6 – Considerações gerais sobre os experimentos.....	78
4.2 – Procedimentos experimentais.....	79
CAPÍTULO 5 – METODOLOGIA NUMÉRICA.....	83
5.1 – Equações do problema de transferência de calor e massa em maçãs armazenadas.....	83
5.2 – Formulação utilizada.....	84
5.2.1 – Discretização das equações.....	85
5.2.2 – Condições de contorno.....	88
5.2.3 – Detalhes numéricos.....	89
CAPÍTULO 6 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS	91
6.1 – Considerações iniciais.....	91
6.2 – Cultivar Royal Gala.....	96
6.2.1 – Resultados obtidos para as maçãs armazenadas em vidros com ar úmido.....	96

6.2.2 – Resultados obtidos para as maçãs armazenadas em atmosfera controlada	110
6.3 – Cultivar Gala.....	111
6.3.1 – Resultados obtidos para as maçãs armazenadas em vidros com ar úmido.....	112
6.4 – Cultivar Fuji.....	113
6.4.1 – Resultados obtidos para as maçãs armazenadas em vidros com ar úmido.....	115
6.5 – Considerações gerais	117
CAPÍTULO 7 – RESULTADOS NUMÉRICOS.....	119
7.1 – Considerações iniciais	119
7.2 – Simulações numéricas	119
7.2.1 – Regime Permanente.....	120
7.2.2 – Regime transiente.....	135
CAPÍTULO 8 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	140
8.1 – Conclusões.....	140
8.2 – Sugestões.....	141
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	142
APÊNDICE A – Propriedades físicas das maçãs.....	150
APÊNDICE B – Solução da equação para o CO₂ e O₂, no estado estacionário.....	155
APÊNDICE C – Montagem e calibração do sistema de medição de temperatura.....	164
APÊNDICE D – Análises cromatográficas.....	172
APÊNDICE E – Fichas de coleta de dados dos experimentos.....	182
APÊNDICE F – Resultados experimentais.....	187

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1	- Valores de ρ^ϕ , ϕ , Γ^ϕ e S^ϕ para as diversas equações de conservação	84
Tabela 6.1	- Resumo dos cinco ensaios experimentais realizados	93
Tabela 6.2	- Comparativo dos resultados da cultivar Royal Gala em ar atmosférico úmido (segundo ensaio)	101
Tabela 6.3	- Resultados obtidos no armazenamento da cultivar Royal Gala em ar atmosférico a temperatura ambiente (quarto ensaio)	108
Tabela 6.4	- Valores de $(1/T)$ e $(\ln k)$ para os vidros de armazenamento 10,11 e 12	109
Tabela 6.5	- Resultados da cultivar Royal Gala em atmosfera controlada a temperatura ambiente	112
Tabela 6.6	- Resultados da cultivar Gala em atmosfera controlada a temperatura ambiente	114
Tabela 6.7	- Resultados da cultivar Fujij em ar atmosférico úmido a temperatura ambiente	116
Tabela 6.8	- Quadro resumo dos resultados experimentais	118
Tabela 7.1	- Variedade de maçã e tempo de estocagem anterior aos ensaios para cada vidro de armazenamento	120
Tabela 7.2	- Desvio do resultado numérico em relação ao experimental da concentração interna média de gases	126
Tabela 7.3	- Resultados da cultivar Gala, armazenada em A.C. a temperatura de 26°C (vidro 6), utilizadas no programa numérico	127
Tabela 7.4	- Propriedades da cultivar Royal Gala, armazenada em ar atmosférico a 24°C (vidro 11), utilizadas no programa numérico	130

Tabela 7.5	- Propriedades da cultivar Fuji, armazenada em ar atmosférico a 24°C (vidro 17), utilizadas no programa numérico	132
Tabela C.1	- Equações de calibração para os termopares utilizados nos experimentos	170
Tabela D.1	- Resultados obtidos do cromatograma	174
Tabela D.2	- Dados para obtenção da curva de calibração do oxigênio	175
Tabela D.3	- Resultados obtidos do cromatograma	176
Tabela D.4	- Dados para obtenção da curva de calibração do gás carbônico	177
Tabela D.5	- Dados para obtenção da curva de calibração do vapor de água	180
Tabela F.1	- Massa específica média das maçãs 'Gala' utilizadas no primeiro ensaio	187
Tabela F.2	- Número de moles, frações (y_i) e concentrações molares obtidas na entrada do sistema do vidro 1, para cultivar Royal Gala	188
Tabela F.3	- Número de moles, frações (y_i) e concentrações molares obtidas na saída do sistema do vidro 1, para cultivar Royal Gala	188
Tabela F.4	- Taxa de respiração a partir do consumo de O_2 para o vidro 1, cultivar Royal Gala	189
Tabela F.5	- Taxa de respiração a partir da geração de CO_2 para o vidro 1, cultivar Royal Gala	189
Tabela F.6	- Número de moles e concentrações molares internas de O_2 e CO_2 das maçãs do vidro 1, para cultivar Royal Gala	190
Tabela F.7	- Massa específica média das maçãs 'Royal Gala' do vidro 1	190
Tabela F.8	- Número de moles, frações e concentrações molares na entrada e saída do sistema, para o vidro 2, para cultivar Royal Gala	191
Tabela F.9	- Taxa de respiração a partir do consumo de O_2 para o vidro 2, cultivar Royal Gala	193

Tabela F.10	- Taxa de respiração a partir da geração de CO ₂ para o vidro 2, cultivar Royal Gala	193
Tabela F.11	- Número de moles e concentrações molares internas de O ₂ e CO ₂ das maçãs do vidro 2, para cultivar Royal Gala	191
Tabela F.12	- Massa específica média das maçãs 'Gala' utilizadas no terceiro ensaio	193
Tabela F.13	- Número de moles, frações e concentrações molares obtidas na entrada e saída do sistema do vidro 6, para cultivar Gala	194
Tabela F.14	- Taxa de respiração a partir do consumo de O ₂ para o vidro 6, cultivar Gala	195
Tabela F.15	- Taxa de respiração a partir da geração de CO ₂ para o vidro 6, cultivar Gala	195
Tabela F.16	- Massa específica média das maçãs 'Royal Gala' utilizadas no quarto ensaio	196
Tabela F.17	- Número de moles, frações e concentrações molares obtidas na entrada do sistema do vidro 10, para cultivar Royal Gala	197
Tabela F.18	- Número de moles, frações e concentrações molares obtidas na saída do sistema do vidro 10, para cultivar Royal Gala	197
Tabela F.19	- Taxa de respiração a partir do consumo de O ₂ para o vidro 10, cultivar Royal Gala	198
Tabela F.20	- Taxa de respiração a partir da geração de CO ₂ para o vidro 10, cultivar Royal Gala	198
Tabela F.21	- Número de moles e concentrações molares internas de O ₂ e CO ₂ das maçãs do vidro 10, para cultivar Royal Gala	197
Tabela F.22	- Número de moles, frações e concentrações molares na entrada e saída do sistema para o vidro 11, para cultivar Royal Gala	199
Tabela F.23	- Taxa de respiração a partir do consumo de O ₂ para o vidro 11, cultivar Royal Gala	200
Tabela F.24	- Taxa de respiração a partir da geração de CO ₂ para o vidro 11, cultivar Royal Gala	200

Tabela F.25	- Número de moles, frações e concentrações molares na entrada e saída do sistema para o vidro 12, para cultivar Royal Gala	199
Tabela F.26	- Taxa de respiração a partir do consumo de O_2 para o vidro 12, cultivar Royal Gala	201
Tabela F.27	- Taxa de respiração a partir da geração de CO_2 para o vidro 12, cultivar Royal Gala	201
Tabela F.28	- Número de moles e concentrações internas de O_2 e CO_2 das maçãs do vidro 12, para cultivar Royal Gala	202
Tabela F.29	- Taxa de respiração a partir da geração de CO_2 para o vidro 14, cultivar Royal Gala	203
Tabela F.30	- Massa específica média das maçãs 'Fuji' utilizadas no quinto ensaio	204
Tabela F.31	- Número de moles, frações e concentrações molares obtidas na entrada do sistema do vidro 17, para cultivar Fuji	204
Tabela F.32	- Número de moles, frações e concentrações molares obtidas na saída do sistema do vidro 17, para a cultivar Fuji	205
Tabela F.33	- Taxa de respiração a partir do consumo de O_2 para o vidro 17, cultivar Fuji	206
Tabela F.34	- Taxa de respiração a partir da geração de CO_2 para o vidro 17, cultivar Fuji	206
Tabela F.35	- Número de moles e concentrações molares internas de O_2 e CO_2 das maçãs do vidro 17, para a cultivar Fuji	205

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	- Fruto da cultivar Fuji	09
Figura 2.2	- Fruto da cultivar Gala	10
Figura 2.3	- Amadurecimento dos frutos de acordo com a respiração (liberação de CO ₂) e liberação de etileno (Bender, 1986)	12
Figura 2.4	- Distanciamento entre lóbulos opostos em função da maturação	18
Figura 2.5	- Estágios fenológicos da macieira: A. gema dormente; B. gema inchada, ponta de prata; C. pontas verdes; C3. meia polegada verde; D. meia polegada verde sem folhas; D2. meia polegada verde com folhas; E. botão verde; E2. botão rosado; F. início de floração; F2. plena floração; G. final de floração; H. queda das pétalas; I. frutificação efetiva; J. frutos verdes	22
Figura 2.6	- Caminhos respiratórios em frutas e vegetais pós-colheita incluindo a quebra do amido (fosforilase, amilase), ciclo do fosfato de pentose, caminho glicolítico, ciclo do ácido cítrico (Krebs) e cadeias de transporte de elétrons mitocondrial	32
Figura 4.1	- Diagrama esquemático do experimento de medida da taxa respiratória em atmosfera controlada	65
Figura 4.2	- Diagrama esquemático do experimento de medida da taxa respiratória em ar atmosférico	66
Figura 4.3	- Bancada do experimento de medida da taxa de respiração	66
Figura 4.4	- Maçãs nas câmaras de armazenamento	67
Figura 4.5	- Sistema utilizado para a circulação de água através da trompa de vácuo	67
Figura 4.6	- Medidor de vazão	68

Figura 4.7	- Válvula agulha utilizada no controle de vazão	69
Figura 4.8	- Seringa para armazenagem de amostras gasosas	70
Figura 4.9	- Posicionamento dos termopares no Ambiente, vista superior. O lado direito da figura representa a frente da bancada	71
Figura 4.10	- Posicionamento dos termopares na geladeira, vista superior. No topo da figura está localizada a porta da geladeira	72
Figura 4.11	- Posicionamento dos termopares no freezer horizontal, vista superior	72
Figura 4.12	- Termopares que medem as temperaturas na superfície e dentro da maçã	73
Figura 4.13	- Posicionamento dos termopares nas câmaras de armazenamento	74
Figura 4.14	- Equipamento para extração da atmosfera interna de maçãs	75
Figura 4.15	- Gases extraídos de uma maçã durante a operação do equipamento para medição da concentração interna média de gás	75
Figura 4.16	- Equipamento utilizado para medir a concentração de gases na superfície da maçã	77
Figura 4.17	- Pontos de concentração determinados no experimento da casca da maçã	79
Figura 5.1	- Volume de controle genérico para integração	85
Figura 5.2	- Condição de contorno envolvendo os pontos N e N-1	89
Figura 6.1	- Determinação das constantes da equação de Arrhenius	109
Figura 7.1	- Perfil de concentração de O_2 e CO_2 em função do raio para o vidro 1, cultivar Royal Gala, AN e temperatura de 24 °C	121
Figura 7.2	- Perfil de concentração de O_2 e CO_2 em função do raio para o vidro 2, cultivar Royal Gala, AN e temperatura de 24 °C	121

Figura 7.3	- Perfil de concentração de O ₂ e CO ₂ em função do raio para o vidro 6, cultivar Gala, AN e temperatura de 26 °C	122
Figura 7.4	- Perfil de concentração de O ₂ e CO ₂ em função do raio para o vidro 10, cultivar Royal Gala, AN e temperatura de 24 °C	122
Figura 7.5	- Perfil de concentração de O ₂ e CO ₂ em função do raio para o vidro 11, cultivar Royal Gala, AN e temperatura de 24 °C	123
Figura 7.6	- Perfil de concentração de O ₂ e CO ₂ em função do raio para o vidro 12, cultivar Royal Gala, AN e temperatura de 5,3 °C	123
Figura 7.7	- Perfil de concentração de O ₂ e CO ₂ em função do raio para o vidro 14, cultivar Royal Gala, AC e temperatura de 24 °C	124
Figura 7.8	- Perfil de concentração de O ₂ e CO ₂ em função do raio para o vidro 17, cultivar Fuji, AN e temperatura de 24 °C	124
Figura 7.9	- Perfis de concentrações internas de oxigênio para várias concentrações externas de O ₂ no armazenamento em A.C. a 26°C (vidro 6); cultivar Gala	127
Figura 7.10	- Perfis de concentrações internas de gás carbônico para várias concentrações externas de CO ₂ no armazenamento em A.C. a 24°C (vidro 6); cultivar Gala	128
Figura 7.11	- Concentração externa versus concentração interna média de oxigênio; cultivar Gala, armazenamento em A.C. a 26°C	129
Figura 7.12	- Taxa de respiração em função da concentração externa de O ₂ ; cultivar Gala, armazenamento em AC	129
Figura 7.13	- Perfis de concentrações internas de oxigênio para várias concentrações externas de O ₂ no armazenamento em ar atmosférico a 24°C (vidro 11); cultivar Royal Gala	131
Figura 7.14	- Perfis de concentrações internas de gás carbônico para várias concentrações externas de CO ₂ no armazenamento em ar atmosférico a 24°C (vidro 11); cultivar Royal Gala	131

Figura 7.15	- Taxa de respiração em função da concentração externa de O_2 ; cultivar Royal Gala; armazenamento em ar atmosférico a $24^\circ C$	132
Figura 7.16	- Perfis de concentrações internas de oxigênio para várias concentrações externas de O_2 ; cultivar Fuji, armazenada em ar atmosférico	133
Figura 7.17	- Perfis de concentrações internas de gás carbônico para várias concentrações externas de O_2 ; cultivar Fuji, armazenamento em ar atmosférico	134
Figura 7.18	- Taxa de respiração em função da concentração externa de O_2 ; cultivar Fuji, armazenamento em ar atmosférico	134
Figura 7.19	- Perfil de concentração de O_2 , utilizado como condição inicial na simulação do regime transiente; cultivar Royal Gala, armazenada a $20^\circ C$	135
Figura 7.20	- Perfil de concentração de CO_2 , utilizado como condição inicial na simulação do regime transiente; cultivar Royal Gala, armazenada a $20^\circ C$	136
Figura 7.21	- Perfil de concentração de oxigênio na maçã em função do tempo de armazenamento (s); cultivar Royal Gala, armazenada a $5^\circ C$	136
Figura 7.22	- Perfil de concentração de gás carbônico na maçã em função do tempo de armazenamento (s); cultivar Royal Gala, armazenada a $5^\circ C$	137
Figura 7.23	- Perfil de temperatura na maçã em função do tempo de armazenamento (s); cultivar Royal Gala	137
Figura 7.24	- Concentração de oxigênio no raio interno em função do tempo, para o problema descrito no item 7.2.2	138
Figura 7.25	- Concentração de gás carbônico no raio interno em função do tempo, para o problema descrito no item 7.2.2	139
Figura 7.26	- Temperatura no raio interno em função do tempo, para o problema descrito no item 7.2.2	139

Figura C.1	- Equipamento utilizado na solda dos termopares	165
Figura C.2	- Termopar utilizado para medir a temperatura da superfície da maçã	166
Figura C.3	- Termopar utilizado para medir a temperatura do ar	166
Figura C.4	- Sistema de calibração	168
Figura D.1	- Cromatograma de 4 injeções de oxigênio puro	174
Figura D.2	- Curva de calibração do oxigênio	175
Figura D.3	- Cromatograma de 2 injeções da mistura padrão de calibração	176
Figura D.4	- Curva de calibração do gás carbônico	178
Figura D.5	- Saturador de água	179
Figura D.6	- Cromatograma de 6 injeções de vapor d'água	179
Figura D.7	- Curva de calibração do vapor d'água	180
Figura D.8	- Cromatogramas de injeções de amostras com atmosfera controlada e ar atmosférico, respectivamente	181

SIMBOLOGIA

A	- fator pré-exponencial ou fator de frequência
A_s	- área da superfície da maçã [m ²]
C	- concentração [mol/m ³]
c	- calor específico do fruto [J/(kg.°C)]
c_{pw}	- calor específico da água [J/(kg.°C)]
c_{ps}	- calor específico dos sólidos [J/(kg.°C)]
\bar{C}	- concentração média [mol/m ³]
D	- diâmetro da maçã [m]
D_i	- difusividade efetiva do componente i [m ² /s]
E	- energia de ativação [J/mol]
K	- constante da taxa para reação de primeira ordem [s ⁻¹]
K_t	- coeficiente de transpiração [s/m]
K_a	- coeficiente de transferência de massa entre a maçã e o ar ambiente [s/m]
K_s	- coeficiente de transferência de massa através da casca da maçã [s/m]
K_{ar}	- condutividade térmica do ar [W/(m.°C)]
K_F	- condutividade térmica do fruto [W/(m.°C)]
k_s	- condutividade térmica do sólido [W/(m.°C)]
k_w	- condutividade térmica da água [W/(m.°C)]
h_i	- condutância da casca para o componente i [m/s]
h_{conv}	- coeficiente de transferência de calor convectivo entre a maçã e o ar ambiente [W/(m ² . °C)]

h_{total}	- coeficiente total de transferência de calor [$W/(m^2 \cdot ^\circ C)$]
h_{rad}	- coeficiente de transferência de calor por radiação entre a maçã e o ambiente [$W/(m^2 \cdot ^\circ C)$]
J	- taxa de respiração [mol/s]
L	- calor latente de vaporização da água [J/kg]
\dot{m}	- taxa de transpiração por unidade de área da superfície da maçã [$kg/(s \cdot m^2)$]
\dot{m}_{CO_2}	- produção de CO_2 por unidade de massa de maçã [$mg/(kg \cdot h)$]
Nu	- número de Nusselt
P_a	- pressão de vapor d'água ambiente [Pa]
P_s	- pressão de vapor d'água na superfície da maçã [Pa]
$P_{ws}(T_s)$	- pressão de saturação do vapor d'água avaliada para a temperatura de superfície da maçã T_s [atm]
Pr	- número de Prandtl
Q	- taxa de transferência de calor entre a superfície de uma maçã e o ar ambiente [W], ou vazão volumétrica [l/s]
\dot{q}	- termo de geração de calor devido à respiração [W/m^3]
Q_c	- transferência de calor por convecção [W]
Q_r	- transferência de calor por radiação [W]
r	- raio da esfera [m]
R	- constante dos gases [$8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$]
Re	- número de Reynolds
R_{H_2O}	- constante dos gases para o vapor d'água [$J/(kg \cdot K)$]
t	- tempo [s]
T	- Temperatura [$^\circ C$] ou [K]

- T_m - temperatura média da massa da maçã [°C]
- T_∞ - temperatura do ar ambiente [°C]
- T_s - temperatura da superfície da maçã [°C]
- u_∞ - velocidade em um ponto distante do fruto [m/s]
- V - volume [m³]
- VPL - efeito do rebaixamento da pressão de vapor da maçã
- V_s - fração de volume de sólido
- V_w - fração de volume de água
- w - geração de calor pela respiração da maçã por unidade de massa [J/(kg .h)]
- y_i - fração molar do componente i

LETRAS GREGAS

- ρ - massa específica [kg/m³]
- μ_{ar} - viscosidade dinâmica do ar [N.s/m²]
- ΔT_f - depressão do ponto de congelamento para a superfície do produto [°C]
- θ - razão de temperaturas
- σ - constante de Stefan-Boltzman ($\sigma = 5,669 \times 10^{-8} \text{ W / (m}^2 \cdot \text{K}^4 \text{)}$)
- ϕ - variável definida na equação (3.37)
- ψ - variável definida na equação (3.37)
- ψ' - variável definida na equação (3.38)

- χ - variável definida na equação (3.39)
- χ' - variável definida na equação (3.40)

SUB ÍNDICES

- CO_2 - dióxido de carbono
- O_2 - Oxigênio
- H_2O - Água
- R - posição na superfície do fruto
- ∞ - infinito (atmosfera ao redor do fruto)
- F - fruto

GLOSSÁRIO

AC	-	atmosfera controlada
ACC	-	1-aminociclopropano-1-ácido carboxílico
AN	-	atmosfera normal
AT	-	acidez titulável
ATP	-	Adenosina trifostato
IEC	-	concentração interna de etileno
NAD ⁺	-	Nicotinamida adenina dinucleotídeo
NADH	-	Nicotinamida adenina dinucleotídeo
NADP ⁺	-	Nicotinamida adenina dinucleotídeo fosfato
NADPH	-	Nicotinamida adenina dinucleotídeo fosfato, forma reduzida
pH	-	potencial hidrogeniônico
SI	-	indicador de amido
SST	-	sólidos solúveis totais
UR	-	umidade relativa
VPL	-	efeito do rebaixamento da pressão de vapor

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo desenvolver um modelo matemático, baseado na difusão molecular com reação química, de modo a representar as transferências de calor e espécies químicas (O_2 e CO_2) entre a maçã e a atmosfera a seu redor, durante a estocagem em atmosfera controlada e ar atmosférico. Utiliza-se neste trabalho maçãs comercializadas na região de Santa Catarina: as cultivares Royal Gala, Gala e Fuji, uma vez que estas maçãs têm a preferência do mercado nacional, sendo assim as mais comercializadas. No modelo também é considerado que o processo de respiração da fruta sofre uma reação química de primeira ordem.

Para a obtenção da solução do problema de difusão, multicomponente, com transferência de calor e massa, é necessária a solução das equações de conservação da massa, energia e espécies químicas para cada componente presente na mistura. As equações de conservação são resolvidas numericamente utilizando método de Volumes Finitos.

Os ensaios experimentais propostos permitem determinar as propriedades das maçãs, requeridas no modelo fenomenológico proposto. São determinadas experimentalmente a taxa de respiração, a concentração interna média de gás e a concentração de gás embaixo da casca da maçã, para algumas temperaturas. Com isto, obtêm-se os valores das difusividades, condutâncias e a constante da taxa de reação química de primeira ordem. Os valores obtidos nos ensaios experimentais são utilizados na simulação numérica, a qual nos fornece perfis de concentração dos componentes ao longo do tempo e do raio da maçã.

Resultados experimentais de temperatura e concentração de gases para armazenamento em atmosfera controlada e ar atmosférico são obtidos e comparados.

As concentrações no interior da maçã com relação ao oxigênio são sempre menores que na atmosfera ao redor. Para o gás carbônico, ocorre o contrário. As temperaturas dentro da maçã, muitas vezes são maiores que no ambiente que a cerca, devido ao calor de respiração gerado. Os resultados de concentração na casca sempre estão numa faixa intermediária entre a atmosfera ao redor e o interior da maçã.

Este estudo permite prever os perfis de concentração e temperatura no interior da maçã, a partir dos dados experimentais obtidos. Os resultados numéricos

obtidos, podem vir a ser utilizados para ajudar a escolher as melhores condições de armazenamento das maçãs, com o objetivo de retardar seu amadurecimento.

ABSTRACT

The main objective of the present thesis is to develop a mathematical model for predicting the transfer of oxygen and carbon dioxide, as well as energy transfer, between apples and the surrounding atmosphere during storage. The physical model is based on molecular diffusion with chemical reaction, and the surrounding ambient can be either a controlled atmosphere or atmospheric air. The type GALA and FUJI apples are explored because of their importance for the Santa Catarina state, and due to their great impact and preference in national and international markets.

For obtaining the solution of the multicomponent diffusion problem involving heat and chemical species, use is made of governing differential equations for energy and mass transfer for each component in the gas mixture. The breathing process of the fruit is considered to be a chemical reaction of first order. A numerical approach employing a fine volume methodology is adopted for the solution of the conservation equations.

An experimental procedure involving the design and construction of three experimental setups is employed to determine the apple thermophysical properties and to validate the theoretical model. From the experiments the average gas concentration inside the fruit, the gas concentration underneath the apple peel, and the first-order reaction rate constant are measured. From those results the gas diffusivity and skin conductance were determined for both the oxygen and carbon dioxide. Such properties together with the reaction rate constant suffice to close the mathematical model.

Results for time dependent species concentration profiles inside the apple as well as temperature profiles and oxygen consumption rates are obtained for controlled atmosphere and atmospheric air. In general a good agreement prevailed between experimental and computational results.

As expected, the oxygen concentration inside the apple is always greater than that in the surrounding atmosphere and decreased from the center to the periphery. The carbon dioxide behavior is opposite from the oxygen, increasing from the center to the periphery. Due to the generated breathing heat the temperature inside the apple increased from the peel to the interior.

Both the physical and mathematical models, as well as the experimental approach employed to determine the required parameters proven to be consistent. Further work have to be performed to reduce the experimental uncertainty.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A sazonalidade e a perecibilidade de produtos agrícolas exigem o desenvolvimento de tecnologias adequadas e mais eficientes para o armazenamento da safra, permitindo o consumo de determinadas espécies durante todo o ano, reduzindo perdas por deterioração e melhorando a qualidade do alimento fresco, bem como da matéria-prima para a indústria de alimentos.

A maçã vem recebendo atenção especial por parte de diversas áreas relacionadas à melhoria da qualidade final do fruto. Isso se deve à crescente produtividade e aumento da demanda do mercado interno e externo.

Em reportagem apresentada na televisão no programa de domingo, 'Globo Rural', de 25 de abril de 1999, foi mencionado que o estado de Santa Catarina é responsável por 50% das 700 mil toneladas de maçãs produzidas no país.

Considerando ainda que a macieira permite viabilizar economicamente a pequena propriedade, incrementar a agro-indústria e explorar adequadamente as potencialidades edafoclimáticas (potencialidades relativas ao solo e ao clima) do estado, pretende-se, neste trabalho, realizar um estudo da modelagem e simulação dos processos de transferência de calor e massa em maçãs armazenadas.

Uma outra motivação referente ao estudo da modelagem da transferência de massa em alimentos é a grande lacuna que existe na literatura a este respeito, principalmente no que se refere a dados sobre frutos cultivados nas condições nacionais. Este estudo é dificultado pela existência de vários fatores ambientais que afetam a composição do fruto, tais como: a incidência da luz sobre as folhas e frutos, a temperatura e umidade ambiente, o tamanho, o solo, os fertilizantes utilizados, etc., além do que a fisiologia pós-colheita não está bem estabelecida, como por exemplo a liberação de compostos voláteis durante a maturação. Adicionalmente, caso o fruto possua alguma lesão, isto implicará em um aumento rápido e localizado da respiração celular, por ocorrerem alterações no metabolismo normal, além de favorecer a contaminação microbiana. Dentro deste contexto aparece mais uma

motivação que é a interdisciplinaridade que este trabalho proporciona, que é fundamental para o desenvolvimento científico.

O estudo da modelagem e simulação é desenvolvido no período pós-colheita durante o armazenamento do fruto. Sendo a maçã um fruto de fisiologia pós-colheita ativa, vários processos ocorrem durante este período, dentre eles, a respiração e a transpiração, os quais são estudados neste trabalho.

O modelo matemático a ser explorado prevê equações de transporte para oxigênio, gás carbônico, e energia, além da perda de água referente à transpiração. O conhecimento da variação espacial e temporal destas grandezas em maçãs armazenadas é de grande interesse tecnológico. É bem conhecido que abaixando a temperatura, reduzem-se as atividades microbiológica e de sistemas enzimáticos, portanto reduzindo a taxa de deterioração do alimento. A conservação dos frutos também pode ser melhorada através do controle da atmosfera de armazenamento.

Conforme citado por Kennedy (1995), para a investigação de mudanças físicas, químicas e microbiológicas que ocorrem em um alimento, um ponto de partida é o conhecimento do transporte de calor, massa, e, particularmente, da quantidade de água. Ainda como parte do processo investigativo deste trabalho, pode-se citar o ponto de maturação da maçã. A maturação de frutos é definida como a sequência de mudanças na cor, sabor (paladar-aroma) e textura, conduzindo a um estado que os torna comestíveis e, com isto, apropriados tanto para o consumo "in natura" como para a industrialização.

Os fenômenos mais importantes do metabolismo dos frutos responsáveis pela perda de qualidade são a transpiração, respiração e danos fisiológicos (quando ocorrem).

A transpiração é a perda de água que ocorre em frutas e vegetais (Becker *et al.*, 1996a). A perda de água devido à transpiração é o principal fator na perda de peso e na redução da qualidade de frutos e vegetais em estocagem refrigerada. O desenvolvimento de métodos satisfatórios para a predição da perda de massa em produtos estocados auxilia grandemente o projeto das câmaras de estocagem.

A respiração é o processo químico pelo qual frutas e vegetais convertem açúcares e oxigênio em dióxido de carbono, água e calor, e está diretamente relacionada com a temperatura e a atmosfera ao redor do alimento.

A respiração pode ser:

a) Climatérica: ocorre nos frutos e vegetais climatéricos, sendo estes os que apresentam um aumento da taxa respiratória, um aumento marcante na evolução de CO_2 , e condução ao amadurecimento, após a colheita. Exemplos de frutos climatéricos são: maçã, pêra, abacate, banana, melão, pêssego, ameixa, damasco, goiaba, manga, caqui, mamão, maracujá, e tomate.

b) Não-climatérica: atividade respiratória sofre um decréscimo na pós-colheita e não apresenta um aumento marcante na evolução de CO_2 . Exemplos de frutos não-climatéricos são: laranja, tangerina, limão, abacaxi, uva, morango, romã, caju, cereja, carambola, melancia e cacau.

Vegetais que mostram rápida liberação de CO_2 ou rápido consumo de oxigênio são geralmente mais perecíveis, enquanto aqueles com baixa taxa respiratória podem ser estocados por mais tempo.

Por fim, o terceiro mecanismo citado anteriormente relacionado com a perda de qualidade dos frutos são os danos fisiológicos. Os danos fisiológicos provocam geralmente a deterioração e o escurecimento da maçã (Awad, 1993). A ruptura dos tecidos do fruto acaba por desencadear uma série de reações de amadurecimento que levam o fruto à maturação fisiológica.

É geralmente convencionado que a maturação de frutas é um processo biologicamente ativo, muitas vezes envolvendo alta atividade metabólica, aumentando a atividade de algumas enzimas e finalmente deteriorando a polpa da fruta. Alguns estudos em estocagem de maçãs realizados por Mahajan (1994) mostraram significativa relação entre as mudanças ocorridas na fruta devido à maturação e sua qualidade sensorial. A mais importante mudança bioquímica da parede celular na pós-colheita é a nível de carboidratos. Uma forma eficiente de diminuir as reações bioquímicas no fruto e aumentar a sua conservação, após a colheita, é a estocagem em atmosfera modificada. Neste tipo de armazenamento de maçãs, pode ser feito um controle da concentração de etileno, da umidade relativa, da temperatura e da composição da atmosfera de armazenamento.

O etileno é um hormônio do vegetal que regula muitos aspectos de crescimento, desenvolvimento e senescência e, dependendo onde e quando o etileno ocorre, ele pode ser benéfico ou prejudicial à produção hortícola (Yang, 1985). A concentração de etileno no armazenamento tem importância histórica e econômica no período pós colheita (Sherman, 1985). Existe uma relação entre a concentração de

etileno e a textura da polpa do fruto: quanto maior a concentração do etileno mais amolecida se torna a polpa da fruta (Liu e Samelson, 1986). Como o trabalho experimental a ser explorado é um sistema de atmosfera dinâmica de armazenamento (os gases que compõem a atmosfera de armazenamento são sempre renovados), sem haver acúmulo de etileno, por isso este não será tão discutido aqui.

Um cuidado especial também deve ser tomado com relação à umidade relativa. A umidade relativa pode favorecer o crescimento microbiano se for alta, ou a perda de água do fruto, se for baixa.

O crescimento microbiano é um dos fatores causadores de deterioração dos frutos. Os fatores que mais influenciam o crescimento microbiano são: temperatura, nutrientes, inibidores, oxigênio, pH, umidade relativa e competição microbiana.

Todos os alimentos contém água, e é comum observar que eles mostram rápida deterioração devido a mudanças químicas e biológicas para altos conteúdos de umidade. Os povos antigos já sabiam, que para diminuir ou prevenir os danos em alimentos perecíveis, deviam secá-los. A secagem faz com que mudanças adversas ocorram mais lentamente. A água no alimento serve como solvente para muitos constituintes, e qualquer processo de secagem concentra estas soluções, o que preserva o alimento.

A propriedade que melhor mede a água disponível para as atividades metabólicas e microbianas em um alimento é a atividade água (a_w), que pode ser definida como sendo a relação entre a pressão de vapor da água contida no alimento e a pressão de vapor da água pura, medidas na mesma temperatura. O valor da atividade de água no alimento varia de zero a um e indica o quanto de água está presente neste alimento disponível para ocorrência de reações químicas (oxidação, hidrólise), reações enzimáticas, sobrevivência e reprodução de microrganismos, e produção de toxinas. Quanto mais próxima de um for a atividade água, mais água livre estará presente no alimento.

Uma revisão de modelos teóricos para o cálculo da atividade água é apresentada em Veja-Mercado e Carbosa-Cánovas (1994), incluindo modelos empíricos como Money-Born e Grover, e modelos desenvolvidos a partir de aspectos termodinâmicos como os de Norrish, Pitzer e Bromley. No caso de multicomponentes, discutem-se os modelos de Ross, Ferro-Chirife-Boquet e Ferro-Benmergui-Chirife.

O principal objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de uma modelagem que abranja o transporte de oxigênio, gás carbônico e calor no interior da maçã, além da perda de água por transpiração, e que descreva o acoplamento destas grandezas, uma vez que é sabido que a alteração de qualquer um destes mecanismos influencia os outros.

A simulação do problema acima descrito só é possível com a obtenção dos parâmetros existentes no modelo, que são obtidos experimentalmente. Foram desenvolvidos experimentos com o objetivo de obter estes parâmetros. Com a modelagem e seus parâmetros determinados, foi realizada a simulação.

Este trabalho foi dividido em sete capítulos, complementados por cinco apêndices, sendo seus conteúdos descritos como segue:

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica – A produção de maçã, os principais tipos, e as fases de desenvolvimento da maçã são apresentados neste capítulo. Uma revisão sobre os índices de maturação, modificações pós-colheita e armazenagem em atmosfera normal e modificada também é apresentada.

Capítulo 3 – Modelagem Matemática – A modelagem matemática dos processos de transferência de espécies químicas e de calor em maçãs é apresentada, assim como todo o tratamento matemático para o estado estacionário, de modo que se possa utilizar os resultados obtidos experimentalmente.

Capítulo 4 – Instrumentação e Procedimento Experimental – A construção da bancada experimental, a instrumentação utilizada, os procedimentos que foram adotados em cada um dos ensaios são descritos neste capítulo.

Capítulo 5 – Metodologia Numérica Utilizada – É apresentada a formulação numérica utilizada neste capítulo, com as equações de conservação utilizadas em coordenadas esféricas, bem como a obtenção das equações discretizadas e alguns detalhes numéricos.

Capítulo 6 – Resultados Experimentais – Os resultados obtidos nos ensaios experimentais, para várias cultivares de maçãs estudadas, são apresentados neste capítulo.

Capítulo 7 – Resultados Numéricos – São apresentados resultados numéricos obtidos na solução do algoritmo computacional, utilizando os valores experimentais.

Capítulo 8 – Conclusões e Sugestões – As principais conclusões obtidas neste trabalho são apresentadas, bem como sugestões para a continuação do trabalho a partir dos estudos já realizados.

CAPÍTULO 2
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - A PRODUÇÃO DE MAÇÃ

A maçã foi trazida para a América pelos primeiros colonizadores brancos, mas é cultivada pelo homem desde os tempos remotos, mesmo antes da história escrita, sendo mencionada em lendas, poemas e livros religiosos antiquíssimos. A Bíblia narra a lenda de Adão e Eva expulsos do Éden por terem comido "o fruto proibido", que muitos identificam como sendo a maçã. A antiga mitologia grega atribui a uma discussão entre os deuses, em torno de uma maçã dourada, a destruição de Tróia.

No Brasil, o início do cultivo da maçã se deu provavelmente em Valinhos, interior de São Paulo, em 1926. Em Santa Catarina, pode-se dizer, que a partir de 1963, foi implantada a pomicultura nos modelos europeus, no município de Fraiburgo. Os principais estados brasileiros produtores dessa fruta são: Santa Catarina, principal produtor, seguido do Rio Grande do Sul, Paraná e São Paulo (Empresa Catarinense de Pesquisa Agropecuária, 1986).

As maçãs produzidas em regiões de altitude elevada e temperatura relativamente baixa, comparadas com as de altitude baixa e temperatura relativamente alta, apresentam polpa mais rígida e consistente, além de melhor conservação. Tal fato justifica porque em Santa Catarina a micro-região de Joaçaba é a maior produtora de maçã, e os principais municípios catarinenses são Fraiburgo, São Joaquim, Lebon Régis, Campos Novos, Bom Jardim da Serra e Monte Carlo (Ushirozawa, 1978).

No Brasil, a maçã é destinada basicamente para o consumo 'in natura'. Além disto ela é utilizada para fazer geléias, tortas e sucos. Também se comercializa maçã desidratada, enlatada, cristalizada, e na forma líquida, como suco de maçã, sidra e vinagre a partir da sidra.

Quando exportada, a maçã deve apresentar uma excelente qualidade, onde sabor, textura, e tamanho são alguns dos aspectos rigorosamente controlados.

As maçãs mais comercializadas no mercado interno e externo são da cultivar Fuji e Gala. No Brasil a cultivar Fuji perfaz um total de 43% da produção nacional de maçã, segundo dados de 1995/1996 apresentados em Bortoluzzi (1997). O índice da cultivar Gala é maior ainda, perfazendo um total de 50% (Saquet, 1997).

2.2 - PRINCIPAIS TIPOS DE MAÇÃ PRODUZIDAS NO BRASIL

No mundo, existe um grande número de cultivares que são obtidas através de melhoramento genético utilizando-se híbridos, seleções clonais e mutações. Essas cultivares diferem de país para país, de acordo com o interesse econômico de cada um. Existem quase 7500 variedades de maçãs, com cores que vão de verde ao amarelo-ouro, do rosado ao vermelho escuro, tendo os mais diferentes sabores. Os cultivadores que comercializam suas colheitas limitam-se a umas poucas variedades, não mais que duas dezenas, que são as mais apreciadas pelo consumidor e podem ser facilmente transportadas, sem grande perda de qualidade. O aumento da produção de maçã nos últimos anos está impondo a necessidade de estocagem da maior parte desta produção, para evitar excesso de oferta no período de colheita. Essa estocagem na maioria das vezes é feita em câmaras com atmosfera controlada (Empresa Catarinense de Pesquisa Agropecuária, 1986).

Existe uma considerável variação entre os diversos tipos de maçã. Em Santa Catarina, as principais variedades de maçãs são a Fuji, a Gala, e a Golden Delicious (Empresa Catarinense de Pesquisa Agropecuária, 1986).

A variedade Fuji é originária do Japão, resultante de melhoramento genético executado pela Estação Experimental de Marioka, através do cruzamento de Ralls Janet com a Delicious. Inicialmente (1938) recebeu o nome de Tohoku 7, para em 1967 receber o nome de Fuji. Foi introduzida no Brasil no final da década de 60. O fruto é de tamanho médio a grande, arredondado, com cavidade pendular média, pouco profunda, cálice grande, fechado e pedúnculo médio. A Figura 2.1 mostra uma maçã da cultivar Fuji.

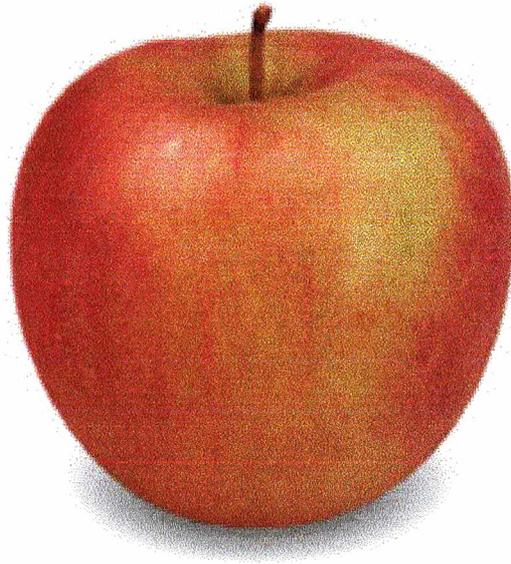


Figura 2.1 - Fruto da cultivar Fuji.

Nas regiões com temperaturas hibernais mais amenas, o fruto tende a ser mais achatado, assimétrico e de tamanho menor. A epiderme é rajada, com faixas vermelhas e fundo verde-amarelado, lustrosa, lisa e com pouco “russeting” (pontuações sobre a epiderme dos frutos). Várias pesquisas têm sido conduzidas objetivando a melhoria da coloração da maçã Fuji, especialmente por melhoristas japoneses. Já foram encontradas mutações com tonalidades bem mais avermelhadas, como é o caso das cultivares Fuji nº 1, Fuji nº 2, e Fuji Spur. A polpa é amarelo-clara, firme, quebradiça, muito suculenta, com alta incidência de pingo de mel. É doce, com boa acidez e sabor excelente. A maturação é tardia, estendendo-se até a primeira quinzena de abril. A conservação é muito boa, com pouca desidratação, mesmo à temperatura ambiente. Pode ser conservada por até 6 meses em câmaras frias convencionais e por períodos mais longos em câmaras com atmosfera controlada.

A variedade Gala, originária da Nova Zelândia, foi selecionada em 1939 e lançada em 1960, sendo proveniente do cruzamento da Kidd’s Orange com a Golden Delicious. O fruto é pequeno a médio com forma arredondado-cônica. A epiderme é rajada, com faixas vermelho-claras e fundo amarelado, lisa, lustrosa, com pouco “russeting”, muito atrativa. A cavidade pendular é média e simétrica, com pedúnculo longo e fino. O cálice é pequeno e fechado. A Figura 2.2 mostra uma maçã da cultivar Gala. A polpa é de coloração creme, firme, suculenta, desidratando-se poucos dias após a colheita se conservada à temperatura ambiente. O aroma é de médio a forte,

sabor doce e de excelente qualidade (Empresa Catarinense de Pesquisa Agropecuária, 1986).

A maturação é semi-precoce nas regiões mais quentes, retardando-se nas mais frias; o período compreendido vai da segunda quinzena de janeiro à primeira quinzena de março. Sua conservação a frio é de razoável a boa, mantendo suas características originais por 3 a 4 meses. É uma cultivar de fácil comercialização, em virtude de suas excepcionais características organolépticas e de sua maturação precoce. Tem-se obtido mutações naturais com coloração mais vermelha.

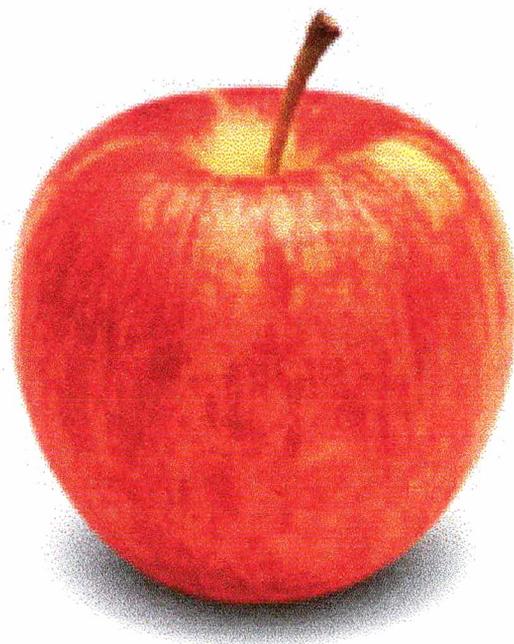


Figura 2.2 - Fruto da cultivar Gala.

A variedade Golden Delicious é proveniente de semente e foi obtida por casualidade, em 1890, nos pomares de A. H. Mullins, em Winfield, West Virgínia. A firma Stark Brother's a comercializou em 1916. O fruto é de tamanho médio a grande, de formato cilíndrico-cônico, cavidade peduncular média, cálice pequeno e semi-aberto, pedúnculo longo.

A epiderme é verde-amarelada, com a presença de "russeting", dependendo das condições climáticas, tratamentos fitossanitários, e do local de plantio, ocorrendo com maior intensidade nas regiões de clima mais ameno.

A polpa é de coloração creme, quebradiça, tornando-se macia, suculenta, doce e de boa qualidade. O fruto desidrata-se facilmente em condições ambientais,

ocasionando o murchamento. A ocorrência do distúrbio "bitter pit" é bastante freqüente na variedade Golden Delicious, manifestando-se especialmente no período pós-colheita. A maturação verifica-se a partir da segunda quinzena de fevereiro, estendendo-se até 20 de março nas localidades mais frias. Tem boa capacidade de frigoconservação, especialmente em atmosfera controlada; requer, no entanto, umidade relativa elevada em virtude de sua forte tendência de desidratação e conseqüente murchamento. Esta cultivar não é tão comercializada como as variedades Fuji e Gala, devido principalmente à cor verde (Empresa Catarinense de Pesquisa Agropecuária, 1986).

2.3 - FASES DO DESENVOLVIMENTO DA MAÇÃ

As modificações bioquímicas e morfológicas que ocorrem durante o desenvolvimento das maçãs servem de base teórica para a determinação do ponto ideal de colheita. Esse ponto ideal, na prática, se restringe a um ponto médio em torno do qual a colheita deverá ser realizada para garantir uma boa armazenagem (Bender, 1986).

O amadurecimento de uma maçã pode ser dividido em quatro estádios distintos: divisão celular, expansão celular, maturação e senescência. A Figura 2.3 ilustra estes estádios, onde os mesmos são apresentados com relação à respiração. Os períodos dos estádios de desenvolvimento são dependentes da cultivar. Esta representação é particularmente conveniente, uma vez que a respiração reflete as necessidades de energia dos vários processos envolvidos na maturação (Bender, 1986; Fischer Fraiburgo Agrícola Ltda., 1997).

O primeiro estágio de desenvolvimento, a divisão celular (aumento do número de células), vai desde o início da formação do fruto até 3 a 4 semanas após a plena floração. Esse estágio é caracterizado por intensa atividade metabólica, evidenciada pela alta taxa de respiração, da qual resulta uma alta produção de gás carbônico. Frutos com 10 g, por exemplo, apresentam uma atividade respiratória 4 a 5 vezes superior a de um fruto maduro (Bender, 1986).

O segundo estágio, a expansão celular, é mais caracterizado pelo aumento no tamanho das células, proporcionando o crescimento dos frutos. Nesse período é

notável a queda do peso específico, indicando também um aumento dos espaços intracelulares (Awad, 1993; Bender, 1986).

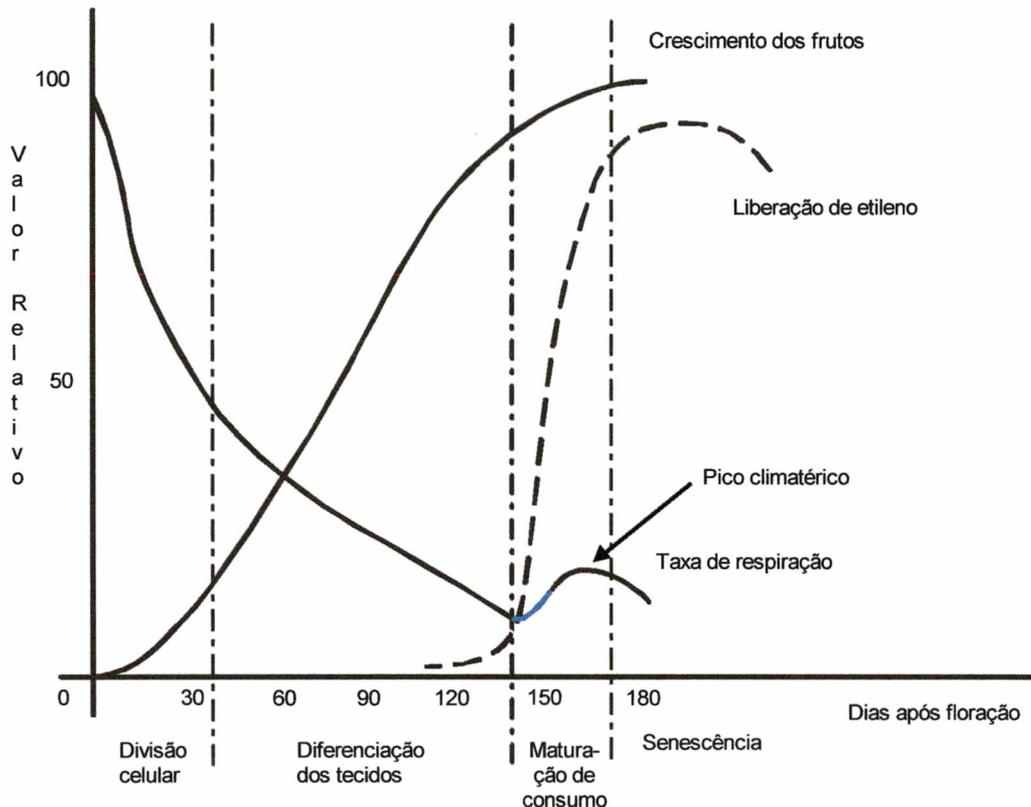


Figura 2.3 - Amadurecimento dos frutos de acordo com a respiração (liberação de CO_2) e liberação de etileno (Bender, 1986).

Nesses dois primeiros estádios predominam os processos de síntese. Os frutos ainda pequenos possuem uma grande superfície em relação ao seu volume, o que favorece a atividade fotossintética que, todavia, não supre as necessidades de desenvolvimento; assimilados são aportados, via floema, das folhas e das reservas das plantas. Nesses estádios ocorre um aumento do teor de matéria seca de 12 a 13% para 18 a 20%, e ao final, se caracterizam pelo acentuado acúmulo de substâncias de reserva, enquanto que o metabolismo cai para níveis mínimos. O acúmulo de amido nesse período pode atingir de 2 a 2,5% do tecido fresco (Bender, 1986).

O terceiro estádio de desenvolvimento é o da maturação, quando as sementes alcançam a maturação fisiológica (duas a três semanas antes da maturação de

consumo) para a reprodução, sendo que ao final desta ocorre a maturação comercial. A maturação fisiológica ocorre quando o fruto tem a capacidade de atingir a maturação na planta ou fora dela. Pode se determinar a maturidade fisiológica pela cor da casca, consistência da polpa, tamanho e forma do fruto, composição química (açúcar e ácidos), transmissão de eletricidade e de luz, comportamento respiratório, produção de etileno, e tempo após a antese. A forma ideal de medir a maturidade deve ser simples, rápida, exequível no campo e, se possível, sem inutilizar o fruto (Awad, 1993; Kluge *et al.*, 1997). Os métodos para determinação do ponto ideal de colheita (maturação) se baseiam em uma ou mais das modificações bioquímicas ou morfológicas que ocorrem durante o desenvolvimento dos frutos (Bender, 1986).

É denominado fruto maduro aquele que apresenta a qualidade máxima e está pronto para o consumo, fornecendo uma sensação visual, olfativa e gustativa muito agradável. Maturação é um termo amplo que envolve muitas mudanças que não mantêm necessariamente relação entre si e que implicam em reações metabólicas de síntese e degradação de inúmeros compostos, além de complexa transferência de energia devido à reações químicas (Awad, 1993).

A maturação de consumo (amadurecimento) é o estágio de desenvolvimento em que a fruta possui os pré-requisitos para utilização pelo consumidor, para um determinado propósito (Kluge *et al.*, 1997).

A linha azul na taxa de respiração apresentada na Figura 2.3 indica o ponto ideal de colheita (Ushirozawa, 1978).

A maturação é a fase mais estudada do desenvolvimento de frutos porque é nesta fase que ocorrem as maiores perdas na qualidade devido ao manuseio impróprio (Awad, 1993).

O último estágio é o da senescência, quando os frutos começam a perder as propriedades organolépticas, ou seja, a maturação é a fase final do desenvolvimento, enquanto a senescência é a fase terminal da vida do fruto. A senescência é a fase em que prevalecem as relações de degradação do fruto. O desenvolvimento da maçã, passando pela maturação e indo até a senescência, ocorre através de um conjunto de inúmeras e complexas reações bioquímicas de síntese e degradação e envolve a transferência de energia devido à reação química proveniente da respiração. A este conjunto de reações, dá-se o nome de metabolismo. Durante a senescência do fruto ocorrem mudanças como o aumento da permeabilidade das membranas celulares,

desidratação, amolecimento avançado e aumento da suscetibilidade à invasão de microrganismos. Todas essas mudanças conduzem ao término da vida do fruto (Awad, 1993; Kluge *et al.*, 1997).

Modificações também são induzidas pelo etileno. A quantidade de etileno liberada pelos frutos depende de vários fatores externos. Como regra geral, pode-se aceitar que qualquer prática cultural ou condição climática que conduza a um desenvolvimento deficiente dos frutos pode alterar o comportamento na liberação de etileno. Pequenos aumentos na concentração de etileno têm como consequência o aumento da permeabilidade das membranas, proporcionando um incremento nos mecanismos de troca de substâncias (Bender, 1986).

Ainda com relação à descrição da Figura 2.3, observa-se que, dependendo da época, a respiração se torna mínima, de repente se eleva e pela segunda vez decresce. Quando o decréscimo da primeira respiração se tornar mínimo, corresponde ao término do crescimento das células dos frutos. Quando começa a se elevar novamente, é chegada a época de elevação crítica, comumente denominada de crescimento climatérico. Esse é o ponto exato de colheita dos frutos para o armazenamento. A elevação da respiração quando atinge o seu pico pela segunda vez, é denominado de ponto crítico ou pico climatérico. É nesse ponto crítico que as frutas finalizam a maturação de consumo, apresentando o melhor sabor. Quando se inicia o decréscimo da respiração pela segunda vez, ocorre a queda da qualidade dos frutos, que começam a se tornar farinhentos, prejudicando-se cada vez mais com o passar do tempo. Portanto, para consumir os frutos imediatamente, o ponto ideal de colheita seria o ponto crítico. No entanto, no caso de se levar alguns dias até os frutos chegarem às mãos dos consumidores, deve-se realizar a colheita com uma antecedência correspondente ao número de dias necessários ao período de transporte e distribuição (Ushirozawa, 1978).

2.4 - COLHEITA

A colheita tardia ou antecipada da maçã prejudica o sabor dos frutos, diminui sua conservação e predispõe à ocorrência de diversas doenças fisiológicas. Portanto, deve-se realizar a colheita no ponto ideal de maturação. A qualidade da fruta resulta

das condições de colheita (Knee e Smith, 1989). As maçãs, uma vez colhidas, em qualquer estágio de maturação, condicionam profundamente as reações subsequentes na estocagem (Ushirozawa, 1978).

A colheita para comercialização e consumo imediatos deve ser realizada em um estágio de maturação tal que as maçãs atinjam a mesa do consumidor com pleno desenvolvimento das características organolépticas. Para a frigoconservação, no entanto, esse estágio de maturação é muito avançado, devendo a colheita ser realizada antes da plena maturação para alcançar um período longo de armazenagem e evitar perdas acentuadas durante esse período. Se os frutos forem colhidos em um estágio de amadurecimento avançado, distúrbios fisiológicos como degenerescência da polpa e depressão lenticelar podem se tornar críticos na frigoconservação. Se a colheita for realizada muito cedo, isto é, antes da maturação comercial adequada para a frigoconservação, além de estarem com tamanho reduzido, os frutos podem apresentar uma coloração pouco desenvolvida e podem estar com uma qualidade abaixo do desejável. Na frigoconservação podem apresentar murchamento acentuado e ocorrência de distúrbios fisiológicos como manchas de cortiça e escaldadura (Bender, 1986; Ushirozawa, 1978).

A capacidade de conservação da maçã depende das condições de campo onde o pomar está instalado, dos fatores fisiológicos e das práticas de manejo da cultura. Também, na época de colheita, cuidados dispensados na retirada do fruto da árvore e no transporte, operações pós-colheita e condições de frigorificação, exercem importante influência na conservação prolongada dos frutos.

Fatores ecológicos como a precipitação, luminosidade, a altitude e a temperatura são representativos na conservação dos frutos. Assim, anos chuvosos exercem uma ação negativa para conservação prolongada, predispondo, dessa forma, a alterações fisiológicas e a uma maior perda por podridão. Por outro lado, quando o fruto é privado de uma correspondente dose de água durante as últimas semanas de vegetação, há uma maior perda devido à ocorrência de podridão amarga. No que se refere à luminosidade, se esta é baixa, o fruto apresentará coloração deficiente e atraso na maturação (Empresa Catarinense de Pesquisa Agropecuária, 1986).

Os fatores fisiológicos inerentes à cultivar, porta-enxerto, idade e vigor da planta, produção total e tamanho, também são muito importantes para a capacidade de conservação dos frutos.

Normalmente as cultivares precoces apresentam menor capacidade de conservação do que as do ciclo mais longo. Dentro de uma mesma cultivar, os frutos menores, assim como aqueles provenientes de plantas adultas apresentam melhor capacidade de conservação (Ushirozawa, 1978). O grau de polinização também exerce influência na conservação. Desta forma, frutos provenientes de polinização deficiente apresentam menor capacidade de conservação do que frutos provenientes de polinização normal.

Os fatores relacionados a aspectos culturais como adubação, calagem, tratamentos fitossanitários, poda, e irrigação também exercem uma influência muito grande na capacidade de conservação dos frutos. Algumas práticas, como poda severa, raleio excessivo e aplicações excessivas de nitrogênio devem ser evitadas, pois são condições para a produção de frutos de tamanho grande. Esses frutos apresentam menor capacidade de conservação e maior predisposição para a incidência de distúrbios fisiológicos (Empresa Catarinense de Pesquisa Agropecuária, 1986).

2.4.1 – RECONHECIMENTO DO PONTO DE MATURAÇÃO

Para a determinação do ponto de colheita, diversos parâmetros podem ser utilizados, cada qual com vantagens e desvantagens, em função da precisão e praticidade. Esses parâmetros foram distribuídos em testes de indicação direta e indireta (Bender, 1986).

Entre os parâmetros qualitativos de indicação direta, podem ser relacionados os sólidos solúveis totais (SST), a acidez titulável, o desenvolvimento da região pistilar e o diâmetro (ou peso) dos frutos. A firmeza da polpa, a degradação de amido, a cor de fundo da epiderme, coloração da polpa, liberação de etileno, dióxido de carbono (CO₂), e complexo aromático são parâmetros de maturação (Bender, 1986).

O parâmetro qualitativo, sólidos solúveis totais, apresenta variações ano a ano que não permitem que este ofereça, individualmente, referência adequada na

avaliação do grau de maturação. No entanto, a evolução dos sólidos solúveis tem sido utilizada como uma variável auxiliar na determinação da maturação (Bender, 1986).

A determinação dos sólidos solúveis totais é realizada normalmente com um refratômetro manual, sobre o prisma do qual são colocadas de uma a duas gotas de suco obtido de fatias transversais da maçã. A leitura é realizada em °Brix (Bortoluzzi, 1997).

Fischer Fraiburgo Agrícola Ltda. (1997) recomenda que, no ponto de colheita, o nível de SST esteja entre 11,5 a 12,5 °Brix para a cultivar Gala e 13 a 14 °Brix para a cultivar Fuji:

A acidez titulável, outro parâmetro qualitativo, tem uma variação muito estreita e constante durante o período de maturação das maçãs, o que limita a sua utilização para a avaliação do grau de maturação. Os teores determinados no início da maturação são muito próximos dos teores determinados ao final do período de maturação. Essa variação limitada e independente também é confirmada pelas baixas correlações verificadas entre acidez titulável e parâmetros como sólidos solúveis totais, firmeza de polpa, teste iodo-amido, e peso médio (Bender, 1986).

A acidez titulável geralmente é expressa em termos de equivalentes de ácido málico. Entretanto, a presença de outros ácidos é também conhecida. O primeiro ácido foi identificado como ácido cítrico em 1946. Outras identificações foram feitas em 1958, apresentando 29 diferentes ácidos em maçãs, segundo Kenworthy e Harris (1960).

Normalmente é utilizado neste teste 10 mL de suco de maçã, da mesma amostra utilizada para a determinação dos SST, e este é diluído em 100 mL de água destilada sendo após titulada com uma solução de hidróxido de sódio 0,1 N até pH 8,1. A acidez titulável é expressa em meq/100 mL (Bortoluzzi, 1997). A recomendação sugerida por Fischer Fraiburgo Agrícola Ltda. (1997) é de 5,3 a 6,1 mL de hidróxido de sódio para a variedade Gala e 3,8 a 5,3 mL para a variedade Fuji.

O desenvolvimento da região pistilar apresenta, como indicativo do ponto de colheita em regiões de clima frio, uma boa correlação com o índice de maturação. Nessas condições, as maçãs nos primeiros estádios de desenvolvimento apresentam pequeno distanciamento dos lóbulos da região pistilar (Figura 2.4). Com a aproximação da maturação, essa região também se desenvolve, ocasionando um

distanciamento dos lóbulos. O crescimento dos frutos é, normalmente, constante e, somente em condições climáticas extremas, os frutos podem paralisar o crescimento e com isto introduzir erros na estimativa do índice de maturação (Bender, 1986).

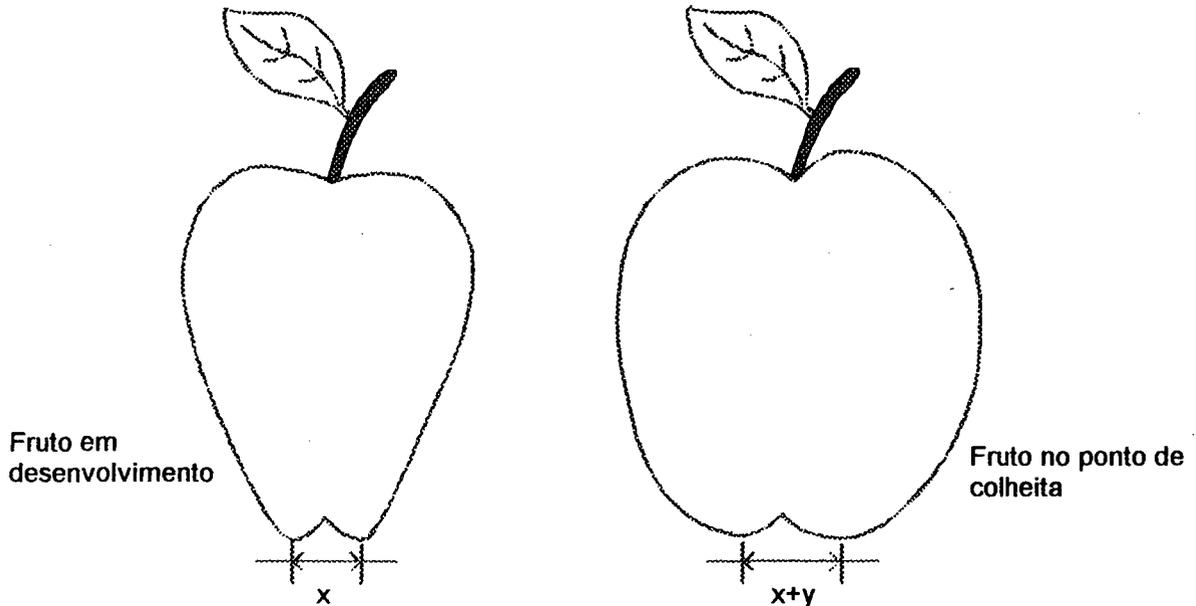


Figura 2.4 - Distanciamento entre lóbulos opostos em função da maturação (Bender, 1986).

O amolecimento do fruto é muito importante do ponto de vista econômico, já que afeta sua qualidade, resistência ao transporte, conservação e resistência ao ataque de microrganismos. A firmeza da polpa pode ser determinada de maneira indireta, aplicando-se a pressão dos dedos, ou utilizando-se um penetrômetro.

O penetrômetro pretende estabelecer, via indireta, as mudanças na estrutura celular, e alterações bioquímicas na parede celular, e a transformação da protopectina em pectina solúvel. Além das variações anuais da firmeza da polpa, existem influências locais que podem alterar significativamente os valores de resistência da polpa ao teste penetrométrico. A posição do fruto na copa, o tamanho destes frutos, e, mais acentuadamente, a maneira de imprimir o êmbolo, no caso de penetrômetros manuais, podem ser responsáveis por resultados pouco precisos (Bender, 1986). A recomendação de Fischer Fraiburgo Agrícola Ltda. (1997) é de 17 a 19 lb/in² para a cultivar Gala e 16 a 18 lb/in² para a cultivar Fuji.

A determinação da quantidade de amido na maçã se dá pela reação de uma solução com 12 g de iodeto metálico e 24 g de iodeto de potássio em um litro de

água. É feito um corte no equador do fruto onde é aplicada a solução de iodo na superfície cortada. O fruto fica imerso nesta solução por trinta segundos para dar tempo ao amido reagir com a solução de iodo. A região que contém amido fica de cor escura. Desta forma avalia-se a coloração da polpa por comparação com uma tabela de fotografias, onde o índice 01 indica o teor máximo de amido e, o índice 10, representa o amido totalmente hidrolisado (Bortoluzzi, 1997). Os índices recomendados para a cultivar Gala são de 4 a 5 e para cultivar Fuji de 5 a 6 (Fischer Fraiburgo Agrícola, 1997).

Smith *et al.* (1979) determinaram o estágio de maturação de maçãs através do teste do amido com o iodo e constataram que baixas temperaturas favorecem a conversão do amido para açúcar e as altas temperaturas o inverso. O teste do amido é um índice usual da maturidade de maçãs.

A coloração da película ou da polpa também serve para a indicação do grau de maturação do fruto (Fischer Fraiburgo Agrícola Ltda., 1997), sendo este o critério mais importante utilizado pelo consumidor para julgar sua maturidade. A mudança mais comum consiste no desaparecimento da cor verde (com notáveis exceções do abacate e da laranja, em climas tropicais), seguido do aparecimento de várias cores, que variam do amarelo ao vermelho.

Uma característica importante dos frutos é a de serem alimentos que apresentam uma grande variedade de cores vivas e brilhantes, sendo utilizados para embelezar os mais variados pratos. As maçãs vermelhas são muito apreciadas pelo consumidor, mesmo que a cor da casca contribua muito pouco para seu paladar ou valor nutritivo. A venda em supermercados de frutos em pacotes fechados, sem possibilidade de manipulação, impõe a cor como único critério disponível para orientar a escolha do comprador (Awad, 1993).

A cor da maçã depende, em primeiro lugar, do desaparecimento do verde da casca após um aumento lento da atividade da clorofilase durante várias semanas, seguido de um aumento rápido por ocasião do aumento climatérico da respiração. Nas variedades amarelas ocorre também, durante esse período, um aumento de três vezes no nível de carotenóides e de cinco vezes no nível de xantofilas nos cromoplastos que substituem os cloroplastos. Nas variedades vermelhas, o conteúdo de antocianinas na casca é quase nulo durante a maior parte do crescimento do fruto. A síntese desses pigmentos se inicia na proximidade da maturidade fisiológica. Nesse

período, as temperaturas inferiores a 18°C estimulam a síntese de antocianinas (Awad, 1993; Bender, 1986).

As metodologias de determinação das liberações de etileno, CO₂, e voláteis aromáticos, para reconhecimento do ponto de maturação, apresentam a necessidade de equipamento, aperfeiçoamento técnico e maior número de ensaios de forma a obter maior confiabilidade dos resultados.

Brackmann (1992) determinou a produção de etileno, CO₂ e substâncias voláteis aromáticas em seis cultivares de maçãs. A determinação da produção de etileno e substâncias voláteis aromáticas foi realizada através de cromatografia gasosa, enquanto que para produção de CO₂ foi utilizado um analisador de gases infra-vermelho. As maçãs Golden Delicious e Gala apresentaram os maiores níveis de produção de etileno, CO₂ e aroma, enquanto que as maçãs Fuji e Granny Smith tiveram uma produção muito baixa, ficando as maçãs Melrose e Early Red Delicious numa posição intermediária.

Os voláteis aromáticos compreendem uma mistura heterogênea de substâncias (carboidratos, compostos carbonílicos, ésteres, álcoois livres e ácidos orgânicos), que também pertencem aos componentes do sabor (Bender, 1986; Downing, 1990). A composição quantitativa e qualitativa dos voláteis aromáticos é variável de cultivar para cultivar e depende de fatores internos e externos. A capacidade de assimilação, os processos metabólicos, o tempo de insolação e a quantidade de energia radiante, principalmente nas semanas e dias que antecedem o fim do desenvolvimento dos frutos, podem influenciar a quantidade liberada de substâncias do complexo aromático. No entanto, o fator de maior importância nesta liberação é o grau de maturação (Bender, 1986).

Mattheis *et al.* (1991) fizeram um estudo das mudanças dos voláteis depois da estocagem em atmosferas induzindo o metabolismo anaeróbico. Maçãs Delicious foram estocadas em 0,05% de O₂, 0,2% de CO₂ a 1°C por 30 dias e desenvolveram uma grande concentração de etanol e acetaldeído. Uma lista dos componentes voláteis encontrados nas maçãs e suas concentrações é apresentada pelos autores.

O desenvolvimento de um sabor agradável em uma fruta envolve o decréscimo na acidez com o correspondente aumento no conteúdo de açúcar segundo Eskin *et al.* (1971). O sabor característico de frutas é uma consequência direta de uma mistura

complexa de produtos voláteis e óleos essenciais, muitos dos quais estão presentes em uma quantidade extremamente pequena, detectável por cromatografia gasosa.

O etileno toma parte em várias etapas no desenvolvimento e crescimento dos diversos órgãos das plantas, mas não deixa de ser, principalmente, um hormônio da maturação. Logo após a floração e fecundação, os teores de etileno diminuem a níveis praticamente não detectáveis, para novamente ressurgir com o início da maturação. Pequenos aumentos nas concentrações de etileno dos frutos são suficientes para estimular maior assimilação de O_2 e maior liberação de CO_2 , iniciando, assim, a respiração climatérica. Vários fatores externos podem influenciar as quantidades de etileno liberadas pelos frutos. Danos mecânicos, ataque de pragas ou moléstias nas maçãs podem servir de estímulo para produção de etileno e pode, conseqüentemente, levar a um aumento da atividade respiratória desses frutos (Bender, 1986). Um estudo sobre a quantidade de etileno liberada por maçãs em pós-colheita, colhidas em Fraiburgo (SC) e armazenadas em atmosfera controlada (AC) pode ser encontrado em Bender (1990).

Entre os parâmetros que servem para a indicação do ponto de colheita via indireta, pode-se citar os dias após a plena floração (Figura 2.5). A plena floração é indicada na Figura 2.5, pelo estágio F2. A partir deste estágio, contam-se os dias até o ponto de colheita (Bender, 1986).

Fischer Fraiburgo Agrícola Ltda. (1997) apresenta os dias de plena floração até a colheita para a cultivar Gala (115 a 120 dias), Fuji (160 a 170 dias) e Golden Delicious (140 a 150 dias) para a região onde estudou-se este ciclo.

O intervalo entre a completa floração e a maturidade é apresentado em Tukey (1942) para diversas variedades de maçãs. Haller (1942) estudou os dias da completa floração como um índice de maturidade para maçãs. A partir de seus estudos, o autor apresenta o número de dias após a completa floração para algumas variedades de maçãs.

O número de dias transcorridos desde a plena floração até a colheita é relativamente constante para uma determinada cultivar em determinada região produtora. No estado de Santa Catarina uma fonte destas informações para as diversas regiões e cultivares é um Boletim Técnico publicado pela Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina S.A. (Epagri).

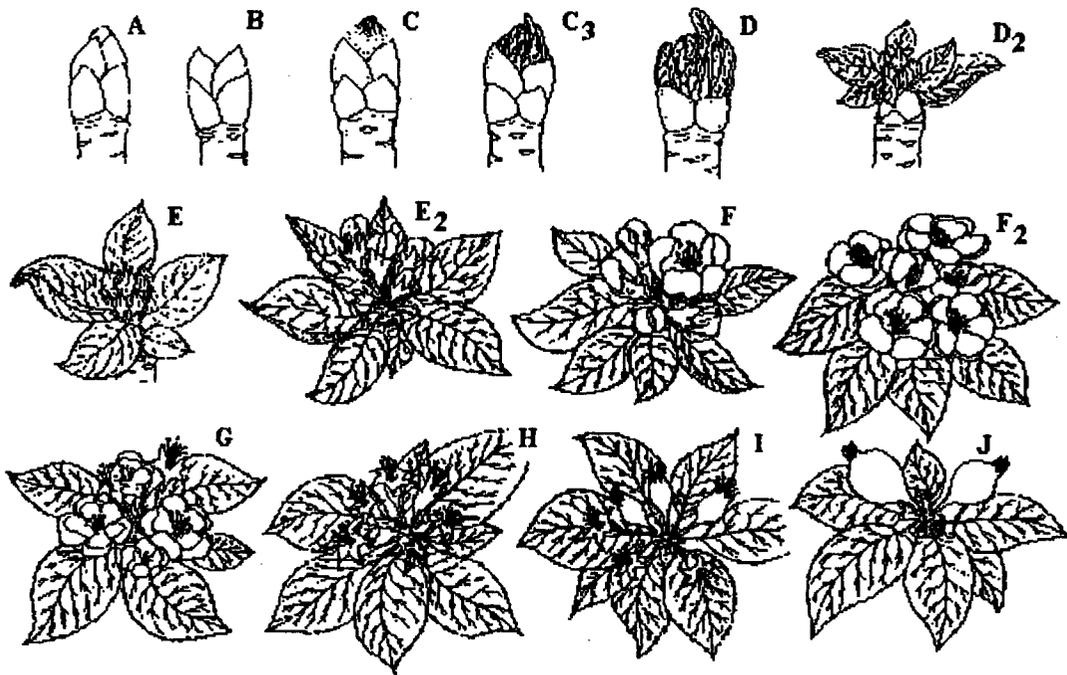


Figura 2.5 - Estádios fenológicos da macieira: **A.** gema dormente; **B.** gema inchada, ponta de prata; **C.** pontas verdes; **C3.** meia polegada verde; **D.** meia polegada verde sem folhas; **D2.** meia polegada verde com folhas; **E.** botão verde; **E2.** botão rosado; **F.** início de floração; **F2.** plena floração; **G.** final de floração; **H.** queda das pétalas; **I.** frutificação efetiva; **J.** frutos verdes.

Além dos métodos anteriores, existem outros indicadores como a facilidade de desprendimento do fruto do ramo e a ocorrência de grande número de queda de frutos de pré-colheita (Ushirozawa, 1978).

Juntamente com o ponto ideal de colheita, o equilíbrio de teores de minerais assume um papel importante no que diz respeito a armazenagem e qualidade. O nutriente base é o cálcio e suas relações com outros nutrientes são muito importantes. Ocorrendo o equilíbrio nutricional, as características organolépticas são mantidas por mais tempo (Fischer Fraiburgo Agrícola Ltda., 1997).

Segundo Conway e Sams (1984), as aplicações de cálcio produzem efeitos positivos tanto no adiamento da maturação, como da senescência, mediante à diminuição da respiração e da produção de etileno no complexo membrana-parede celular, como no controle de distúrbios fisiológicos e na conservação de frutos. O Ca^{2+} participa de maneira efetiva na preservação da integridade e funcionalidade das membranas celulares e na manutenção da consistência firme do fruto, devido

provavelmente a sua função de ligação das pectinas ácidas da parede celular e da lamela média.

Indicadores da maturidade de maçãs de várias cultivares foram estudados por Plotto *et al.* (1995), Knee *et al.* (1989), Hammet *et al.* (1977), Chitarra *et al.* (1980), Faragher (1984), Lott (1965), e outros.

Plotto *et al.* (1995) apresentam um estudo de índices de maturidade e qualidade depois da estocagem de maçãs das variedades Gala, Braeburn e Fuji. As frutas foram avaliadas no dia da colheita e depois de 7 dias de armazenagem. As medidas foram feitas para concentração interna de etileno (IEC), cor da casca, firmeza, indicador de amido (SI), concentração de sólidos solúveis totais (SST), pH, acidez titulável (AT) e um teste de paladar. As preferências dos consumidores foram relatadas pelas mudanças nos índices de maturidade.

Para a maçã Gala foi observado um aumento na concentração interna de etileno (IEC), juntamente com a produção autocatalítica de etileno. Um aumento na quantidade de amido foi observado. O parâmetro, sólidos solúveis totais, atingiu um valor de 11 ° Brix, mas a cor da fruta não ficou completamente desenvolvida.

A colheita da maçã Gala de 129 a 136 dias após a completa floração, apresentou um completo desenvolvimento da cor e do sabor, e foi a melhor colheita para um pequeno tempo de estocagem. As frutas colhidas com 143 dias após a completa floração perderam qualidade durante a estocagem e as frutas colhidas com 108 dias após a completa floração nunca desenvolveram boa qualidade sensorial.

A maçã Braeburn colhida entre 168 e 175 dias após a completa floração apresentaram o melhor potencial de estocagem. Frutas colhidas antes do início da produção de etileno amadureceram durante a armazenagem. Mudanças visíveis na cor foram relevantes na maturação em todas as três cultivares, ou seja, Gala, Braeburn e Fuji.

A firmeza, a concentração de sólidos solúveis totais (SST), e a acidez titulável (AT) são comumente usados como indicadores da qualidade; contudo eles não devem ser usados sozinhos, mas suas mudanças durante a maturação são informações valiosas. O súbito aumento na SST na variedade Braeburn indicou mudanças na maturação da fruta. A SST permaneceu constante para a variedade Gala indicando a hidrólise das reservas de amido. Neste estudo, a hidrólise do amido foi um bom indicador da maturidade para a variedade Gala e Fuji mas não para

Braeburn. A SST foi o melhor indicador da maturidade para a variedade Braeburn. A concentração interna de etileno (IEC), foi um indicador fisiológico valioso. Os dados obtidos por Plotto *et al.* (1995) mostram que a Fuji desenvolve pouco etileno, e portanto o etileno não é usado como indicador da colheita.

Knee *et al.* (1989) avaliaram a habilidade de vários indicadores da maturidade de frutas para predizer alguns aspectos da qualidade de maçãs Cox depois da estocagem em atmosfera com 2% de O₂. Alguns indicadores não mostram claramente as mudanças que avaliam a maturidade. O conteúdo de açúcares e ácido málico e firmeza antes e depois da estocagem não estavam bem correlacionados com o tempo de colheita antes e depois do climatérico. O peso das frutas foi melhor correlacionado com o climatérico. Traços de voláteis foram correlacionados com a concentração interna de etileno. O tempo de colheita relativo ao declínio do conteúdo de amido da fruta foi bem correlacionado com a sua firmeza.

A associação entre o conteúdo de sólidos solúveis, ácido, e dias após a completa floração de maçãs Golden Delicious foi estudada por Hammet *et al.* (1977). Seus estudos demonstraram que os dias após a completa floração estão bem correlacionados com a razão entre sólidos solúveis e conteúdo de ácido para pH de 8,1.

Chitarra *et al.* (1980) estudaram a maturação de cultivares de maçã no sul de Minas Gerais. As cultivares de maçãs estudadas foram Led-Spur, Golden Delicious, Jonared, Mutsu, Kidd's Orange Red, Golden Spur, Spur Kidd's e Melrose. Foi feito um acompanhamento durante a maturação, sendo realizadas as seguintes determinações: peso, tamanho, sólidos solúveis, acidez total titulável, relação entre sólidos solúveis e acidez, glicídeos redutores, glicídeos não redutores e totais. Os valores máximos de tamanho do fruto (diâmetro transversal de 8,41 e 8,23 cm, e diâmetro longitudinal de 8,10 e 7,51cm) foram alcançados pelas cultivares Mutsu e Melrose, respectivamente. Nas mesmas cultivares, observaram-se também dados de maior massa, atingindo, respectivamente, 266,24 g e 238,59 g. A acidez total titulável dos frutos variou pouco no decorrer do processo de maturação, sendo baixo o teor de ácidos. Na composição química de diversas cultivares de maçãs o teor médio de acidez verificado foi de 0,48% de ácido málico. Os resultados obtidos mostraram, no período final de análise dos frutos, acidez variando entre 0,050% na cultivar Red-Spur e 0,365% de ácido málico na Mutsu. A quantidade de açúcares e a acidez são

indicadores da qualidade dos frutos. Durante a maturação, o aumento dos sólidos solúveis com a diminuição da acidez proporciona aos frutos sabor e aroma agradáveis, uma vez que a maior percentagem de sólidos solúveis presentes acham-se na forma de açúcares. Os teores de sólidos solúveis no período final de análise variam entre 6,45% na cultivar Super Kidd's e 10,32% na Jornared.

Com relação aos açúcares redutores e não redutores, Chitarra *et al.* (1980) verificaram um aumento durante a maturação, sendo que os primeiros estiveram presentes em maiores quantidades. O teor de açúcares totais foi aumentado em quatro diferentes cultivares de maçã durante a maturação. Para sacarose, os valores variaram de 0,51 a 3,58% enquanto que para a glicose e frutose houveram variações de 0,64 a 1,34 e de 1,78 a 6,39%, respectivamente.

Métodos de medida de maturidade para maçãs Jonathan foram descritos por Faragher (1984), para longos tempos de armazenagem, sem perdas inaceitáveis de desordem e amolecimento. A maturidade para a colheita foi medida pela taxa de produção de etileno, perda da cor verde da casca, e firmeza da polpa.

A relação da cor da casca da maçã Golden Delicious com as mudanças na qualidade durante a maturação e amadurecimento foi estudada por Lott (1965). Nos testes feitos, a acidez titulável do suco foi alta nos frutos maduros. Durante a maturação, o pH aumentou, enquanto que a acidez titulável, o conteúdo de sacarose, o total de açúcar e a matéria seca diminuíram.

2.5 - CONSERVAÇÃO DE FRUTOS

Existem diversas formas de se efetuar a conservação de alimentos, mas todas são baseadas na eliminação total ou parcial dos agentes que alteram os produtos ou na modificação ou suspensão de um ou mais fatores essenciais, de modo que o meio se torne não propício a qualquer manifestação vital. Isso ainda pode ser conseguido pela adição de substâncias em qualidade e quantidade, que impeçam o desenvolvimento dos microrganismos ou de reações inerentes do alimento.

A maçã, desde a sua retirada da planta até a deterioração, mantém-se em atividade, continuando sua ação vegetativa (mantém-se em respiração). Durante a

sua permanência na planta, continua a receber nutrientes. No entanto, após a sua retirada, não recebe mais nutrição. Portanto, o fruto deve manter sua ação vegetativa com suas próprias reservas. Para a respiração, são utilizados os açúcares, ácidos e outras reservas. E, quanto mais elevada for a temperatura de conservação, mais a ação de respiração se eleva, verificando-se assim, um maior consumo de nutrientes. Com esse consumo, o fruto torna-se flácido, mais propício a se tornar farinhento. Então, quanto maior for o tempo de conservação dos frutos, maiores alterações poderão ocorrer (Ushirozawa, 1978).

Todos os alimentos têm um tempo de estocagem usual e este período pode ser prolongado ou reduzido dependendo das condições ambientais e de abusos físicos recebidos anteriormente e durante a estocagem (Desrosier, 1977).

Para ampliar o máximo tempo de estocagem, maçãs devem ser colhidas quando a maturação não for totalmente atingida. Maçãs imaturas têm uma baixa qualidade de consumo e provavelmente desidratam na estocagem e estão mais susceptíveis a doenças, como a escaldadura (Awad, 1993).

A primeira operação pós-colheita recomendada para aumentar a capacidade de conservação dos frutos é o pré-resfriamento, que consiste no abaixamento da temperatura dos frutos trazidos do campo. Através deste processo é possível retardar a deterioração pela diminuição da respiração, assim como reduzir a perda de água dos frutos. Os métodos mais usuais para o pré-resfriamento são através de ar frio ou água fria (Fischer Fraiburgo Agrícola Ltda., 1997). Kluge *et al.* (1997) apresentam vários tipos de pré-resfriamento, entre eles o pré-resfriamento com água, por ar forçado, em câmaras, por gelo, etc..

Estudos mais específicos foram realizados por Brackmann *et al.* (1994 e 1996). Frutos da cultivar Fuji, armazenados em atmosfera controlada (AC), submetidos ao pré-resfriamento apresentam menores índices de perda de peso e murchamento. O pré-resfriamento, manteve a firmeza de polpa mais elevada na cultivar Golden Delicious, armazenada em atmosfera normal (AN) e Fuji em AC. Os teores de SST e acidez titulável não foram influenciados pelo pré-resfriamento. Uma desvantagem do pré-resfriamento apresentada em Brackmann *et al.* (1994) é a podridão dos frutos, que aumentou, possivelmente, pelo maior teor de água na maçã. Brackmann *et al.* (1996) fizeram um estudo comparando o pré-resfriamento até 4,5 °C e até 10 °C. O pré-resfriamento até 4,5 °C apresentou menor perda de peso e murchamento em

relação ao pré-resfriamento até 10 °C. Porém o pré-resfriamento até 4,5 °C apresentou menores valores de firmeza de polpa nas cultivares Fuji e Golden Delicious armazenadas em atmosfera normal. Esta diminuição na firmeza deve estar associada com a absorção de água durante o processo de pré-resfriamento.

Outro fator importante na etapa inicial pós-colheita é atingir a condição de armazenamento o mais rápido possível. Donazzolo e Brackmann (1996) mostram que um resfriamento lento (nove dias) e o atraso da instalação da atmosfera controlada aceleram a maturação da maçã da cultivar Gala durante o armazenamento em AC à temperatura de 1°C, proporcionando maior perda de firmeza de polpa e acidez, aumentando a ocorrência de rachaduras e degeneração interna.

2.5.1 - ARMAZENAGEM

A armazenagem das maçãs tem por objetivo reduzir a velocidade dos processos de maturação e com isso prolongar a conservação, sem contudo produzir alterações na estrutura desses produtos.

O armazenamento proporciona também uma redução na manifestação de distúrbios fisiológicos, ocorrência de podridões e desidratação dos frutos. Para isto atuam neste processo o abaixamento da temperatura, o controle da umidade relativa do ar, e a mudança na composição da atmosfera do ambiente de armazenamento, ou seja, o abaixamento da concentração de oxigênio e/ou a elevação da concentração de dióxido de carbono (Saquet, 1997).

A condição de colheita, concentrada no período de fevereiro a abril, determina necessidades de estocagem frigorífica para regularizar a oferta comercial da maçã durante o restante do ano. Dependendo do volume de safra e condições de mercado, normalmente 50 a 60% da colheita utiliza-se da frigorificação, segundo Hentschke (1994).

A estocagem frigorificada é a principal etapa no período pós-colheita na cultura da macieira. A expansão da cultura, o baixo consumo mensal, e a queda dos preços na safra vem contribuindo para o aumento da necessidade de frigoconservação. Nessa etapa, as modificações pós-colheita que ocorrem nas maçãs, no entanto, limitam a ampliação do período de armazenagem (Bender, 1986).

A qualidade e a conservação de maçãs depende de fatores climáticos e de cultivo sob os quais se desenvolveram essas maçãs. O período de desenvolvimento, a estrutura e resistência dos tecidos, a atividade de substâncias e os processos de maturação das maçãs são alguns dos fatores que condicionam a capacidade de armazenagem (Bender, 1986).

Pode-se dizer que, para a maçã, os frutos maiores apresentam maior predisposição a se tornarem farinhentos, e menores concentrações de cálcio, nitrogênio e fósforo, segundo Jackson *et al.* (1977), com degeneração interna. Portanto, os frutos maiores devem ser comercializados antes, deixando os menores para conservação por tempo mais longo.

Maçãs cujas árvores não dispõem de suficiente área foliar permanecem pequenas, apresentam reduzidos teores de sólidos solúveis totais e ácidos orgânicos e não desenvolvem suficientemente a coloração. Essa condição é muito desfavorável para uma armazenagem adequada por um longo período.

Por outro lado, se as condições para o desenvolvimento forem favoráveis, os frutos devem ter acumulado maior volume de carboidratos e ácidos orgânicos para reservas, devem apresentar também melhor textura da polpa e epiderme com melhor cutinização e com desenvolvimento da cor notavelmente melhor, o que permite uma frígida conservação nas condições desejadas (Bender, 1986).

Existem vários tipos de armazenamento destinados à conservação de frutas "in natura". Dentre os mais importantes, podem ser citados o armazenamento refrigerado, a atmosfera controlada, a atmosfera modificada e o armazenamento hipobárico. O armazenamento em atmosfera modificada e o armazenamento hipobárico não são considerados neste trabalho, por isso não serão discutidos.

2.5.1.1 – MODIFICAÇÕES PÓS-COLHEITA

As modificações pós-colheita que ocorrem nas maçãs são de ordem física e bioquímica. A modificação física de maior importância é a transpiração, enquanto que as modificações bioquímicas estão relacionadas às alterações na pigmentação e perdas de qualidade, típicas do processo de senescência (Bender, 1986).

As maçãs são constituídas de 80% a 90% de água, que pode ser liberada para o meio externo através de lenticelas e da cutícula. A perda de água na transpiração que ocorre pelas lenticelas é em torno de um terço, enquanto que a perda através da cutícula, onde está situada a camada de cera que envolve os frutos, perfaz dois terços do total transpirado. A espessura e a escamação da camada de cera é uma característica varietal que influencia a capacidade de estocagem frigorificada (Bender, 1986).

Os espaços intercelulares ocupam 20% ou mais do volume total dos frutos; a umidade relativa (UR) nesses espaços é de aproximadamente 97%. Destes espaços, normalmente, há uma constante liberação de umidade para o meio externo, por existir um "déficit" em pressão de vapor no ambiente externo (Bender, 1986).

O suco celular não pode ser considerado como água e sim como uma solução que apresenta uma determinada concentração. A pressão osmótica dessa solução e a umidade relativa do ambiente regulam as trocas de umidade entre os frutos e o ambiente; em alta umidade relativa, as células podem absorver umidade e os tecidos da epiderme se distendem e exercem uma pressão sobre as paredes celulares. Em casos extremos as paredes se rompem. Na situação inversa, em baixa umidade relativa, o suco celular libera para o ambiente umidade até que as paredes celulares exerçam uma pressão de sucção (Bender, 1986).

A transpiração pode contribuir para um aumento na intensidade respiratória das camadas celulares da epiderme e, com a constante liberação de umidade, ocorre uma alteração dos valores de pressão osmótica, que conduz a perturbações do fluxo intracelular. Compostos voláteis, como o etileno, entre outros, são liberados também mais rapidamente para o meio em função dessa perturbação. A transpiração de um produto é conseqüência do "déficit" de pressão de vapor e do coeficiente de transpiração. Fatores que também afetam a transpiração são a movimentação do ar dentro da câmara frigorífica, o tamanho e forma de acondicionamento dos produtos e a distribuição das embalagens dentro da câmara (Awad, 1993; Bender, 1986 e Kluge *et al.*, 1997).

Outro aspecto a ser considerado na transpiração é a composição e a estruturação da epiderme. Para evitar perdas de água, a cutícula das maçãs é invariavelmente mais cerosa do que a das folhas, e a cutinização está associada ao crescimento ativo das células. O desenvolvimento da cutícula praticamente paralisa

após o desenvolvimento dos frutos. Frutos colhidos muito cedo podem apresentar maior tendência ao murchamento, uma vez que a cutícula não está plenamente desenvolvida e não exerce sua função na diminuição da transpiração (Awad, 1993; Bender, 1986 e Kluge *et al.*, 1997).

A taxa de transpiração em frutas é um dos principais fatores que afetam a qualidade do produto, segundo Sastry *et al.* (1978). A transpiração é a principal causa da desidratação de frutas. O resultado da perda de peso não afeta somente a aparência, textura e sabor, mas também reduz o peso vendável. Sastry *et al.* (1978) apresentam uma discussão sobre os vários fatores que afetam a transpiração. Entre estes fatores, é citado o efeito do movimento de ar ao redor dos frutos, o efeito da respiração, o efeito do tamanho, forma e área superficial do fruto, o efeito da estrutura da superfície, da maturação, da perda de água na casca, etc. Uma revisão na literatura de resultados de coeficientes de transpiração é apresentada por Sastry *et al.* (1978).

Um modelo matemático para taxas de transpiração em frutos armazenados é proposto por Sastry e Buffington (1982). A equação da taxa de transpiração proposta é similar à equação da taxa de transpiração apresentada no Capítulo 3 que trata da modelagem matemática. A modelagem realizada por Sastry e Buffington é resolvida com dados obtidos de experimentos com tomates.

Normalmente, o enrugamento da maçã ocorre quando a perda de peso é acima de 5%. Por esta razão, deve-se evitar que isto aconteça procurando manter, após o abaixamento da temperatura desejada para conservação, uma circulação de ar na câmara não muito intensa, e controlar a umidade relativa de modo que ela não seja reduzida (Ushirozawa, 1978).

Um estudo muito interessante sobre as características físicas da casca da maçã, em relação a sua transpiração, foi realizado por Pieniazek (1944). O murchar da casca é um dos principais problemas da estocagem de algumas variedades de maçãs. Ele ocorre quando as perdas nas frutas são de 7 a 10% do peso original. As perdas no peso são devido, principalmente, à perda de água por transpiração e perdas menores de carbono no processo respiratório. Gaffney *et al.* (1985) discutem a importância da perda de peso devido à perda de carbono. Quando a perda de água for pequena, a perda de carbono é considerável; caso contrário, ela será muito menor que a perda de água. Em seu estudo, Pieniazek (1944) bloqueou as lenticelas com

parafina derretida em algumas maçãs e, em outras, bloqueou os espaços entre as lenticelas, concluindo o quanto a maçã transpira pela lenticela e pela epiderme.

A taxa de transpiração de determinado produto é função da respiração, do tamanho e forma de acondicionamento, circulação do ar e do comportamento do produto nas diferentes condições, não sendo, portanto, uma constante (Bender, 1986).

As modificações bioquímicas que ocorrem na maçã durante a armazenagem são decorrentes da manutenção das funções vitais, que se manifestam pela produção de energia (calorias). Para a manutenção dessas funções, os frutos obtêm energia da oxidação de carboidratos e ácidos orgânicos acumulados como substâncias de reserva durante o seu desenvolvimento, ou seja, obtêm energia da reação de respiração. O quanto o fruto respira (taxa de respiração) pode ser usado como indicador para projetar as condições de armazenamento visando maximizar a longevidade dos frutos (Mathooko, 1996); outro indicador pode ser a permeabilidade da casca da maçã que aumenta com a maturação do fruto, segundo Andrich *et al.* (1989).

A respiração é definida fisiologicamente como o processo pelo qual tecidos ou organismos trocam gases com o meio. A reação de respiração é a conversão de amido hidrolisado ou glicose e oxigênio em dióxido de carbono e água segundo Haard (1995), conforme ilustra a Figura 2.6.

A respiração é uma reação exotérmica onde a energia potencial em carboidratos é parcialmente convertida em ATP e parcialmente liberada como calor. Para conversão da glicose para dióxido de carbono e água, no ciclo do ácido cítrico e cadeia de transporte de elétrons mitocondrial, espera-se que cerca de 39% da energia potencial em glicose seja convertida como ATP. O remanescente 61% é o também chamado "calor de respiração", conforme descrito por Haard (1995).

A energia devido à reação química do ATP e NADH serve para sintetizar, a partir de moléculas simples, os compostos que aparecem pela primeira vez durante a maturação do fruto, tais como pigmentos, açúcares, ácidos, proteínas e substâncias voláteis. As enzimas participam também da degradação de compostos como a celulose, as pectinas da parede celular, a clorofila e o amido. Com relação ao O₂, a respiração pode ser aeróbia, ocorre na presença de O₂, e anaeróbia, ocorre na

ausência de O_2 (Awad, 1993). Saquet (1997) apresenta uma revisão bibliográfica sobre respiração celular, climatérico, respiração aeróbia e anaeróbia.

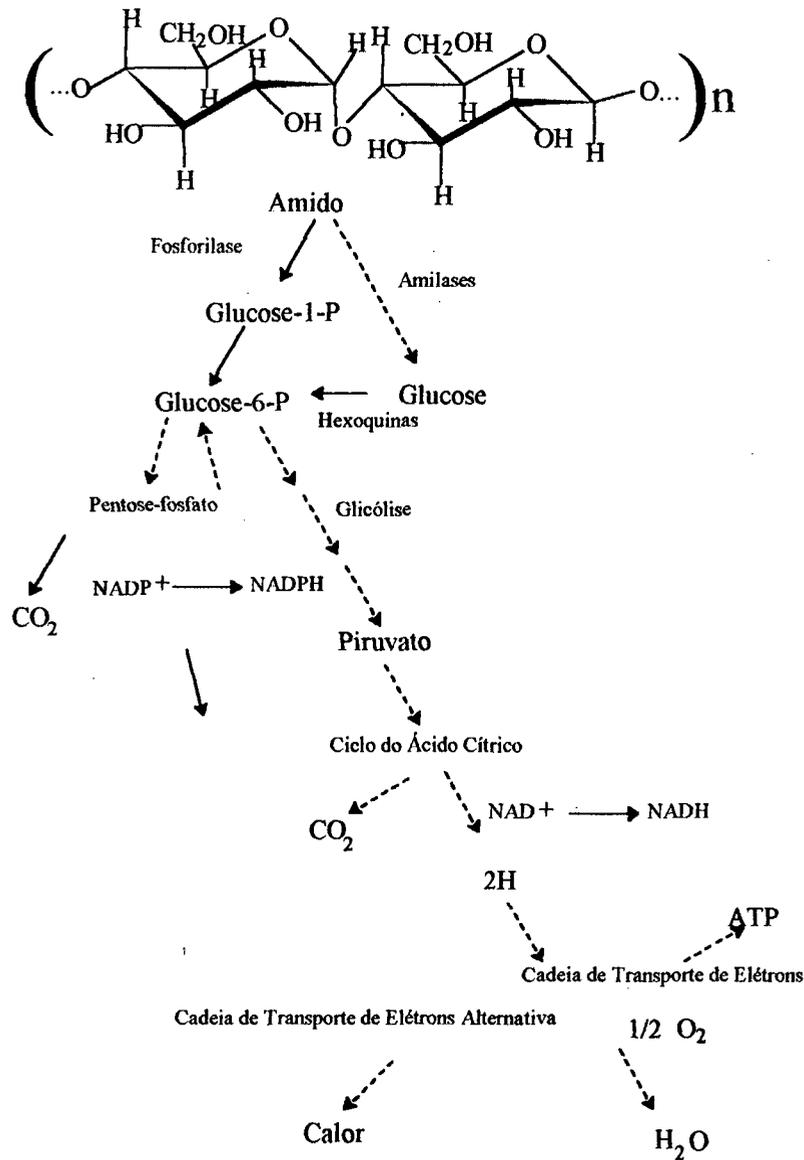


Figura 2.6 - Mecanismos respiratórios em frutas e vegetais pós-colheita incluindo a hidrólise do amido (fosforilase, amilase), ciclo pentose-fosfato, caminho glicolítico, ciclo do ácido cítrico (Krebs) e cadeias de transporte de elétrons mitocondrial (Haard, 1995).

O amido acumulado antes da colheita é hidrolisado durante a armazenagem. A temperatura e a composição da atmosfera influenciam a velocidade da reação e, após três a quatro meses de armazenagem em atmosfera controlada (AC), ainda podem ser encontradas pequenas quantidades de amido nos frutos. Esta é a razão para o

aumento do valor refratométrico durante o período inicial da armazenagem. Os teores de glicose aumentam até a completa e total hidrólise do amido, apesar da glicose ser utilizada como substrato da respiração (Bender, 1986).

A diminuição da firmeza da polpa decorre da transformação das moléculas de pectina insolúvel em pectina solúvel, principalmente pelo rompimento de cadeias complexas. Essas reações são influenciadas pela temperatura. No caso de armazenamento em temperaturas elevadas, isto desencadeará o processo de diminuição da firmeza; mesmo o retorno a temperaturas mais adequadas não mais paralisa completamente as reações que iniciaram quando o sistema estava a uma temperatura mais elevada. Essa também é uma razão para o armazenamento imediato após a colheita e para um rápido resfriamento antes de entrar ou ao entrar em frigoconservação (Bender, 1986).

Outros componentes dos frutos, os ácidos, se constituem em parâmetros importantes na avaliação do período de frigoconservação. Há uma estreita correlação entre o teor de ácidos, a velocidade de degradação dos mesmos e a conservação dos frutos. A degradação é linear e constante, mas a velocidade de degradação depende principalmente da temperatura. Uma modificação nesse comportamento pode indicar perturbação nos mecanismos de troca de substâncias. Em cultivares que são sensíveis a temperaturas baixas, a transposição desse limite pode induzir a aumentos consideráveis na degradação dos ácidos acumulados (Bender, 1986).

2.5.1.2 – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA SOBRE OS PROCESSOS DE PÓS-COLHEITA

De maneira geral, a velocidade das reações metabólicas é diretamente proporcional à temperatura, dentro da faixa em que a fisiologia do fruto opera normalmente. A atividade enzimática dos frutos declina a temperaturas superiores a 30°C, e a maioria das enzimas é inativada a 40°C. A exposição de frutos a temperaturas altas resulta numa maturação anormal. Quando os frutos permanecem nessas temperaturas altas, o metabolismo anormal afeta a integridade das membranas, desarticula a organização celular e resulta na deterioração geral do fruto, acompanhada da perda de pigmentos. Entretanto, a exposição de maçãs a temperaturas altas (38°C), durante curtos períodos de tempo (quatro dias), tem

desacelerado a perda de consistência dos frutos durante e após o armazenamento a 0°C. O rebaixamento da temperatura diminui a velocidade do metabolismo respiratório. A temperatura mais baixa tolerada sem desativar o metabolismo do fruto se situa próxima do ponto de congelamento dos tecidos e varia entre 0°C e - 2°C. Nessas temperaturas, a atividade metabólica é mínima e a maturação é quase totalmente inibida. Abaixo delas, os componentes celulares são seriamente afetados pela expansão da água e pela desidratação. Os frutos que possuem uma taxa respiratória baixa apresentam, de maneira geral, melhor conservação em baixas temperaturas (Awad, 1993).

Ushirozawa (1978) apresenta a variação da taxa de respiração com a temperatura para maçãs. A relação entre temperatura ambiente e respiração varia também de acordo com a cultivar. Por exemplo, no grupo Delicious a perda de firmeza é bem mais acentuada. No caso de se armazenar a 21,1 °C durante uma semana, corresponderia a uma mesma qualidade de fruto, comparada a uma armazenagem a zero grau Celcius durante 6 meses. Portanto, para se conservar fresco o fruto e armazená-lo por longo tempo, deve-se abaixar a temperatura o máximo possível, desde que o fruto não congele. A temperatura de congelamento da maçã varia com a cultivar e com o grau de maturação. Uma temperatura de congelamento média apresentada em Ushirozawa (1978) é de -1,9 °C.

A temperatura influencia também na transpiração e no quociente respiratório.

Maçãs a temperatura ambiente, armazenadas a baixas temperaturas, transpiram mais no início do armazenamento, por que o "déficit" de pressão de vapor entre o fruto e o ambiente é alto, diminuindo a medida que a temperatura da fruta se aproxima da temperatura de armazenamento e, o quociente respiratório que é a relação entre, o volume de CO₂ gerado e o volume de O₂ consumido, normalmente tem seu valor inferior a unidade para baixas temperaturas, devido a dissolução do CO₂ no suco da maçã (Bleinroth, 1982).

2.5.1.3 – INFLUÊNCIA DA UMIDADE RELATIVA NOS PROCESSOS DE PÓS-COLHEITA

A umidade relativa (UR) é definida como a relação existente entre a pressão de vapor de água presente no ar e a pressão de vapor de água presente num ar

saturado, a uma mesma temperatura, sendo expresso, geralmente, em percentagem (Becker *et al.*, 1996; Fischer Fraiburgo Agrícola Ltda., 1997). Trata-se de um importante fator dentro do sistema de armazenamento refrigerado de frutas.

Em condições normais, a atmosfera interna da fruta está praticamente saturada (próxima de 100%), sendo que a UR do ar em que se encontra a fruta regula a transpiração e sua intensidade. Teoricamente, a perda de água por transpiração poderia ser nula, bastando para isso armazenar as frutas em um ambiente saturado de vapor de água, mas esse procedimento não é possível na prática, uma vez que a alta UR favorece o desenvolvimento de microrganismos causadores de podridões, em uma proporção maior do que a elevação da temperatura.

Para elevar a pressão de vapor do ar circundante às frutas, visando alcançar uma UR adequada, o vapor de água deve ser adicionado à atmosfera de armazenamento. Isso é conseguido por meio das seguintes fontes:

- a) transpiração da maçã;
- b) evaporação da água da superfície da maçã;
- c) umidificadores colocados na câmara fria para elevar a UR;
- d) evaporação da água livre do piso da câmara e da que se deposita sobre as embalagens e bins (caixas utilizadas no armazenamento das maçãs), bem como da umidade liberada durante o descongelamento do evaporador.

O controle rigoroso da temperatura de armazenamento é de vital importância para a manutenção da UR constante na câmara de armazenamento, uma vez que, à medida que aumenta a diferença entre a temperatura da superfície da maçã e a temperatura do ar que está em contato com ela, a umidade relativa diminui, aumentando a perda de peso das frutas pela transpiração (Kluge *et al.*, 1997).

2.5.1.4 – INFLUÊNCIA DA CONSTITUIÇÃO DA ATMOSFERA SOBRE A MATURAÇÃO

O uso de atmosfera modificada é uma técnica utilizada para manter a qualidade da fruta pela modificação do ar atmosférico que a rodeia, sendo um complemento do armazenamento refrigerado. Esta técnica consiste em elevar os níveis de CO₂, que numa atmosfera normal variam de 0,03 a 0,04 %, e diminuir os

níveis de O_2 , que normalmente estão próximos a 21 %. A magnitude com que as concentrações destes gases são aumentadas ou diminuídas, respectivamente, depende do grau de sensibilidade de cada fruta e cultivar a essas concentrações.

O principal efeito da modificação da atmosfera é sobre a ação do etileno, uma vez que a produção endógena deste hormônio requer oxigênio e a atividade da enzima ACC oxidase (1-aminociclopropano-1-ácido carboxílico).

Concentrações baixas de O_2 retardam o amadurecimento das frutas devido a inibição da produção do etileno e por diminuir a respiração. O nível de O_2 na atmosfera de armazenamento, requerido para que se inicie uma redução na síntese de etileno, deve ser inferior a 8% (Kluge *et al.*, 1997).

O CO_2 não afeta diretamente a síntese do etileno, mas, quando em altas concentrações, parece ser um competidor pelo mesmo sítio de ligação do fitoregulador na célula. Esta teoria tende a ser superada, sendo substituída por uma teoria mais simples que é a de que os altos níveis de CO_2 causam uma certa toxicidade às células, que parece impedir a ligação do hormônio ao seu sítio.

A atmosfera controlada tem os mesmos princípios da modificada, porém difere quanto ao grau de controle dos níveis de O_2 e CO_2 durante o armazenamento, os quais devem, através de monitoramento, ser mantidos em valores constantes e toleráveis para determinada cultivar. Na atmosfera controlada, busca-se otimizar as concentrações de O_2 e CO_2 a ponto de não causar a respiração anaeróbia e distúrbios fisiológicos e, ao mesmo tempo, alcançar um maior período de armazenamento das frutas (Kluge *et al.*, 1997).

2.5.2 – ARMAZENAMENTO REFRIGERADO EM ATMOSFERA NORMAL (AN)

O tempo de armazenamento está diretamente relacionado com a composição da atmosfera ao redor do fruto. Argenta e Denardi (1994) fizeram um estudo em AC e AN para as cultivares Gala e Fuji e demonstram que não é seguro armazenar maçãs da cultivar Gala por mais de três meses em AN e mais de cinco meses em AC. Entretanto, maçãs da cultivar Fuji apresentam boa qualidade de conservação durante a armazenagem em AN por seis meses e em AC por oito meses.

O armazenamento refrigerado tem sido o método mais utilizado para a preservação das frutas após a colheita. Consiste basicamente na colocação destas em câmaras com baixa temperatura e alta umidade relativa do ar. Neste sistema, é diminuída a respiração e a transpiração das frutas, bem como retardado o processo de senescência e o desenvolvimento de patógenos causadores de podridões (Kluge *et al.*, 1997).

Segundo Ushirozawa (1978), a temperatura e a umidade relativa da câmara de armazenamento é dependente da cultivar a ser armazenada. O fruto após ser colhido deve ser pré-resfriado e no mais curto espaço de tempo armazenado.

Saquet (1997) descreve que um dos principais inconvenientes do armazenamento refrigerado é a condensação do vapor d'água do ar no evaporador e a formação de gelo no sistema de resfriamento, diminuindo muito a umidade relativa no ambiente da câmara, proporcionando maior perda de peso e murchamento dos frutos armazenados.

Cantillano *et al.* (1981) exploraram o efeito do grau de maturação na conservação de maçãs Golden Delicious. As maçãs Golden Delicious foram colhidas em três épocas, cada quinze dias, e armazenadas durante nove meses a 0 °C e 85 - 90% de umidade relativa. As frutas foram retiradas da câmara a cada três meses para avaliação, e depois permaneceram quinze dias na temperatura ambiente, simulando um tempo de comercialização. Foi determinado o diâmetro equatorial, firmeza da polpa, cor, conteúdo de sólidos solúveis, perda de peso e problemas patológicos e fisiológicos. Na colheita, com o avanço da maturação, verificou-se um aumento do diâmetro e do conteúdo de sólidos solúveis, a firmeza da polpa diminuiu e houve alteração na cor. Durante o armazenamento e a comercialização a firmeza da polpa diminuiu. Durante a comercialização, os sólidos solúveis diminuíram, enquanto que no período de armazenamento apresentaram uma tendência a aumentar até o sexto mês, diminuindo a seguir. A perda de peso foi maior a partir do terceiro mês de armazenagem, comprometendo sua duração na câmara frigorífica.

2.5.3 – ARMAZENAMENTO EM ATMOSFERA CONTROLADA (AC)

A atmosfera controlada teve como princípio o metabolismo respiratório. Na respiração ocorre um consumo de O₂ e uma liberação de CO₂, sugerindo assim uma

alteração da concentração dos gases ao redor e no interior do fruto, que afetaria a velocidade de seu metabolismo, sendo possível diminuir a taxa respiratória e prolongar a conservação do alimento. Esta observação levou Kidd e West, em 1927, ao método de armazenamento denominado "Atmosfera Controlada", onde os frutos são expostos a concentrações inferiores de O_2 e superiores de CO_2 em relação àquelas encontradas no ar, além de baixa temperatura. Na atmosfera controlada, as concentrações de O_2 e CO_2 são mantidas com precisão dentro de limites estreitos, determinados experimentalmente, e que evitam a respiração anaeróbia (fermentação) e a toxicidade de CO_2 (Awad, 1993; e Saquet, 1997).

Práticas de atmosfera modificada já eram utilizadas há muito tempo pelos chineses; eles transportavam os frutos em vasos de cerâmica selados, onde se colocavam folhas diversas para aumentar a atividade respiratória no interior dos vasos e atingir mais rapidamente a baixa concentração de O_2 e a alta concentração de CO_2 necessárias para prolongar a conservação. As práticas de enterrar maçãs no solo e transportar frutos nos porões mal ventilados de navios também contribuíam para modificar a atmosfera gasosa ao redor e no interior do fruto e prolongar sua conservação (Awad, 1993).

A armazenagem em atmosfera controlada demonstrou ser, em praticamente todos os centros de produção de maçãs, um meio de prolongar o tempo de frigoconservação, pelos efeitos na redução da velocidade dos processos metabólicos (Bender, 1986).

A armazenagem em atmosfera controlada requer, além de equipamentos para o controle adequado das concentrações de CO_2 e O_2 , uma construção em que paredes, piso, teto e, principalmente, as portas não permitam passagem de ar para dentro da câmara (Bender, 1986).

Os frutos armazenados em atmosfera controlada, mesmo com seu metabolismo reduzido, permitem um enriquecimento da atmosfera em CO_2 . A polpa das maçãs tem, normalmente, concentrações mais elevadas de CO_2 que o ar circundante. Um aumento das concentrações de CO_2 pode conduzir a um acúmulo ainda maior na polpa. No entanto, se este aumento de CO_2 for acompanhado de uma redução da concentração de O_2 , deverá ocorrer um menor acúmulo de CO_2 na polpa, pela redução na atividade respiratória. Com esse processo, há menores

possibilidades de ocorrência de distúrbios fisiológicos induzidos pelo enriquecimento da atmosfera com CO₂ (Bender, 1986).

Os níveis específicos de gases mantidos dentro das câmaras variam de acordo com a cultivar armazenada. A redução de O₂ nas câmaras é normalmente realizada de três formas: via respiração da fruta, por queimadores de O₂ com propano e pela injeção de N₂ via geradores de N₂ ou pela evaporação de nitrogênio líquido. O aumento na concentração de CO₂ ocorre pela própria respiração do fruto e, quando ultrapassa valores especificados, sua absorção é realizada com carvão ativado e cal hidratada (Fischer Fraiburgo Agrícola Ltda., 1997). Lunardi e Brackmann (1996) compararam a eliminação de CO₂ de câmaras de AC através de um fluxo contínuo de nitrogênio e pela absorção de CO₂ com cal hidratada, e concluíram que ambos os métodos são eficientes.

O fruto tem seu metabolismo afetado para baixas concentrações de O₂ na atmosfera e dentro dele. Quando a concentração é muito baixa, ocorre uma respiração anaeróbia e a produção de etanol, acetaldeído e outros compostos que prejudicam as qualidades organolépticas do fruto. Alguns experimentos citados em Awad (1993) mostram que frutos mantidos em 0,2% de O₂ apresentaram baixos níveis de sólidos solúveis, acidez e de perda de textura. Os frutos mantidos na ausência de O₂ mostraram áreas necrosadas na polpa. Os armazenados a 0°C com 1% O₂ mostraram-se 43% mais firmes e com 58% menos lesões de fungos que aqueles mantidos a 0°C sem atmosfera controlada.

O efeito do CO₂ na atmosfera controlada é menor que o da baixa concentração de O₂. De maneira geral o efeito de 10% CO₂ é similar ao efeito de 2% O₂. A soma de 10% de CO₂ e 2% de O₂ tem um efeito, segundo Awad (1993), que representa o dobro comparado com o efeito isolado de cada gás.

A taxa de produção de CO₂ e o consumo de O₂ de variedades de maçãs para a temperatura de 0 a 7°C, e em misturas gasosas contendo de 2 a 21% de O₂, e de 0 a 10% de CO₂, foi medida por Fidler e North (1966). A atmosfera controlada reduziu a taxa de perda de ácido málico das maçãs.

A qualidade da maçã Fuji sob condições de atmosfera controlada é apresentada por Brackmann *et al.* (1995). As maçãs Fuji foram armazenadas durante oito meses em atmosfera controlada. Os tratamentos foram combinações de concentrações de CO₂ e O₂, em alta umidade relativa (97%), baixa umidade relativa

(75%) e baixa concentração de etileno. As concentrações de CO₂ acima de 1% causaram degeneração interna dos frutos. Com a redução de 2,0% para 1,0% de O₂ em combinação com 0% de CO₂, houve maior retenção de firmeza da polpa, acidez titulável e SST; no entanto, isto não influenciou a manifestação da degeneração e, pelo efeito da desidratação, aumentou a firmeza da polpa e os SST. A eliminação do etileno manteve a firmeza da polpa e acidez titulável em valores mais elevados, sem, contudo, que ocorresse a diminuição da degeneração.

Argenta *et al.* (1994) estudaram a qualidade pós-colheita de maçãs armazenadas sob diferentes temperaturas e concentrações de CO₂ e O₂. Os efeitos da redução do nível de O₂ sobre a conservação da firmeza e da acidez foram maiores que os efeitos do aumento de CO₂, para as duas temperaturas estudadas. A redução da temperatura de armazenagem de 2,5 para 0,5 °C proporcionou maior conservação da firmeza da polpa, mas nem sempre da acidez. A maior conservação da firmeza da polpa e acidez com mínima incidência de distúrbios fisiológicos foi observada nos frutos armazenados a 0% de CO₂ e 0,7% de O₂ sob temperatura de 0,5 °C, e a 1 % de CO₂ e 1% de O₂ sob temperatura de 2,5 °C.

Lau (1985) estudou o efeito das baixas concentrações de oxigênio e gás carbônico sobre a qualidade de maçãs da cultivar Golden Delicious e Delicious. As maçãs foram armazenadas em atmosfera com 1 a 1,5% de O₂ e 1 a 1,9% de CO₂, em temperaturas de 0 a 0,5 °C e umidade relativa de 90 a 92%, por 6 a 10 meses. Estas maçãs mantiveram um nível maior na firmeza e quantidade de ácidos do que maçãs armazenadas em atmosfera com 2,5% de O₂, 1 a 1,5% de CO₂ e temperatura de 0°C.

2.6 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

A revisão bibliográfica apresentada no presente capítulo indica que a boa conservação da maçã durante a armazenagem requer grande controle das variáveis envolvidas nas transferências de espécies químicas e energia entre a fruta e o ambiente. Tradicionalmente as pesquisas nesta área têm abordado o problema de uma forma experimental com pouca preocupação em ingredientes teóricos e de modelagem associados às disciplinas já bem estabelecidas de transferência de massa e calor. À luz da vasta bibliografia existente sobre o armazenamento de maçãs

a presente tese pretende contribuir no assunto introduzindo aspectos de análise e simulação computacional de forma a possibilitar uma maior compreensão dos mecanismos de troca que ocorrem entre a maçã e seu meio em condições de armazenamento.

CAPÍTULO 3
MODELAGEM MATEMÁTICA

CAPÍTULO 3

MODELAGEM MATEMÁTICA

3.1 – CONSIDERAÇÕES INICIAIS

O presente capítulo apresenta a modelagem matemática dos processos de transferência de espécies químicas e de calor em maçãs. A modelagem matemática leva em consideração as principais variáveis envolvidas no processo de respiração. A respiração ocorre dentro das células da polpa da maçã, e é uma reação exotérmica, onde a energia potencial em carboidratos é parcialmente convertida em ATP e parcialmente liberada como calor; a respiração está diretamente relacionada com a atmosfera em volta da maçã. O calor de 2667 kJ gerado pela respiração, dado na equação (3.1), tende a aumentar a temperatura da maçã em aproximadamente 0,1°C/h para uma maçã de 0,2 kg. Esta, por sua vez, aumenta a pressão de vapor d'água debaixo da superfície da maçã, fator dominante para o aumento da transpiração.

Durante o processo de respiração, açúcar e oxigênio se combinam para formar dióxido de carbono, água e calor, de acordo com a seguinte reação química (Becker *et al.*, 1996a):



A velocidade com que as reações químicas acontecem depende do tipo e da temperatura da maçã. A produção de dióxido de carbono e geração de calor devido à respiração podem ser correlacionadas com a temperatura. Becker *et al.* (1996a) recomendam a seguinte correlação entre temperatura e taxa de produção de CO₂:

$$\dot{m}_{\text{CO}_2} = 5,6871 \times 10^{-4} \left(\frac{9T_m}{5} + 32 \right)^{2,5977} \quad (3.2)$$

onde \dot{m}_{CO_2} é a produção de CO_2 por unidade de massa de maçã, dada em $\text{mg}/(\text{kg.h})$ e, T_m é a temperatura média da massa da maçã em $^\circ\text{C}$.

Da reação (3.1), e da equação (3.2) pode-se obter a taxa de geração de calor devido à respiração por unidade de massa da maçã,

$$w = 10,7 \dot{m}_{\text{CO}_2} \left[\frac{\text{J}}{\text{kg.h}} \right] \quad (3.3)$$

Em virtude da importância da respiração no processo de maturação e senescência da maçã, as espécies químicas escolhidas para serem modeladas neste trabalho são o gás carbônico e o oxigênio. A espécie química água entra na modelagem como condição de contorno na equação da energia. Esta condição de contorno nos fornece quanto de calor é retirado do fruto para que a água na superfície da maçã passe do estado líquido para o estado gasoso. Quando a maçã estiver armazenada em uma atmosfera saturada em vapor d'água, não existirá a evaporação de água. Os ensaios experimentais são realizados com esta condição. O calor da respiração gerado nas células da polpa da maçã é tratado na equação da energia. Assim uma formulação completa do problema envolve as equações de conservação das espécies químicas oxigênio e o gás carbônico, em conjunto com a equação da conservação da energia. O modelo matemático para as espécies químicas é baseado na difusão do oxigênio e gás carbônico, com a reação química de respiração. Este modelo representa a troca de gases entre a maçã e a atmosfera ao redor.

Nas equações que representam a difusão dos gases, o termo associado à reação química de respiração é função da constante da taxa de respiração química e da concentração da espécie química oxigênio. A constante da taxa de reação química representa a velocidade com que as reações acontecem e é função da temperatura, cuja relação é representada pela equação de Arrhenius. Como visto no capítulo anterior, a velocidade das reações bioquímicas dentro da maçã, quando esta está armazenada, é função da quantidade de etileno na atmosfera ao redor do fruto. A constante da taxa de reação química é determinada para uma atmosfera sem etileno, característica do sistema dinâmico sem injeção de etileno e com O_2 , CO_2 e N_2 .

Por simplicidade algumas considerações devem ser feitas para formular o modelo matemático do processo de troca de gases entre a maçã e o ambiente. A fruta é considerada esférica, e composta por polpa e casca. A atividade respiratória ocorre dentro da polpa, e segue uma cinética de primeira ordem com relação à concentração de oxigênio. A polpa é homogênea e isotrópica, enquanto que a casca da maçã é de espessura desprezível, embora ofereça resistência aos processos de transferência de calor e espécie química. As difusividades dos componentes na maçã são calculadas utilizando-se os resultados dos ensaios experimentais. É esperado que as difusividades calculadas sejam próximas das difusividades dos componentes na água, uma vez que a maçã tem mais de 80% de seu peso em água. Alguns autores assumem as difusividades como sendo as difusividades dos componentes na água.

A seguir as equações de transporte para cada grandeza a ser modelada são discutidas e o tratamento matemático das equações de concentração, necessário para determinação de algumas propriedades, será apresentado.

3.2 - EQUAÇÃO PARA O O₂

A equação que relaciona a concentração de oxigênio na polpa pode ser expressa por:

$$\frac{\partial}{\partial t}(C_{O_2}) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[D_{O_2} r^2 \frac{\partial C_{O_2}}{\partial r} \right] - k C_{O_2} \quad (3.4)$$

onde:

t : tempo [s],

C_{O₂} : concentração molar de oxigênio [mol/m³],

r : posição radial [m],

D_{O₂} : difusividade efetiva do O₂ no fruto [m²/s],

k : constante da taxa para reação de primeira ordem [s⁻¹].

A transferência de O₂ através da casca pode ser expressa por,

$$-D_{O_2} \left. \frac{\partial C_{O_2}}{\partial r} \right|_{r=R} = h_{O_2} (C_{O_2,R} - C_{O_2,\infty}) \quad (3.5)$$

onde :

h_{O_2} : condutância da casca para O_2 [m/s],

$C_{O_2,R}$: concentração de O_2 na superfície da maçã, pelo lado de dentro da casca [mol/m³],

$C_{O_2,\infty}$: concentração de O_2 na atmosfera ao redor do fruto [mol/m³].

A condição de simetria no centro, bem como a concentração inicial são dadas por,

$$\left. \frac{\partial C_{O_2}}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (3.6)$$

$$C_{O_2}|_{t=0} = C_{O_2,i} \quad (3.7)$$

Observe-se que ao escrever a Equação (3.5), a resistência associada à convecção do O_2 para o ambiente foi ignorada. Informações da literatura indicam que esta é uma boa aproximação, uma vez que h_{O_2} é da ordem de 10^{-7} m/s e o coeficiente convectivo é da ordem de 10^{-2} m/s.

A constante da taxa de reação é quase sempre fortemente dependente da temperatura. Em sistemas gasosos, pode depender do catalisador e ser uma função da pressão total do sistema. Estas outras variáveis normalmente exibem menor efeito na constante da taxa de reação do que a temperatura, segundo Fogler (1992), e, no presente trabalho, será assumido que k depende somente da temperatura. A equação mais comumente utilizada, que correlaciona a dependência entre a constante da taxa de reação química e a temperatura, é conhecida como equação de Arrhenius,

$$k(T) = A e^{-E/RT} \quad (3.8)$$

onde:

A é o fator pré-exponencial ou fator de frequência,

E é a energia de ativação [J/mol],

R é a constante dos gases [8,314 J/(mol.K)],

T é a temperatura absoluta, [K].

A obtenção de "A" e "E/R" é a partir da linearização da equação da taxa de reação química, como se segue:

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{R} \frac{1}{T} \quad (3.9)$$

Com os valores de k e T (temperatura da massa da maçã), obtidos do experimento da taxa de respiração (Capítulo IV), traça-se um gráfico de 1/ T versus ln(k), com o valor de temperatura em Kelvin. Por regressão linear, obtém-se o valor de "A" e "E/R", onde ln(A) é dado pelo coeficiente linear da equação da reta e E/R pelo coeficiente angular.

3.3 - EQUAÇÃO PARA O CO₂

A taxa de geração de dióxido de carbono é diretamente proporcional ao consumo de oxigênio, conforme expresso pela Equação (3.1). A equação que fornece a concentração de dióxido de carbono na polpa pode ser expressa por:

$$\frac{\partial}{\partial t} (C_{CO_2}) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[D_{CO_2} r^2 \frac{\partial C_{CO_2}}{\partial r} \right] + k C_{O_2} \quad (3.10)$$

onde:

t : tempo [s],

C_{CO₂} : concentração molar de dióxido de carbono [mol/m³],

r : posição radial [m],

D_{CO₂} : difusividade efetiva do CO₂ no fruto [m²/s],

k : constante da taxa de reação de primeira ordem [s⁻¹].

C_{O₂} : concentração molar de oxigênio [mol/m³],

Na superfície da maçã é possível prescrever a seguinte condição de contorno para o CO_2 :

$$-D_{\text{CO}_2} \left. \frac{\partial C_{\text{CO}_2}}{\partial r} \right|_{r=R} = h_{\text{CO}_2} (C_{\text{CO}_2R} - C_{\text{CO}_2\infty}) \quad (3.11)$$

onde :

h_{CO_2} : condutância da casca para CO_2 [m/s],

C_{CO_2R} : concentração de CO_2 na superfície da maçã, pelo lado de dentro da casca [mol/m³],

$C_{\text{CO}_2\infty}$: concentração de CO_2 na atmosfera ao redor do fruto [mol/m³].

A condição de simetria no centro requer que,

$$\left. \frac{\partial C_{\text{CO}_2}}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (3.12)$$

A condição inicial necessária para o fechamento do problema é,

$$C_{\text{CO}_2} \Big|_{t=0} = C_{\text{CO}_2,i} \quad (3.13)$$

Da mesma forma que para o O_2 , na equação (3.11), assumiu-se que a resistência associada à convecção do O_2 para o ambiente pode ser ignorada.

Os dois modelos, para o O_2 e o CO_2 , descrevem completamente o processo de troca dos gases O_2 e CO_2 na fruta, sob as condições consideradas.

Cinco propriedades da fruta, k , D_{O_2} , D_{CO_2} , h_{O_2} , h_{CO_2} precisam ser determinadas para o uso do modelo. No presente trabalho tais propriedades serão obtidas através de resultados experimentais, conforme será explorado no Capítulo IV.

3.4 – EQUAÇÃO PARA TEMPERATURA

Para descrever o processo de transferência de calor no interior do fruto, pode-se escrever a seguinte equação diferencial:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_F T) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{k_F}{c} r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{q}{c} \quad (3.14)$$

onde:

ρ_F = massa específica do fruto [kg/m³],

c = calor específico do fruto [J/kg.K],

k_F = condutividade térmica do fruto [W/m.K],

q = geração de calor devido à respiração [W/m³],

O termo q pode ser obtido por:

$$q = \rho_F w \quad (3.15)$$

ou obtido a partir da reação (3.1), relacionando o número de moles formados de gás carbônico com o calor gerado por:

$$q = 0,4445 \times 10^6 k C_{O_2} \quad (3.16)$$

onde w é a taxa de geração de calor pela respiração da maçã por unidade de massa, conforme equação (3.3), k é a constante da taxa de reação e C_{O_2} é a concentração de oxigênio. Note-se que w é função da produção de CO₂, que por sua vez é função da temperatura.

O calor trocado entre a maçã e o ambiente pode ser escrito como:

$$-k_F \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R} = h_{total} (T_s - T_\infty) + L \dot{m} \quad (3.17)$$

onde:

h_{total} : coeficiente total de transferência de calor [W / m².°C],

T_s : é a temperatura da superfície da maçã [K],

T_{∞} : é a temperatura do ar refrigerado ao redor [K],

\dot{m} : taxa de transpiração por unidade de área da superfície da maçã [kg/s.m²],

L : é o calor latente de vaporização da água [J/kg],

A condição de simetria no centro do fruto é a outra condição de contorno,

$$\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (3.18)$$

A condição inicial requerida para o fechamento do problema é,

$$T|_{t=0} = T_i \quad (3.19)$$

3.5 - TRANSFERÊNCIA DE CALOR DA MAÇÃ PARA A ATMOSFERA AO SEU REDOR

A taxa de transferência de calor sensível, Q , entre a superfície da maçã e a atmosfera ao redor da mesma, consiste das parcelas associadas à convecção, Q_c , e radiação, Q_r ,

$$Q = Q_c + Q_r \quad (3.20)$$

A transferência de calor convectiva é determinada pela lei de Newton do resfriamento.

$$Q_c = h_{conv} A_s (T_s - T_{\infty}) \quad (3.21)$$

onde:

A_s : é a área da superfície da maçã [m²],

T_s : é a temperatura da superfície da maçã [K],

T_{∞} : é a temperatura do ar refrigerado ao redor [K],

h_{conv} : é o coeficiente de transferência de calor por convecção, [W / m².°C]

O coeficiente de transferência de calor h_{conv} pode ser estimado, utilizando correlações $Nu=Nu(Re,Pr)$, onde Nu é o número de Nusselt dado por,

$$Nu = \frac{h_{conv} d}{k_{ar}} \quad (3.22)$$

sendo que

d : é o diâmetro da maçã [m],

k_{ar} : é a condutividade térmica do ar [W/m.K].

Tendo já assumido que a maçã é esférica, uma correlação apropriada para uma maçã isolada submetida a convecção forçada é,

$$Nu=2,0+0,552 Re^{0,53} Pr^{0,33} \quad (3.23)$$

onde: $Pr = \frac{\nu}{\alpha}$ e $Re = \frac{u_{\infty} d}{\nu}$

no qual,

ν : é a viscosidade cinemática do ar ambiente [m^2/s],

α : é a difusividade térmica do ar ambiente [m^2/s],

ρ : é a massa específica do ar [kg/m^3],

u_{∞} : é a velocidade do ar ambiente [m/s],

No caso de maçãs armazenadas de forma compactada, a correlação apropriada é,

$$Nu = \frac{2,06 Re^{0,425} Pr^{1/3}}{\varepsilon} \quad (3.24)$$

onde ε é a fração de vazio do empacotamento.

Para um armazenamento com ar estagnado, tem-se o efeito da convecção natural. Uma correlação apropriada para número de Nusselt (Incropera, 1992), recomendada para fluidos com $Pr \geq 0,7$ e com número de Rayleigh $\leq 10^{11}$, é:

$$\text{Nu} = 2 + \frac{0,589 \text{ Ra}^{1/4}}{\left[1 + (0,469 / \text{Pr})^{9/16}\right]^{4/9}} \quad (3.25)$$

onde, Ra é o número de Rayleigh, é dado por:

$$\text{Ra} = \frac{g\beta (T_s - T_\infty) d^3}{\nu \alpha} \quad (3.26)$$

onde g é a aceleração da gravidade e β é o coeficiente de expansão térmica (K^{-1}).

Um efetivo estudo para determinar os coeficientes de transferência de calor para o escoamento de ar refrigerado em corpos cilíndricos e esféricos, juntamente com o desenvolvimento de novas correlações de Nusselt-Reynolds é apresentado em Dincer (1994 a e b).

A transferência de calor por radiação pode ser expressa por:

$$Q_r = h_{\text{rad}} A_s (T_s - T_\infty) \quad (3.27)$$

onde h_{rad} é definido como o coeficiente de transferência de calor por radiação, e é dado por :

$$h_{\text{rad}} = \varepsilon \sigma (T_s + T_\infty) (T_s^2 + T_\infty^2) \quad (3.28)$$

sendo que $\sigma = 5,669 \times 10^{-8}$ é a constante de Stefan-Boltzmann [$\text{W} / (\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$], e ε é a emissividade da superfície da maçã.

A transferência de calor entre a superfície da maçã e o ar refrigerado pode ser escrita como:

$$Q = h_{\text{total}} A_s (T_s - T_\infty) \quad (3.29)$$

onde h_{total} é o coeficiente total de transferência de calor dado por,

$$h_{\text{total}} = h_{\text{conv}} + h_{\text{rad}} \quad (3.30)$$

No caso da temperatura do ar ambiente, T_{∞} , ser diferente da temperatura das paredes onde o produto se encontra, T'_{∞} , pode-se mostrar que T_{∞} , que aparece na equação (3.28) deve ser ponderada pelos respectivos coeficientes de transferência de calor por radiação e convecção, ou seja,

$$\bar{T}_{\infty} = \frac{h_{\text{conv}} T_{\infty} + h_{\text{rad}} T'_{\infty}}{h_{\text{conv}} + h_{\text{rad}}} \quad (3.31)$$

3.6 - TRANSPIRAÇÃO

A transpiração é a perda de umidade de frutas frescas e vegetais, que inclui o transporte de umidade através da casca da maçã, e a evaporação desta umidade para o ambiente. A água que evapora para o ambiente durante a estocagem de maçãs é a água fracamente ligada e a água livre. A maçã fica com uma qualidade muito baixa para o consumo quando atinge uma perda de 5% de seu peso. Para que se atingisse a água fortemente ligada, durante o processo de estocagem, a maçã teria que perder muito mais do que 5% de seu peso. A água fracamente ligada e a água livre constituem a água de hidratação das substâncias solúveis, como proteínas, açúcares, sais e estão disponíveis como dissolvente, como reagente numa reação química e bioquímica, bem como para o desenvolvimento microbiano.

A água livre possui atividade próxima à da água pura e encontra-se retida, por forças muito frágeis, em estruturas capilares ou em células de um alimento. Representa a maior quantidade da água dos alimentos frescos e dos processados não-desidratados; é facilmente eliminada na desidratação e se congela com muita facilidade. Assume-se então que, em virtude da presença da água no estado funicular (fase contínua), a transpiração ocorre a uma taxa constante, exceto pela influência da temperatura na pressão de vapor na superfície da maçã (Bories, 1991; Kaviany e Mittal, 1987).

No caso em que a umidade relativa da atmosfera ao redor da maçã esteja 100%, ou seja saturada em vapor d'água, a transpiração é considerada inexistente. Esta situação de U.R. muito alta (sempre superior a U.R. do fruto) foi freqüentemente

adotada nos experimentos, evitando que este tenha perda de água durante o experimento.

De uma maneira geral, a transpiração pode ser calculada por,

$$\dot{m} = K_t (P_s - P_a) \quad (3.32)$$

onde:

\dot{m} : é a taxa de transpiração por unidade de área da superfície da maçã [kg/(s.m²)],

K_t : é o coeficiente de transpiração [s/m],

P_s : é a pressão parcial do vapor d'água na superfície da maçã [Pa],

P_a : é a pressão de vapor d'água no ambiente [Pa],

O coeficiente de transpiração (K_t) pode ser determinado pela seguinte equação:

$$\frac{1}{K_t} = \frac{1}{K_a} + \frac{1}{K_s} \quad (3.33)$$

onde:

K_a : é o coeficiente de transferência de massa entre a superfície da maçã e o ambiente [s/m],

K_s : é o coeficiente de transferência de massa através da casca da maçã [s/m],

O coeficiente K_a descreve a transferência de massa convectiva que ocorre junto da superfície da maçã e é função do escoamento de ar ao redor da fruta. O coeficiente K_s descreve a resistência à difusão através da casca para a migração da umidade.

Seguindo o mesmo procedimento adotado na modelagem do CO₂ e do O₂, a resistência associada à transferência convectiva de água (1/ K_a) para o ambiente pode ser ignorada, isto porque dados indicam que a resistência da casca à passagem da água é da ordem de cem vezes maior do que a resistência associada à convecção para o ambiente (Gaffney *et al.*, 1985).

O coeficiente de transferência de massa através da casca da maçã (K_s) encontra-se tabelado em Becker *et al.* (1996). Os valores de K_s , determinados experimentalmente, para maçãs, variam de 1,11x10⁻⁸ a 2,27x10⁻⁸ s/m.

A fim de que se possa comparar a condutância da água através da casca com as condutâncias h_{CO_2} e h_{O_2} apresentadas anteriormente, K_t pode ser transformado em condutância através da relação a seguir,

$$h_{\text{H}_2\text{O}} = R_{\text{H}_2\text{O}} T K_t \quad (3.34)$$

onde $R_{\text{H}_2\text{O}} = 461,52 [\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})]$ é a constante dos gases para a água e T é a temperatura. Para $K_t = 1,67 \times 10^{-8} \text{ s/m}$ (valor médio obtido em Becker *et al.*, 1996) e $T=300 \text{ K}$, resulta um $h_{\text{H}_2\text{O}} = 2,31 \times 10^{-3} \text{ m/s}$. Este valor de $h_{\text{H}_2\text{O}}$ é da ordem de mil vezes maior do que h_{CO_2} e h_{O_2} .

Uma vez conhecido o valor de K_t , a taxa de transpiração da maçã pode ser obtida através da equação (3.31). Cuidados adicionais são requeridos na obtenção do valor da pressão parcial do vapor d'água na superfície da fruta, P_s . Comumente P_s é expressa por $P_s = \text{VPL } P_{\text{ws}}(T_s)$, onde $P_{\text{ws}}(T_s)$ é a pressão de saturação do vapor d'água na temperatura da superfície da maçã, T_s . O fator VPL representa o efeito do rebaixamento da pressão de vapor da maçã. Na ausência de substâncias dissolvidas, P_s é a pressão de saturação do vapor d'água avaliada para a temperatura da superfície da maçã. Entretanto, substâncias dissolvidas, tais como açúcares, tendem a diminuir a pressão de vapor d'água junto à superfície da maçã. Da lei de Raoult, o efeito do rebaixamento da pressão de vapor da maçã é dado por (Becker *et al.*, 1996):

$$\text{VPL} = \frac{1}{1 + \frac{0,018 \Delta T_f}{1,86}} \quad (3.35)$$

onde ΔT_f é a depressão do ponto de congelamento para a superfície do produto. Os valores dos efeitos do rebaixamento da pressão de vapor da maçã (VPL) encontram-se tabelados em Becker *et al.* (1996), para várias frutas e vegetais. O valor de VPL para maçã é de 0,98.

3.7 - SOLUÇÃO DO MODELO NO ESTADO ESTACIONÁRIO

Os métodos experimentais para determinação de k , h_{O_2} , h_{CO_2} , D_{O_2} e D_{CO_2} se referem a situações em regimes estacionários. Portanto, a solução do estado estacionário é requerida para correlacionar o modelo com as observações experimentais.

A solução do estado estacionário é obtida fazendo-se os lados esquerdos das equações (3.4) e (3.10) iguais a zero, e resolvendo as equações diferenciais ordinárias resultantes, sujeitas às condições de contorno dadas.

As soluções das equações (3.4) e (3.10) estão apresentadas no Apêndice B e podem ser escritas como:

$$C_{O_2} = \frac{C_{O_2\infty} \psi R}{\chi r} \operatorname{senh} \frac{\phi r}{R} \quad (3.36)$$

$$C_{CO_2} = C_{CO_2\infty} + \frac{C_{O_2\infty} h_{O_2}}{\chi h_{CO_2}} \left[\chi' - \frac{\psi' R}{r} \operatorname{senh} \frac{\phi r}{R} \right] \quad (3.37)$$

Estas equações contém 5 parâmetros adimensionais definidos por:

$$\phi = \sqrt{\frac{k R^2}{D_{O_2}}} \quad (3.38)$$

$$\psi = \frac{h_{O_2} R}{D_{O_2}} \quad (3.39)$$

$$\psi' = \frac{h_{CO_2} R}{D_{CO_2}} \quad (3.40)$$

$$\chi = \phi \cosh \phi + (\psi - 1) \operatorname{senh} \phi \quad (3.41)$$

$$\chi' = \phi \cosh \phi + (\psi' - 1) \operatorname{senh} \phi \quad (3.42)$$

As expressões anteriores podem ser usadas para determinar as propriedades dos materiais contidas no modelo, conforme será explorado a seguir.

3.8 - CONSTANTE DA TAXA DE RESPIRAÇÃO

Expressões matemáticas para a taxa média de respiração e concentração média de oxigênio são obtidas da solução do modelo para o estado estacionário, usando os resultados experimentais. A partir destas informações a constante da taxa de reação pode ser determinada.

A taxa de respiração J é obtida pela determinação da taxa de oxigênio entrando na fruta pela casca, de acordo com:

$$J = -h_{O_2} A_s (C_{O_2,R} - C_{O_2,\infty}) \quad (3.43)$$

Substituindo-se na equação (3.43) a expressão obtida para $C_{O_2,R}$ da equação (3.36), a seguinte expressão é obtida:

$$J = -4\pi R^2 h_{O_2} C_{O_2,\infty} \left[\frac{\phi \cosh \phi - \sinh \phi}{\chi} \right] \quad (3.44)$$

A concentração média de oxigênio é obtida integrando-se a concentração em cada ponto da fruta sobre todo o volume:

$$\bar{C}_{O_2} = \frac{1}{V} \int_0^R 4r^2 \pi C_{O_2} dr \quad (3.45)$$

onde C_{O_2} é dado pela equação (3.36). A integração resulta na seguinte expressão:

$$\bar{C}_{O_2} = \frac{3 \psi C_{O_2,\infty}}{\phi^2} \left[\frac{\phi \cosh \phi - \sinh \phi}{\chi} \right] \quad (3.46)$$

Finalmente a equação (3.46) é dividida pela equação (3.44) e fazendo uso das equações (3.38) e (3.39) para ϕ e ψ , respectivamente, pode-se chegar na seguinte relação entre a taxa de respiração e a concentração de oxigênio interna média:

$$J = -k V \bar{C}_{O_2} \quad (3.47)$$

O sinal negativo se deve ao fato do oxigênio ser consumido durante o processo de respiração.

O valor da taxa de respiração (J) é obtido experimentalmente da mesma forma que a concentração média de oxigênio.

Do experimento da taxa de respiração, é conhecido o número de moles dos componentes que entram e saem do sistema, assim como a vazão volumétrica. Pode-se então determinar o consumo de oxigênio, e a geração de gás carbônico.

Do experimento da concentração interna média de gás, a concentração do componente é obtida diretamente por cromatografia.

Vê-se da equação (3.47) que o valor de k pode ser obtido diretamente a partir de valores de taxa de respiração e concentração interna média de oxigênio. Observa-se assim que k , e, por conseguinte, a taxa de respiração, depende da atmosfera em que as maçãs se encontram. Para diferentes atmosferas, diferentes valores para k deverão ser obtidos.

3.9 - CONDUTÂNCIA DA CASCA, h_{O_2} e h_{CO_2}

O valor da condutância da casca para o oxigênio pode ser determinado usando os resultados experimentais na equação (3.43). O valor de J é obtido do experimento da taxa de respiração e o valor de C_{O_2R} é obtido do experimento para medição de concentração de gás embaixo da casca; $C_{O_2\infty}$ é a concentração de oxigênio imposta na câmara, que é uma média entre a concentração na entrada e na saída da câmara de armazenagem. A taxa de respiração também pode ser expressa como:

$$J = -h_{O_2} A_s (C_{O_2R} - C_{O_2\infty}) \quad (3.48)$$

Esta equação pode ser usada, similarmente, para determinar a condutância do dióxido de carbono.

3.10 - COEFICIENTES DE DIFUSÃO, D_{O_2} e D_{CO_2}

O coeficiente de difusão para o oxigênio é determinado a partir do parâmetro ϕ . Para determinar ϕ , a concentração de oxigênio na casca é obtida substituindo-se r pelo raio da esfera na equação (3.36):

$$C_{O_2R} = \frac{C_{O_2\infty} \psi}{\chi} \sinh \phi \quad (3.49)$$

Dividindo-se a equação (3.49) pela equação (3.46) tem-se,

$$\frac{C_{O_2R}}{C_{O_2}} = \frac{\phi^2}{3 (\phi \operatorname{cotgh} \phi - 1)} \quad (3.50)$$

Os resultados experimentais são substituídos no lado esquerdo da equação (3.50) e a equação não linear é resolvida para ϕ . Os valores de ϕ , R e k são então usados na equação (3.38) para calcular D_{O_2} .

Para determinar D_{CO_2} , as expressões para a concentração embaixo da casca e a concentração interna média de dióxido de carbono são obtidas, usando procedimento similar àquele adotado para obter as equações (3.46) e (3.49), fornecendo

$$\bar{C}_{CO_2} = C_{CO_2\infty} + C_{O_2\infty} \frac{h_{O_2}}{h_{CO_2}} \left[\frac{\chi'}{\chi} - \frac{3\psi'}{\phi^2} \frac{(\phi \cosh \phi - \sinh \phi)}{\chi} \right] \quad (3.51)$$

$$C_{CO_2R} = C_{CO_2\infty} + C_{O_2\infty} \frac{h_{O_2}}{h_{CO_2}} \left[\frac{(\phi \cosh \phi - \sinh \phi)}{\chi} \right] \quad (3.52)$$

As equações (3.51) e (3.52) são então combinadas fornecendo,

$$\frac{C_{\text{CO}_2\text{R}} - C_{\text{CO}_2\infty}}{\bar{C}_{\text{CO}_2} - C_{\text{CO}_2\infty}} = \frac{\phi^2 (\phi \cosh \phi - \sinh \phi)}{\chi' \phi^2 - 3 \psi' (\phi \cosh \phi - \sinh \phi)} \quad (3.53)$$

Substituindo-se os resultados experimentais no lado esquerdo da equação (3.53), utilizando a equação (3.42) para determinar χ' em função de ψ' , e substituindo o valor de ϕ já determinado na equação (3.53), é obtida uma equação linear para ψ' . Os valores de R , ψ' e h_{CO_2} são então usados na equação (5.40) para calcular D_{CO_2} .

3.11 – CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O MODELO E SUA SOLUÇÃO

O modelo matemático apresenta equações de difusão com reação química para os componentes O_2 e CO_2 . A solução destas equações fornecerá o campo de concentrações de O_2 e CO_2 dentro da maçã. Para resolver estas equações, são necessárias condições de contorno e uma condição inicial. As condições de contorno são dadas pelas equações (3.5), (3.6), (3.11) e (3.12). As propriedades presentes nas condições de contorno e nas equações da difusão, na sua maioria, são medidas experimentalmente e algumas são obtidas da literatura. As condições iniciais do problema dadas pelas equações (3.7) e (3.13) são obtidas experimentalmente. O modelo matemático apresenta ainda o cálculo da taxa de transpiração e da transferência de calor. A taxa de transferência de calor sensível entre a superfície da maçã e o ar refrigerado ao redor da mesma consiste das parcelas associadas à convecção e a radiação conforme equação (3.19). A transferência de calor devido à evaporação da água é considerada como condição de contorno através da equação (3.16). Esta condição de contorno leva em consideração a quantidade de água que é transportada da polpa até a casca da maçã e é perdida através da transpiração. A solução da equação da conservação da energia no interior do fruto (3.14) fornecerá a distribuição de temperatura dentro da maçã, requerida na avaliação da constante da taxa de reação química, dada pela equação (3.8). A influência da temperatura externa

na temperatura de dentro da maçã também poderia ser avaliada através de um balanço do calor que sai para a atmosfera ao redor da maçã, conforme apresentado em Becker *et al.* (1996b).

Para a solução das equações da conservação das espécies químicas O_2 e CO_2 , faz-se necessário a realização de alguns experimentos, para que se possa obter as grandezas requeridas.

As grandezas requeridas a serem determinadas são: a constante da taxa de reação química associada à respiração, k , a difusividade de oxigênio e gás carbônico no interior da maçã, D_{O_2} e D_{CO_2} , respectivamente, e as condutâncias da casca da maçã para oxigênio, h_{O_2} , e gás carbônico, h_{CO_2} .

Para solução do problema térmico, são medidas as temperaturas na atmosfera ao redor, na casca e dentro da maçã. Com as temperaturas da maçã determinadas é possível obter a dependência da constante da taxa de respiração com a temperatura, acoplando a solução das equações de conservação das espécies químicas com a equação da conservação da energia.

Outros parâmetros que são necessários no modelo são apresentados no Apêndice A.

CAPÍTULO 4
INSTRUMENTAÇÃO E PROCEDIMENTO
EXPERIMENTAL

CAPÍTULO 4

INSTRUMENTAÇÃO E PROCEDIMENTO

EXPERIMENTAL

O estudo da transferência de massa durante a conservação de maçãs é realizado com base na reação de respiração, que é a principal reação durante a conservação de frutos e vegetais. Basicamente a reação de respiração é expressa como o consumo de carboidratos da maçã juntamente com oxigênio para a formação de gás carbônico, água e energia na forma de calor e ATP.

O principal carboidrato consumido durante a respiração é a glicose, e este é formado durante o armazenamento do fruto a partir da hidrólise do amido. O teor de amido no fruto é importante porque o amido hidrolisado serve como substrato para a reação de respiração e como fonte de carbono que proporciona a doçura do fruto. Outra fonte de energia são os ácidos orgânicos, que também são degradados durante o processo de amadurecimento.

Em processos que reduzem a atividade respiratória a níveis mínimos, como a atmosfera controlada, as quantidades de carboidratos não variam, ou variam muito pouco, conforme Saquet (1997), Bortoluzzi (1997), Bender (1990), entre outros. Já em processos de armazenamento em ar refrigerado, as quantidades de carboidratos variam mais do que em conservação de alimentos utilizando atmosfera controlada.

4.1 – ENSAIOS EXPERIMENTAIS

Ensaio experimentais são realizados para determinar alguns parâmetros necessários no modelo apresentado no capítulo de modelagem matemática. Os ensaios experimentais foram escolhidos e projetados depois de uma revisão bibliográfica, juntamente com a adequação do espaço físico existente, equipamentos disponíveis e idealização das necessidades, resultando na montagem, construção da bancada e até construção de alguns equipamentos mais simples. Toda a parte

experimental deste trabalho foi projetada desde o início, e sofreu várias alterações durante sua elaboração, sendo aqui apresentada apenas sua versão final. Portanto, neste capítulo, são apresentados os experimentos propostos assim como detalhes de construção dos mesmos.

Os experimentos têm como um dos objetivos a determinação da constante da taxa de reação química de respiração (k), para uma determinada temperatura e composição de atmosfera. A constante da taxa de reação química de respiração, k , se correlaciona com a temperatura através da equação de Arrhenius. Nesta equação, "A" e "E/R" são determinados por análise de regressão e, para que isto possa ser feito, são necessários valores de k para diversas temperaturas. Cada ensaio experimental é realizado de modo a obter valores de k para temperaturas diferentes, utilizando-se a mesma composição de atmosfera. Estes ensaios foram realizados com as cultivares Royal Gala, Gala e Fuji, visto que estas cultivares são as mais produzidas no estado de Santa Catarina. Sabe-se que as condições de armazenamento são diferentes para as diversas cultivares, o que implica em uma composição de atmosfera para cada uma das cultivares a serem estudadas. As temperaturas escolhidas para o estudo são apresentadas no Capítulo 6. A melhor composição da atmosfera para o armazenamento da cultivar Gala é apresentada por Saquet (1997) e para a cultivar Fuji por Bortoluzzi (1997). As melhores condições de armazenamento, com umidade relativa de 97%, para a cultivar Gala são de 1% de O_2 e 3% de CO_2 e, para a cultivar Fuji, são de 1% de O_2 e menos de 0,2% de CO_2 . Nos ensaios, a composição da atmosfera não seguiu as composições apresentadas por Saquet (1997) e Bortoluzzi (1997), porque tratam-se de baixíssimas concentrações dificultando a precisão das medidas.

Foram realizados também ensaios de armazenamento em ar atmosférico, de modo que se possa comparar quanto a composição da atmosfera influencia o processo respiratório.

A influência do gás etileno liberado na maturação do fruto será analisada comparando-se os ensaios realizados em atmosfera controlada com ar atmosférico, visto que o oxigênio faz parte do processo de síntese do etileno, e com sua diminuição tem-se a diminuição da síntese do etileno.

Cada ensaio foi realizado por um determinado tempo, até que o estado estacionário com relação à respiração fosse atingido (aproximadamente 15 dias, conforme Mannapperuma *et al.*, 1991).

Três experimentos foram selecionados para determinar as cinco propriedades do material requeridas no modelo proposto no capítulo anterior. Tais experimentos são: a determinação da taxa de respiração, concentração interna média dos gases e concentração dos gases embaixo da casca. O experimento da taxa de respiração é feito sob condições de temperatura controlada. As maçãs a serem utilizadas foram selecionadas por uniformidade, em cor, tamanho e maturidade. As frutas com danos visíveis e sem cor ou forma foram eliminadas. O peso médio foi determinado pela pesagem de algumas maçãs. O volume médio das maçãs foi determinado pelo método de deslocamento de água, e com isto foi determinada a massa específica das maçãs analisadas.

4.1.1 - TAXA DE RESPIRAÇÃO

Experimentos de taxa de respiração foram conduzidos a temperaturas definidas. A taxa de respiração foi determinada no ar e em atmosferas controladas, usando, no máximo, nove câmaras de respiração, contendo de seis a treze maçãs em cada câmara, dependendo do calibre do fruto. As Figuras 4.1 e 4.2 apresentam, esquematicamente, os sistemas de medida da taxa de respiração para a atmosfera controlada e para o ar atmosférico, respectivamente.

Foram utilizadas até nove câmaras de armazenagem para estudar a influência da temperatura na taxa de respiração, de forma a aumentar a confiabilidade estatística do experimento, além do que, as maçãs utilizadas neste experimento serviram para a determinação da concentração dos gases dentro das maçãs e a concentração dos gases em baixo da casca. Das nove câmaras de armazenamento, seis foram para o armazenamento em atmosfera controlada e três para o armazenamento em ar atmosférico. As câmaras de armazenamento são vidros de conserva de 5 litros encontrados no comércio. Os vidros tiveram suas tampas perfuradas para entrada e saída da atmosfera desejada. A tampa foi construída colocando-se um disco de acrílico na parte superior (de forma a aumentar a firmeza) e uma borracha de câmara de ar na parte inferior (para auxiliar na vedação). Além da cola utilizada na tampa, também foi empregada graxa de silicone para garantir a impermeabilidade do ambiente interno. Para as câmaras que possuem controle de

temperatura, o vidro é furado, por onde passam os termopares e após fechado com cola silicone.

As atmosferas das câmaras eram constituídas de O_2 , CO_2 , N_2 (gás inerte) para AC e ar atmosférico; e os gases que compõem a AC eram misturados antes de entrarem nas câmaras com concentrações pré-estabelecidas. O sistema usa cilindros de oxigênio, dióxido de carbono e nitrogênio para preparar a mistura de gases para qualquer proporção destes gases. A mistura dos gases era feita antes das câmaras de armazenagem em um misturador de gases. Após o misturador de gases, a atmosfera passava em um coletor de amostras constituído por um tubo de vidro com septo, e era borbulhada em água para aumentar a umidade relativa. Após, foi distribuída nas câmaras de armazenagem de AC.

As Figuras 4.3 e 4.4 ilustram a bancada construída. Na Figura 4.3 pode-se observar a bancada do experimento da taxa de respiração e o sistema de leitura de temperaturas. Na Figura 4.4 é ilustrado o condicionamento das maçãs nas câmaras de armazenamento. As câmaras de armazenamento, foram dispostas no ambiente, geladeira, ou freezer (adaptado), dependendo do nível de temperatura desejado.

O sistema de armazenagem com ar atmosférico (frio convencional para baixas temperaturas) não é simplesmente um sistema aberto para o local de armazenamento porque, para efeitos de comparação com a AC, precisa-se determinar as concentrações que entram na câmara de armazenamento e as que saem e com isto determinar o consumo de O_2 e geração de CO_2 . Estas concentrações foram determinadas por análises cromatográficas descritas no Apêndice D. A obtenção de um ponto de entrada e um de saída foi conseguida através da aplicação de vácuo na saída. Este vácuo é conseguido pela circulação de água em uma trompa de vácuo. Por questão de economia, a água utilizada na trompa de vácuo é utilizada em um circuito fechado descrito na Figura 4.5.

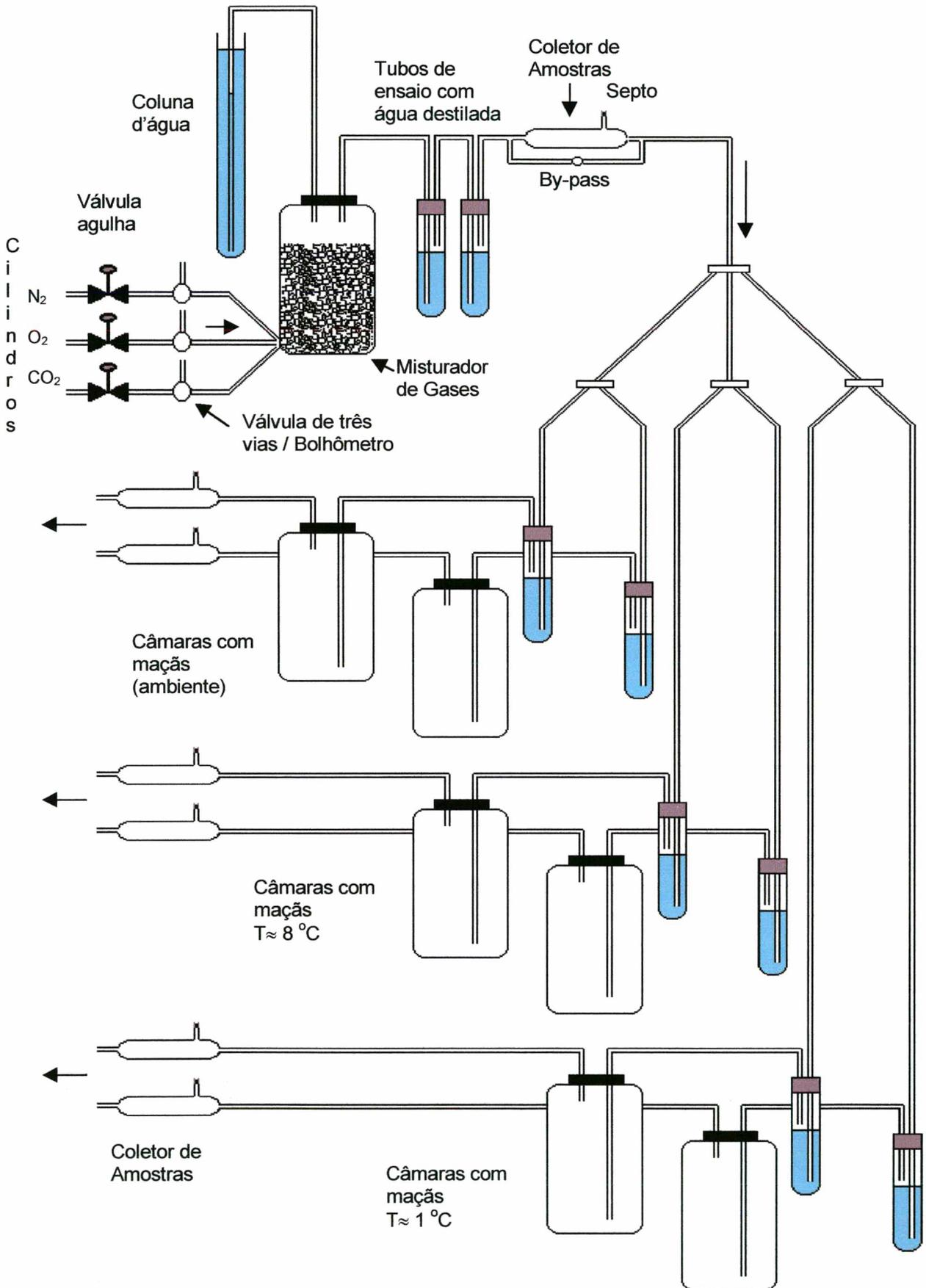


Figura 4.1 - Diagrama esquemático do experimento de medida da taxa respiratória em atmosfera controlada.

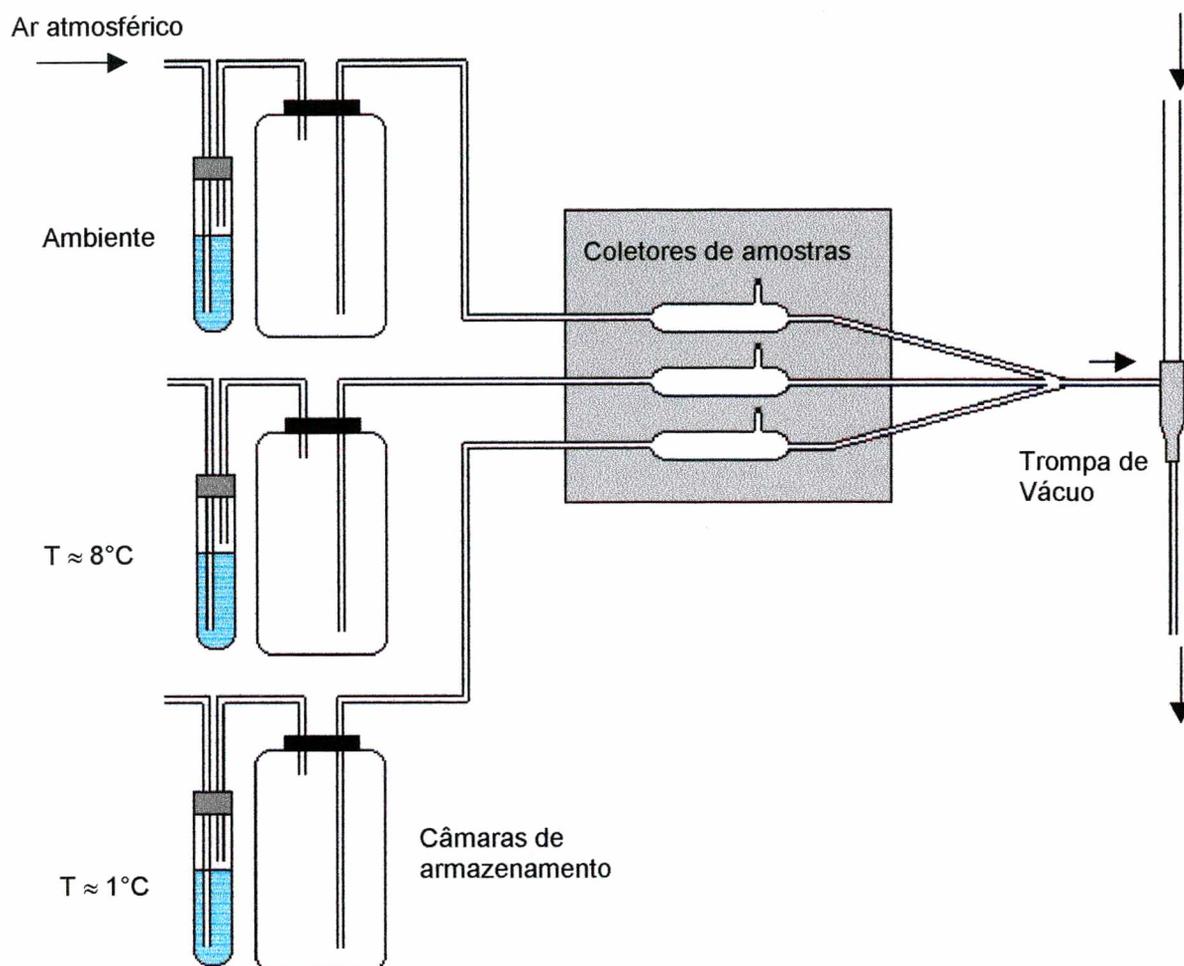


Figura 4.2 - Diagrama esquemático do experimento de medida da taxa respiratória em ar atmosférico.

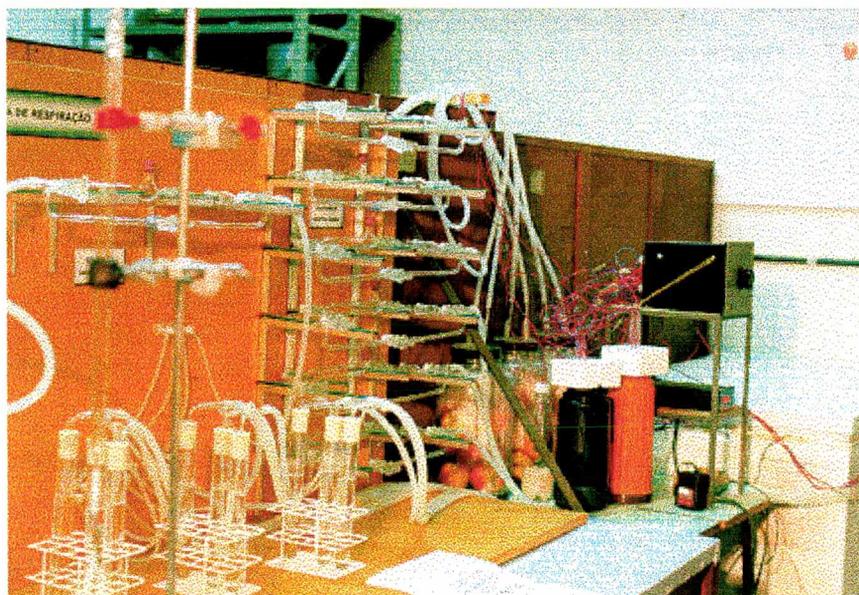


Figura 4.3 – Bancada do experimento de medida da taxa de respiração.

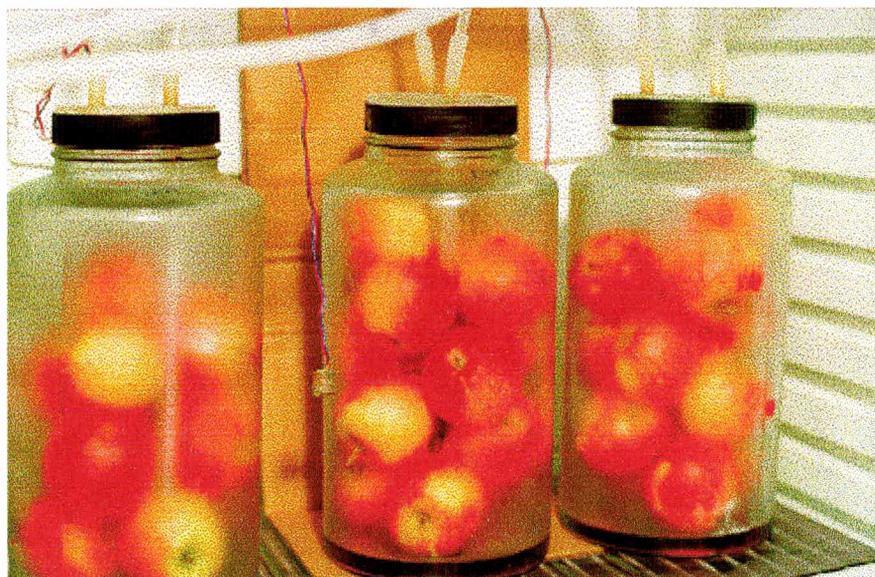


Figura 4.4 – Maçãs nas câmaras de armazenamento.

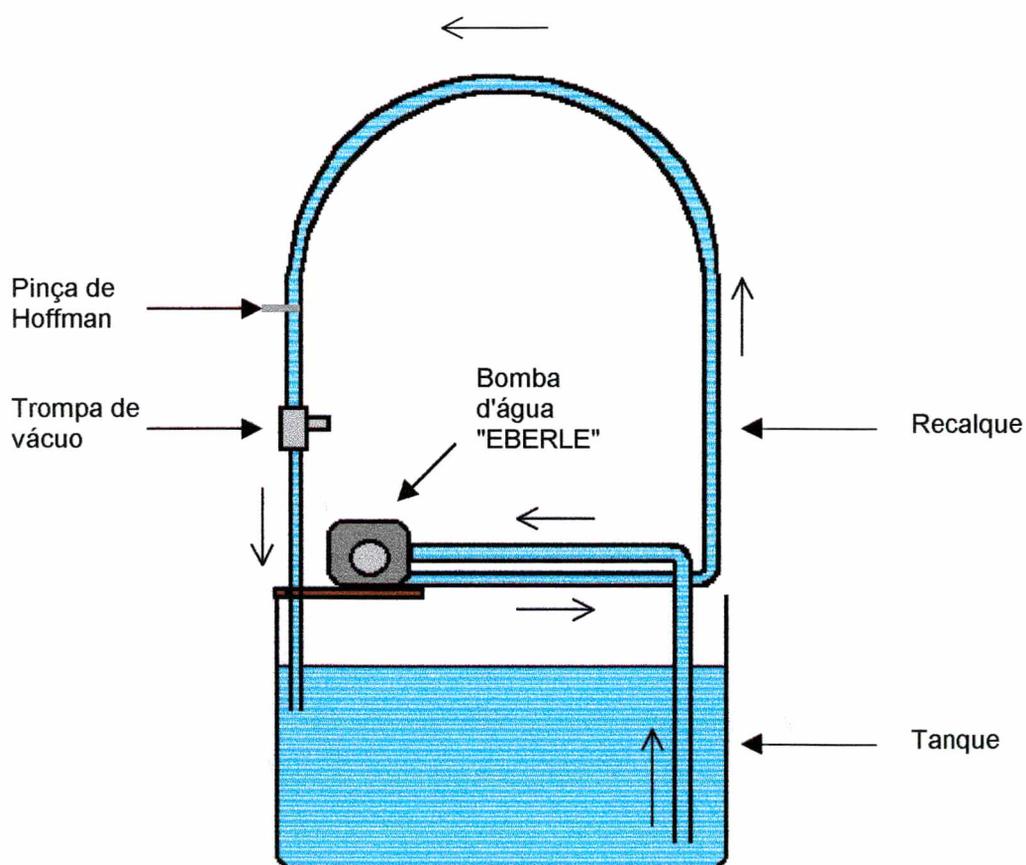


Figura 4.5 – Sistema utilizado para a circulação de água através da trompa de vácuo.

Conforme ilustra a Figura 4.5, pode-se observar que foi necessário fazer a escorva da bomba, preenchendo a tubulação de sucção com água. A bomba é desligada no final de cada experimento e, para conservar o selo hidráulico, é utilizada uma pinça de Hoffman. Outro detalhe importante é o retorno da água no circuito fechado, a qual retorna com ar. Caso o ar entrasse na tubulação de sucção, prejudicaria o rendimento da bomba; por isto o retorno foi direcionado para um local no reservatório distante do local de sucção.

A composição da mistura entrando e saindo das câmaras de respiração é monitorada regularmente, controlando-se as vazões através de um medidor de vazão denominado bolhômetro. O bolhômetro é constituído de uma pipeta, um frasco lavador com detergente e um suporte, conforme apresentado na Figura 4.6.

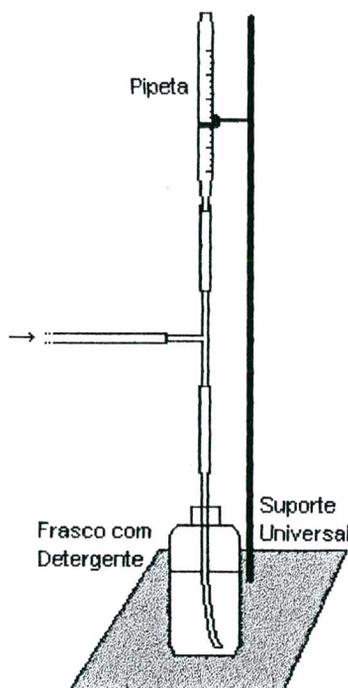


Figura 4.6 – Medidor de Vazão.

A determinação da vazão dos gases que compõem a atmosfera controlada é feita a partir da taxa de respiração. A taxa de respiração é função, entre outros, da temperatura, e o armazenamento em temperaturas mais elevadas apresenta uma taxa de respiração mais elevada. Segundo Saquet (1997), a taxa de respiração para a cultivar Gala à temperatura de 20 °C é de 1,2 ml de CO₂/kg.h. Como neste trabalho a relação estequiométrica entre o CO₂ e O₂ é de um para um, este valor de

taxa de respiração apresentado por Saquet (1997) é tomado como base de cálculo para a vazão dos gases que compõem a atmosfera controlada.

O experimento utiliza seis recipientes de vidro de cinco litros de volume com AC; cada recipiente tem a capacidade de armazenar aproximadamente 1,5 kg de maçã. Desta forma é preciso 1,2 ml de $O_2/(kg.h) = 2,4$ ml de O_2 por recipiente de vidro.

Para uma atmosfera de 1% O_2 , 3% CO_2 e 96% N_2 , seria necessária uma vazão total (nos seis recipientes de vidro) de O_2 de 14,4 ml de O_2/h ; para o CO_2 de 43,2 ml de CO_2/h e de 1382,4 ml de N_2/h . Estes valores são novamente referenciados no capítulo de resultados experimentais, sendo apresentado o valor das vazões utilizadas nos ensaios.

A partir destes valores muito pequenos de vazões, surgiu a necessidade da aquisição de válvulas mais precisas para o controle adequado da vazão. A válvula adquirida para este controle é apresentada na Figura 4.7 e tem as seguintes especificações:

Válvula agulha para painel, com corpo de metal, modelo M1T1, produzida por Aalborg.

Pressão máxima: 3792 kPa

Temperatura máxima: 121 °C

Fechamento da válvula: 16 voltas

Escoamento máximo para ar: 200 ml/min.



Figura 4.7 - Válvula agulha utilizada no controle de vazão.

A composição da mistura entrando e saindo das câmaras de respiração são monitoradas regularmente para concentração de oxigênio, dióxido de carbono,

nitrogênio e vapor de água, tirando-se amostras de gases. No primeiro ensaio foram coletadas amostras (≈ 10 ml) com agulhas de duas faces, sendo armazenadas em tubos de ensaio com vácuo, o que facilita a coleta da amostra devido ao diferencial de pressão existente. A análise dos gases é feita através de um cromatógrafo. Nos demais ensaios, o sistema de armazenamento de amostra foi planejado e construído para atender à necessidade do experimento. Uma forma barata e viável para coletar e armazenar amostras gasosas é em seringas comuns com uma pequena adaptação conforme ilustrado na Figura 4.8.

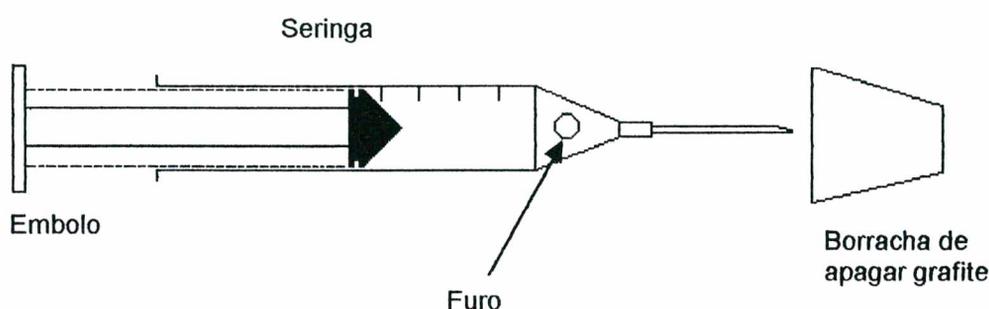


Figura 4.8 – Seringa para armazenagem de amostras gasosas.

A seringa foi utilizada porque ela permite coletar a amostra através dos vários septos de coleta de amostra e, após a coleta, ela é fechada com uma borracha de apagar grafite. Inicialmente o "furo" apresentado na figura é fechado com cola de silicone, servindo assim como septo. Na análise da amostra é que se tem a maior vantagem: a seringa do cromatógrafo (maior precisão volumétrica) é espetada no furo com silicone e então é feita a coleta de amostra, compensando através do êmbolo a pressão menor que ficaria na seringa de armazenagem, por se ter tirado um certo volume de amostra.

A partir de tais informações podem ser avaliados o consumo de oxigênio e a liberação de gás carbônico durante o processo de respiração.

A medida de temperatura é realizada neste experimento em quatro lugares diferentes: na atmosfera ao redor do vidro de armazenagem, na atmosfera dentro do vidro, na casca e dentro das maçãs. As temperaturas medidas são necessárias tanto no modelo matemático quanto na descrição da faixa de temperatura na qual o modelo é válido.

As temperaturas são lidas por termopares, onde uma das juntas do termopar é mantida a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a outra no sistema onde deseja-se obter a temperatura. No

Apêndice C é apresentada toda a informação referente à construção e calibração dos termopares, assim como suas curvas de calibração.

Para a determinação da transferência de calor entre a superfície da maçã e o ar em redor é necessário conhecer a temperatura na casca e no ar. Para estimar a geração de CO_2 dentro da maçã, é preciso conhecer a temperatura na polpa da fruta. Com base nestas informações, são feitas leituras de temperatura nos quatro lugares citados anteriormente. O sistema de medição de temperatura é o mesmo apresentado no Apêndice C, constituído de um microvoltímetro, uma chave seletora de canais e garrafas térmicas com gelo fundente. O posicionamento dos termopares é feito em função dos vidros (câmaras de armazenamento) que são identificados por números. Os termopares também são identificados conforme o exemplo de identificação (A2, A3, G1, G3, F1 a F5, e FS1, FS2) apresentado nas Figuras 4.9 a 4.11, para o ambiente, geladeira, e freezer (com controle de temperatura adaptado), respectivamente.

A distribuição dos termopares, realizada conforme ilustram as Figuras 4.9 a 4.11, representa a forma mais completa do experimento, e, não necessariamente, foi realizada assim em todos os ensaios. A forma utilizada em cada ensaio é descrita no capítulo de resultados experimentais.

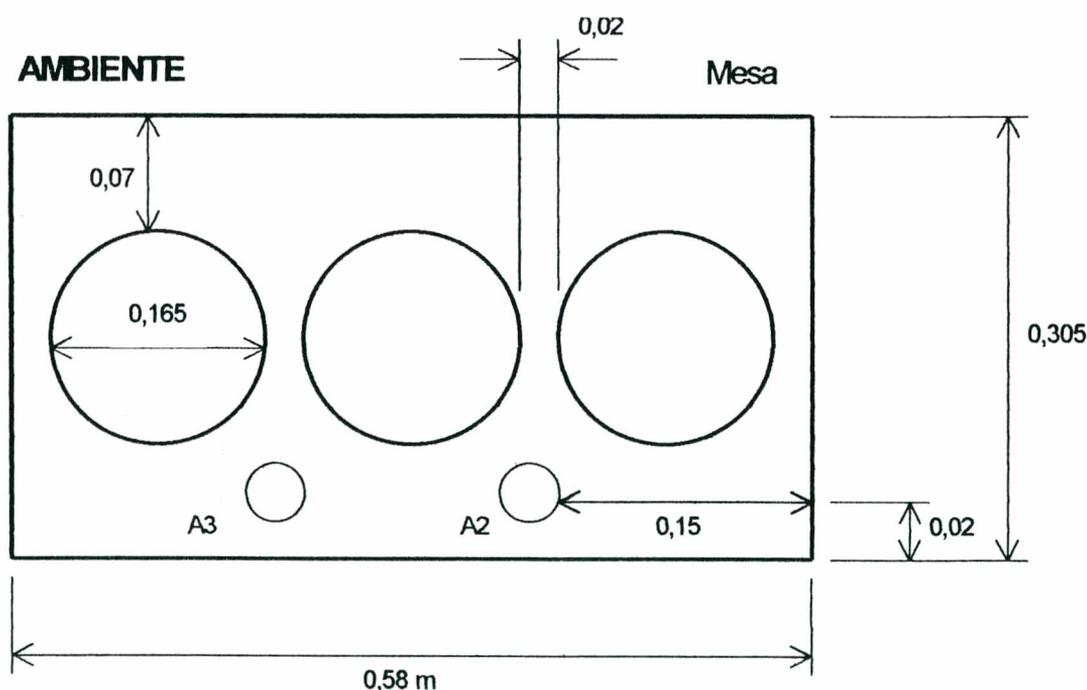


Figura 4.9 – Posicionamento dos termopares no Ambiente, vista superior. O lado direito da figura representa a frente da bancada.

GELADEIRA

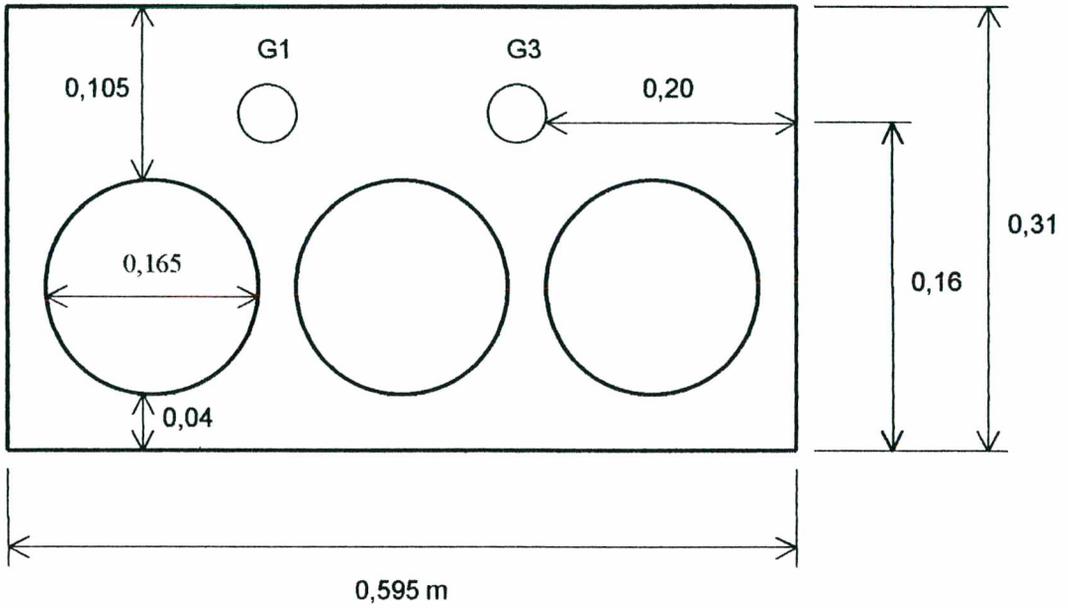


Figura 4.10 – Posicionamento dos termopares na geladeira, vista superior. No topo da figura está localizada a porta da geladeira.

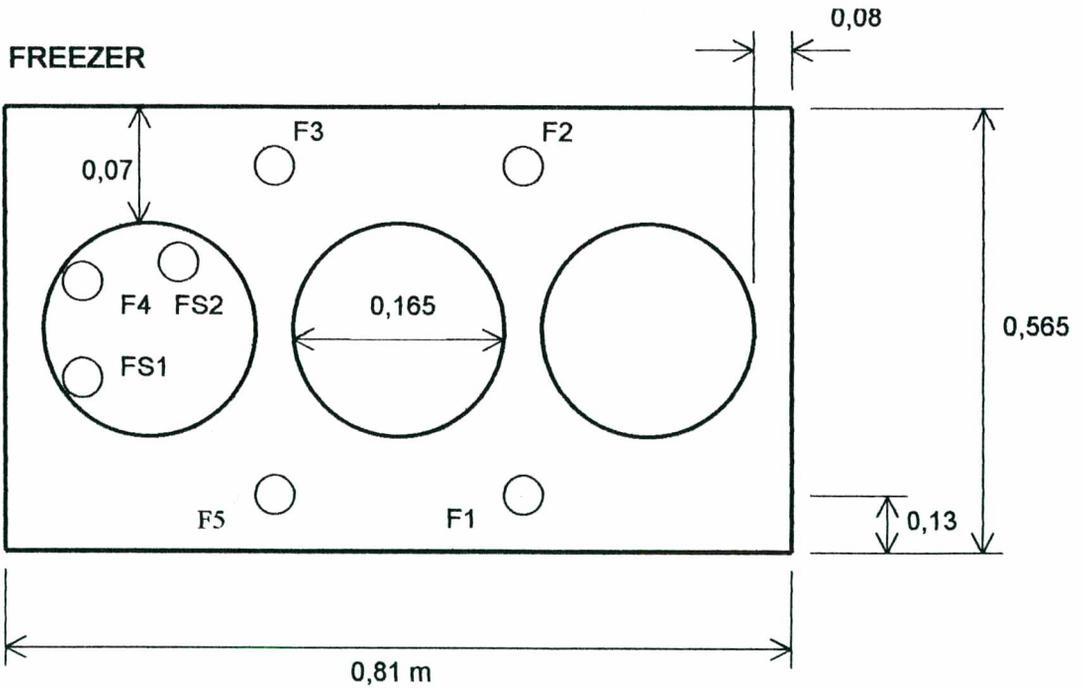


Figura 4.11 – Posicionamento dos termopares no freezer horizontal, vista superior.

Os termopares expostos à temperatura da atmosfera possuem uma massa térmica, em cobre, o que possibilita uma leitura mais estável no microvoltímetro, visto que a massa de cobre amortece qualquer oscilação de temperatura. Os termopares que medem a temperatura da polpa são colocados na maçã após esta ser furada com uma agulha (minimizar o machucado na fruta, para que este não influencie a medida de temperatura) e os que medem a temperatura da superfície da maçã possuem um suporte conforme ilustra a Figura 4.12. Os furos apresentados no suporte tem o propósito de deixar a maçã quase livre para respirar e transpirar, e o elástico utilizado para fechar o suporte tem a função de dar o ajuste adequado, visto que cada maçã tem diâmetro diferente.

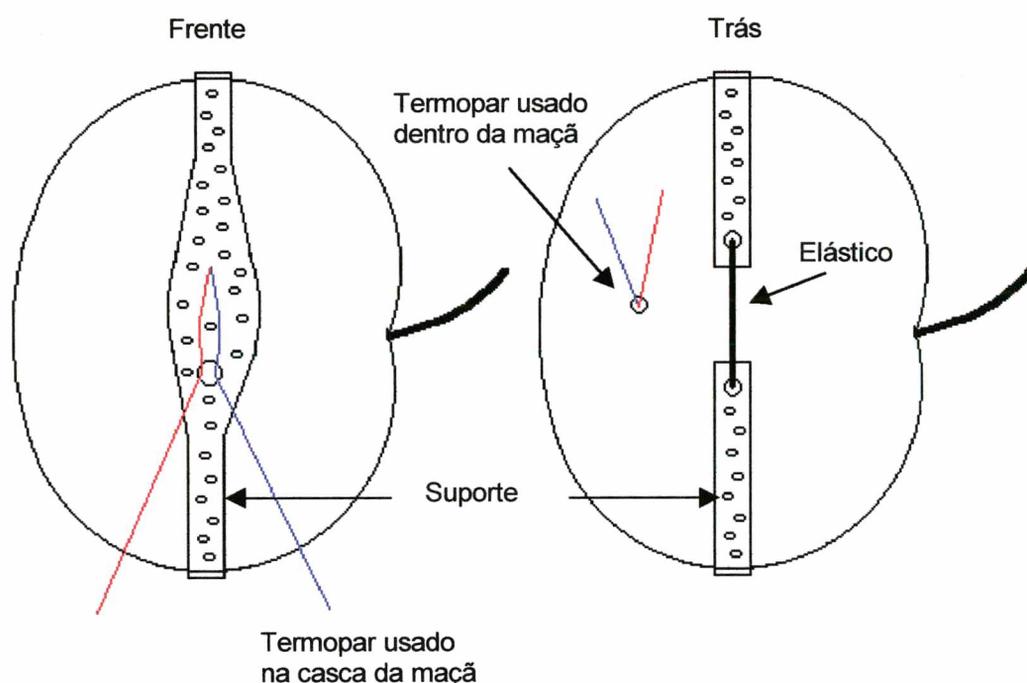


Figura 4.12 – Termopares que medem as temperaturas na superfície e dentro da maçã.

As câmaras de armazenagem que possuem acompanhamento de temperatura tem os termopares posicionados como apresentado na Figura 4.13, ou seja, termopares na casca, dentro e ao redor da maçã. Embora na figura os termopares estejam posicionados em maçãs diferentes, no experimento nem sempre acontece. O posicionamento dos termopares é discutido no capítulo de resultados experimentais para cada ensaio.

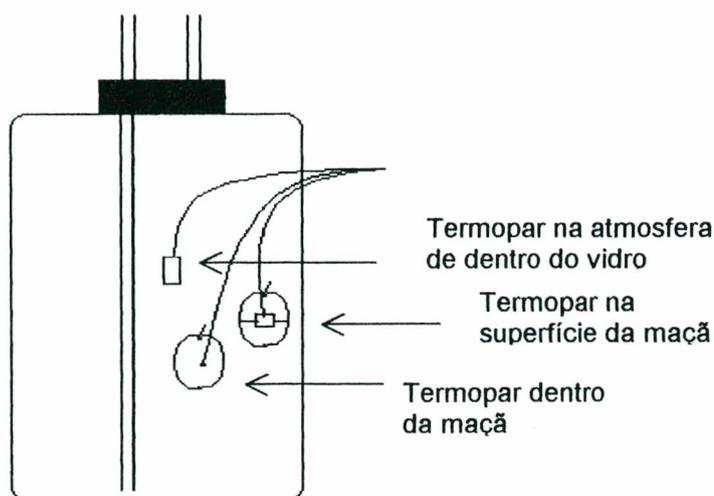


Figura 4.13 - Posicionamento dos termopares nas câmaras de armazenamento.

4.1.2 - CONCENTRAÇÃO INTERNA MÉDIA DE GÁS

A concentração interna média de gás na maçã foi determinada extraindo-se gases da atmosfera interna das maçãs pela aplicação de vácuo e analisando os gases extraídos por cromatografia. As análises cromatográficas são descritas no Apêndice D. Estes experimentos foram conduzidos com duas maçãs de cada câmara do experimento da taxa de respiração. A utilização das maçãs do experimento da taxa de respiração garantiu que estas estivessem no estado estacionário (a taxa de respiração não varia em função da perturbação provocada na maçã devido à mudança de atmosfera e temperatura do armazenamento em estudo).

O equipamento a ser usado é mostrado na Figura 4.14. Conforme ilustrado na figura, o vaso (dessecador) é preenchido com uma solução salina e ácida, e a maçã é colocada embaixo de um funil de cabeça para baixo. Vácuo então é aplicado por aproximadamente 2 minutos; o parâmetro usado para o desligamento da bomba de vácuo é visual, observando-se a quantidade de gás extraído. A Figura 4.15 ilustra os gases sendo extraídos de uma maçã.

A bomba de vácuo utilizada é de alto vácuo, marca Edwards, modelo E2M2 acoplada a um medidor Thermovac TM21.

A solução salina e ácida foi preparada no laboratório em proporções semelhantes à solução niveladora utilizada num aparelho para determinação de gases segundo ORSAT. O uso da solução salina garante a eliminação de moléculas indesejáveis de CO_2 .

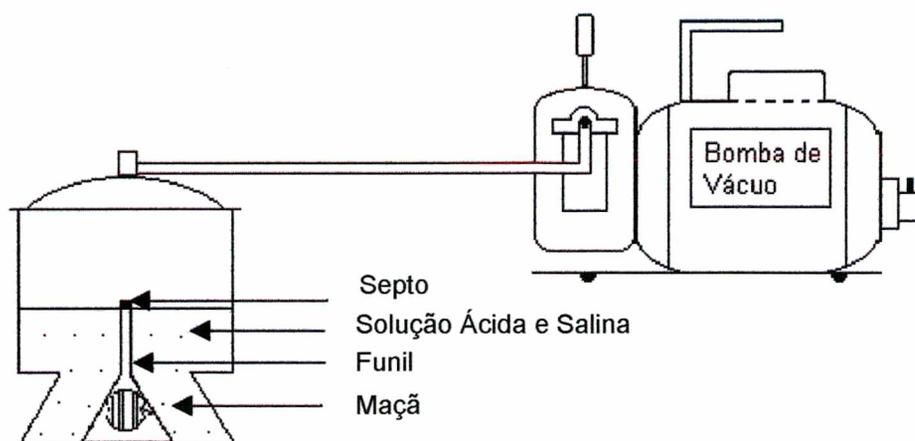


Figura 4.14 - Equipamento para extração da atmosfera interna de maçãs.



Figura 4.15 – Gases extraídos de uma maçã durante a operação do equipamento para medição da concentração interna média de gás.

Neste equipamento a solução niveladora tem a seguinte composição: solução a 5% de ácido sulfúrico P.A., gotas de metil orange e 22% de cloreto de sódio P.A. em água destilada.

A solução foi preparada a partir de água destilada. Esta água destilada foi colocada no dessecador e o vácuo foi aplicado, desgaseificando a água. O sal NaCl P.A. é então acrescentado, até concentração de 22%. A dissolução do sal na água é ajudada por aquecimento até ebulição. Este aquecimento elimina qualquer molécula de dióxido de carbono que tenha permanecido na água e, uma vez que a solução salina é resfriada, isenta de CO₂, a presença de sal dificulta que o CO₂ do ar atmosférico se transfira para a solução, podendo assim ser reaproveitada em outros experimentos.

A acidificação é feita logo a seguir, com ácido sulfúrico até pH \cong 4. Menores pHs seriam inconvenientes ao operador e ao objeto de estudo.

4.1.3 - CONCENTRAÇÃO DE GÁS EMBAIXO DA CASCA

O equipamento a ser utilizado neste experimento foi uma câmara especial de vidro conforme mostradô na Figura 4.16. A parte de cima do aro foi colocada em contato com a superfície da maçã e selada com graxa de silicone ou vaselina, no primeiro e terceiro ensaios. No segundo, quarto e quinto ensaios a parte de cima do aro foi cravada levemente na maçã. A graxa de silicone auxiliou na vedação entre a parte perfurada (interna) da maçã e a câmara do aparato de vidro. Inicialmente a maçã e o equipamento de vidro foram mergulhados dentro da mesma solução utilizada no experimento da concentração dentro da maçã. Na sequência através de uma mangueira faz-se vácuo eliminando todo o ar do aparato, inclusive o debaixo da tampa do septo. Os gases despreendidos da maçã foram assumidos ser os mesmos de debaixo da casca, uma vez que o sistema estava originalmente sem gases. Os gases extraídos foram analisados por cromatografia conforme descrito no Apêndice D.

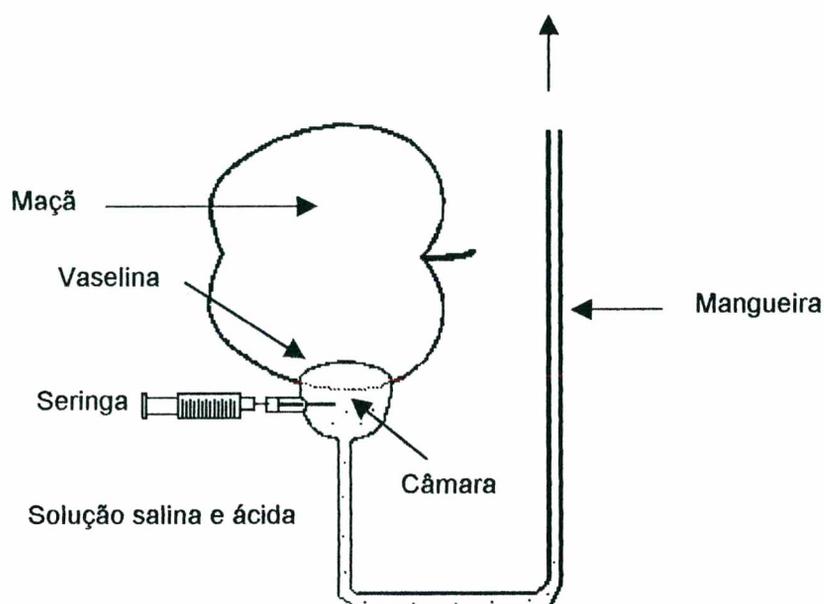


Figura 4.16 - Equipamento utilizado para medir a concentração de gases na superfície da maçã.

4.1.4 – MASSA ESPECÍFICA

Para as variedades Gala e Fuji, a massa específica é apresentada em Moser (1997). A massa específica da maçã da variedade Gala é de 806 kg/m^3 e da variedade Fuji é de 830 kg/m^3 .

A massa específica varia com a temperatura e, embora o seu valor seja apresentado na literatura, foi determinada para as maçãs analisadas na presente tese. Inicialmente as maçãs foram retiradas do ambiente, freezer e geladeira, pesadas e mergulhadas em água dentro de um béquer; o volume de água deslocado é o volume da maçã. A massa sobre o volume nos fornece o valor da massa específica já em função da temperatura.

4.1.5 – RAIO MÉDIO DA MAÇÃ

O raio médio da maçã é obtido medindo-se o diâmetro horizontal e vertical de uma certa quantidade de maçãs. A partir destes diâmetros, é determinado um diâmetro médio e correspondentemente um raio médio. Outra maneira de obter o raio médio é através da equação do volume de uma esfera, uma vez que é medido o volume também. As pequenas diferenças obtidas são principalmente devidas à forma irregular das maçãs.

4.1.6 – CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE OS EXPERIMENTOS

Os experimentos apresentados neste capítulo foram utilizados para determinar as propriedades do material requeridas na equação da conservação das espécies químicas e as temperaturas requeridas na equação da conservação da energia, assim como nas condições de contorno apresentadas no capítulo de modelagem matemática. A determinação da taxa de respiração apresentada na seção 4.1.1 forneceu as quantidades de oxigênio consumida e gás carbônico gerada. A concentração interna média dos gases dentro da maçã, descrita na seção 4.1.2, foi realizada após o vácuo ter sido aplicado ao longo de um dado intervalo de tempo. A medida da concentração dos gases embaixo da casca, descrita na seção 4.1.3, foi realizada até que se obtivesse quantidade de amostra suficiente para coleta.

Para a realização dos experimentos descritos neste capítulo, as seguintes hipóteses foram assumidas:

a) Taxa de Respiração

As maçãs atingem uma taxa de respiração que é mais estável no final do experimento.

b) Concentração Média

A concentração do gás extraído da maçã é uma média da concentração no interior da mesma.

c) Concentração embaixo da casca

Os gases extraídos neste experimento são os gases embaixo da casca, ou seja, conforme a Figura 4.17, após aplicado o vácuo, os gases que estavam no ponto 1 passam para o ponto 2 onde são coletados.

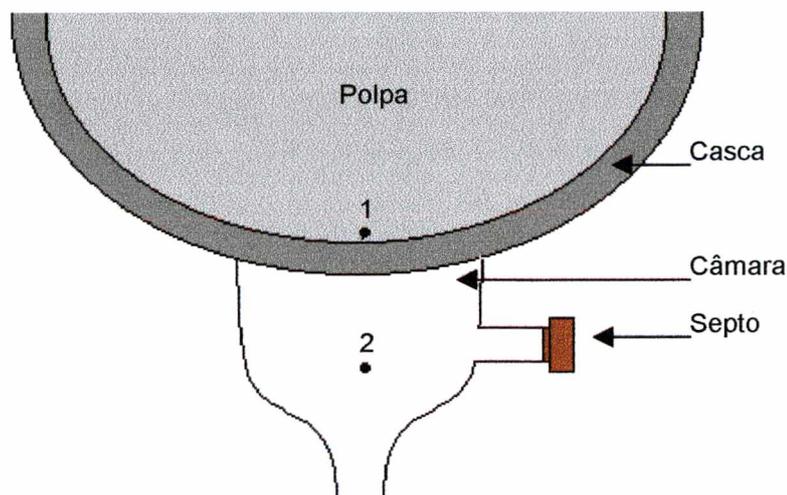


Figura 4.17- Pontos de concentração determinados no experimento da casca da maçã.

4.2 – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Os procedimentos experimentais adotados tiveram como função maior a repetibilidade dos resultados.

Todos os experimentos tiveram seu procedimento experimental cuidadosamente analisado antes que os dados experimentais fossem levantados de forma definitiva. A seguir os procedimentos experimentais são descritos.

O experimento da taxa de respiração é o mais extenso e, portanto, tem um maior número de informações, podendo ser dividido em duas partes: procedimento de retirada de amostra para análise cromatográfica e procedimento de final de ensaio.

O procedimento de retirada de amostra para análise cromatográfica foi constituído de 7 etapas e algumas observações que são exploradas na sequência.

1) Leitura das temperaturas,

São lidas as microvoltagens geradas em cada um dos termopares e este valor foi anotado na ficha de coleta de dados de temperatura apresentada no Apêndice E, para posterior análise.

2) Coleta das amostras gasosas,

As amostras gasosas foram coletas e armazenadas para serem transportadas para o local das análises cromatográficas. Inicialmente coleta-se as amostras de saída seguida das de entrada.

3) Leitura da vazão de saída da atmosfera controlada,

Esta informação é fundamental na determinação da constante da taxa de respiração.

4) Leitura da vazão de entrada da atmosfera controlada,

Utilizada no reajuste da vazão, caso ela esteja fora do requerido.

5) Leitura da vazão de entrada do ar atmosférico,

Esta informação é fundamental na determinação da constante da taxa de respiração.

Os dados de vazão dos itens 3, 4 e 5 foram anotados na ficha de coleta de dados de vazão apresentada no Apêndice E.

6) Leitura de temperatura de novo,

Função de monitoramento do sistema durante a coleta das amostras.

7) Correção da vazão de entrada quando fora da faixa estipulada.

Observações: verificar as válvulas de três vias após leitura de vazão; começar a leitura pelo N_2 para lubrificar a pipeta.

Seguindo este procedimento, tem-se a obtenção de um ponto de taxa de respiração com o tempo, além de ter o experimento ajustado para a coleta da próxima amostra.

Cada ponto da taxa de respiração é obtido por este procedimento, sendo que no final o procedimento muda um pouco em função da realização dos experimentos da concentração interna e na casca das maçãs.

O procedimento de final de ensaio aproxima-se muito do procedimento de coleta de amostra, diferenciando apenas pelo fato de se realizar o procedimento para cada um dos vidros separadamente e pela inclusão dos experimentos de determinação da concentração interna e na casca da maçã.

O número de etapas do procedimento de final de ensaio é maior, sendo elas:

- 1) Ler temperaturas,
- 2) Coletar amostras gasosas de saída e entrada das câmaras de armazenagem,
- 3) Ler vazão de saída da atmosfera controlada,
- 4) Ler vazão de entrada da atmosfera controlada,
- 5) Ler vazão de entrada do ar atmosférico,
- 6) Montar estrutura do experimento de concentração interna de gás e concentração na casca de gás,
- 7) Ajustar maçãs no experimento da concentração na casca de gás,
- 8) Fazer o experimento de determinação da concentração interna,
- 9) Voltar ao experimento concentração na casca para coletar amostras,

O intervalo de tempo entre a obtenção da amostra e sua coleta depende da realização do experimento da determinação da concentração interna. Este tempo serve para ajudar na obtenção do equilíbrio entre as concentrações dos gases embaixo da casca e na câmara de coleta de amostra.

- 10) Fazer o experimento de determinação das propriedades físicas das maçãs (raio, volume, massa, massa específica),
- 11) Repetir o procedimento para os outros vidros,
- 12) Levar amostras para análise cromatográfica.

Os itens 7 a 10 possuem procedimentos exclusivos e serão descritos a seguir; os outros itens são repetições do procedimento de coleta de amostras.

A determinação das concentrações de gás na casca é mais difícil de se realizar do que as concentrações dentro e fora da maçã. A adoção de um procedimento sistemático para determinação da concentração de gás na casca ajudou muito na obtenção de bons resultados. Este procedimento é constituído de 8 etapas que seguem:

- 1) Preparar o equipamento para medir a concentração de gás na casca,
- 2) Colocar vaselina na borda interna do aro da parte de cima do aparato de vidro,
- 3) Encaixar o lado mais plano da maçã no equipamento de vidro dentro da solução salina sem o septo,
- 4) Na solução salina, retirar todas as bolhas do aparato, inclusive as do septo,
- 5) Fazer vácuo,
- 6) Aguardar para que as concentrações embaixo da casca entrem em equilíbrio com as da câmara do aparato de vidro ($\cong 15$ min),

- 7) Introduzir a seringa no septo e fazer uma purga para retirar o ar contaminante de dentro da agulha da seringa,
- 8) Coletar a amostra.

Observações: o tempo entre a retirada da amostra e o início do experimento deve ser o mais curto possível.

A determinação das concentrações internas de gás foi muito simples experimentalmente. O tempo entre a retirada da amostra e o início do experimento foi o mais curto possível e o tempo que foi aplicado o vácuo também. O vácuo foi aplicado por aproximadamente 2 minutos.

Este procedimento segue as seguintes etapas:

- 1) Preparar o equipamento para medir a concentração interna de gás da maçã,
- 2) Acondicionar a maçã, e retirar o ar do septo,
- 3) Colocar um suporte para o vidro não boiar quando o vácuo é aplicado,
- 4) Aplicar vácuo até formar uma quantidade suficiente de amostra gasosa,
- 5) Eliminar o ar da agulha da seringa através de uma purga,
- 6) Coletar amostra gasosa.

Por fim, o procedimento para determinação das propriedades físicas das maçãs foi feito com o máximo de rapidez possível, pois a massa específica varia com a temperatura. O etapas do procedimento são:

- 1) Medir a massa das maçãs,
- 2) Determinar o volume aproximado de cada maçã, usando o princípio do deslocamento de água em um béquer,
- 3) Medir os diâmetros horizontal e vertical de cada uma das maçãs.

Este capítulo apresentou a instrumentação e procedimentos experimentais adotados neste trabalho. O capítulo é complementado pelos apêndices C, D e E, onde são detalhados os sistemas de medidas de temperatura e concentração, além de apresentar as fichas de coleta de dados que viabilizaram a organização dos dados.

CAPÍTULO 5
METODOLOGIA NUMÉRICA

CAPÍTULO 5

METODOLOGIA NUMÉRICA

Serão apresentadas, neste capítulo, as equações governantes, para o problema de transferência de calor e massa em maçãs armazenadas. As equações do problema são escritas no sistema de coordenadas esféricas já em sua forma simplificada. É realizada uma integração ao longo da direção radial para o regime transiente. A equação algébrica resultante é resolvida utilizando-se o método TDMA (Patankar, 1980 e Maliska, 1995).

5.1 – EQUAÇÕES DO PROBLEMA DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR E MASSA EM MAÇÃS ARMAZENADAS

As equações governantes apresentadas são as da conservação de energia, e conservação da espécie química para os componentes O_2 e CO_2 , juntamente com as condições de contorno necessárias para a solução destas.

A equação da conservação de energia é dada por

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_F T) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{k_F}{c} r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{q}{c} \quad (5.1)$$

As equações da conservação da espécie química para o O_2 e CO_2 podem ser expressas por, respectivamente,

$$\frac{\partial}{\partial t} (C_{O_2}) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[D_{O_2} r^2 \frac{\partial C_{O_2}}{\partial r} \right] - k C_{O_2} \quad (5.2)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (C_{CO_2}) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[D_{CO_2} r^2 \frac{\partial C_{CO_2}}{\partial r} \right] + k C_{O_2} \quad (5.3)$$

Estas equações de conservação podem ser escritas, para uma variável genérica ϕ , como

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho^\phi \phi) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\Gamma^\phi r^2 \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) + S^\phi \quad (5.4)$$

onde as variáveis ϕ , Γ^ϕ e S^ϕ possuem expressões específicas em cada uma das equações de conservação.

A equação se reduz à equação de conservação de energia fazendo-se ϕ igual a T , com o termo fonte apropriado. A variável Γ^ϕ é a razão entre a condutividade térmica e a calor específico. As equações da conservação das espécies químicas são obtidas fazendo-se ϕ igual a concentração, ρ igual a unidade, e Γ^ϕ igual à difusividade efetiva, com o termo fonte relacionado com a taxa de respiração.

O Tabela 5.1 mostra os valores de ρ^ϕ , ϕ , Γ^ϕ e S^ϕ para as diversas equações de conservação.

Tabela 5.1 - Valores de ρ^ϕ , ϕ , Γ^ϕ e S^ϕ para as diversas equações de conservação.

Equação da Conservação	ϕ	ρ^ϕ	Γ^ϕ	S^ϕ
Energia	T	ρ_F	$\frac{k_F}{c}$	$\frac{q}{c}$
Espécie Química O_2	C_{O_2}	1	D_{O_2}	$-k C_{O_2}$
Espécie Química CO_2	C_{CO_2}	1	D_{CO_2}	$+k C_{O_2}$

Estas equações são resolvidas utilizando o método de Volumes Finitos.

5.2 - FORMULAÇÃO UTILIZADA

A seguir é apresentada a discretização da equação da conservação para uma variável genérica ϕ , escrita no sistema de coordenadas esféricas, com as condições de contorno.

5.2.1 – DISCRETIZAÇÃO DAS EQUAÇÕES

A equação (5.4) é utilizada para obtenção da equação discretizada, através da realização de uma integração espacial e temporal sobre os diversos volumes elementares, obtendo-se, assim, uma equação para cada volume de controle.

As equações da conservação são integradas ao longo de um volume de controle típico mostrado na Figura 5.1.

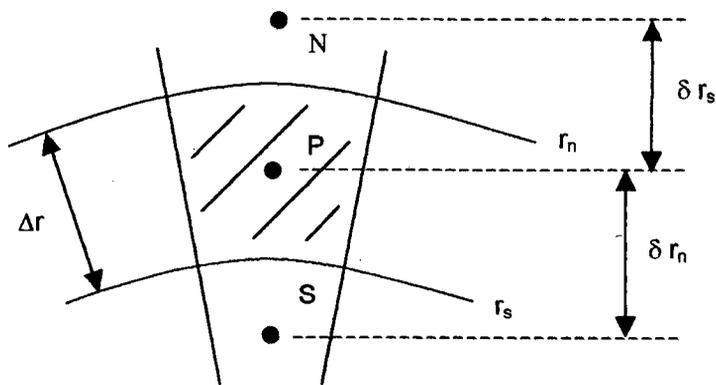


Figura 5.1 – Volume de controle genérico para integração.

$$\int_{r_s}^{r_n} \frac{\partial}{\partial t} (\rho \phi) r^2 dr = \int_{r_s}^{r_n} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\Gamma r^2 \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) r^2 dr + \int_{r_s}^{r_n} S \phi r^2 dr \quad (5.5)$$

Realizando-se a integração da equação (5.5), obtém-se

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \phi) r_p^2 \Delta r = \Gamma r_n^2 \frac{\partial \phi}{\partial r} \Big|_{r_n} - \Gamma r_s^2 \frac{\partial \phi}{\partial r} \Big|_{r_s} + S \phi r_p^2 \Delta r \quad (5.6)$$

A equação (5.6) é então integrada ao longo do tempo,

$$\int_t^{t+\Delta t} \frac{\partial}{\partial t} (\rho \phi) r_p^2 \Delta r dt = \int_t^{t+\Delta t} \Gamma r_n^2 \frac{\partial \phi}{\partial r} \Big|_{r_n} dt - \int_t^{t+\Delta t} \Gamma r_s^2 \frac{\partial \phi}{\partial r} \Big|_{r_s} dt + \int_t^{t+\Delta t} S \phi r_p^2 \Delta r dt \quad (5.7)$$

Resultando em,

$$\frac{r_p^2 \Delta r}{\Delta t} (\rho \phi_p^{t+\Delta t} - \rho \phi_p^t) = \Gamma r_n^2 \frac{\partial \phi}{\partial r} \Big|_{r_n} - \Gamma r_s^2 \frac{\partial \phi}{\partial r} \Big|_{r_s} + S^\phi r_p^2 \Delta r \quad (5.8)$$

Para a aproximação do gradiente de ϕ , são utilizadas as seguintes expressões:

$$\frac{\partial \phi}{\partial r} \Big|_{r_n} = \frac{\phi_N - \phi_P}{\delta r_n} \quad (5.9)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial r} \Big|_{r_s} = \frac{\phi_P - \phi_S}{\delta r_s} \quad (5.10)$$

Substituindo-se as aproximações de ϕ na equação (5.8), obtém-se:

$$\frac{r_p^2 \Delta r}{\Delta t} (\rho \phi_p^{t+\Delta t} - \rho \phi_p^t) = \Gamma r_n^2 \frac{\phi_N - \phi_P}{\delta r_n} - \Gamma r_s^2 \frac{\phi_P - \phi_S}{\delta r_s} + S^\phi r_p^2 \Delta r \quad (5.11)$$

ou, assumindo uma formulação implícita, tem-se,

$$\phi_p \left(\frac{\rho r_p^2 \Delta r}{\Delta t} + \frac{\Gamma r_n^2}{\delta r_n} + \frac{\Gamma r_s^2}{\delta r_s} \right) = \frac{\Gamma r_n^2}{\delta r_n} \phi_N + \frac{\Gamma r_s^2}{\delta r_s} \phi_S + S^\phi r_p^2 \Delta r + \rho \frac{r_p^2 \Delta r}{\Delta t} \phi_p^{t-\Delta t} \quad (5.12)$$

Para a equação da energia, o termo fonte (S^ϕ) é dado por " $\frac{\dot{q}}{C}$ " onde \dot{q} é dado pela equação (3.16). Para a equação das espécies químicas oxigênio e gás carbônico, o termo fonte é dado por " $-kC_{O_2}$ " e " $+kC_{O_2}$ ", respectivamente. O sinal negativo indica que o oxigênio está sendo consumido e o sinal positivo indica que o gás carbônico está sendo gerado.

A equação (5.12) pode ser escrita da seguinte forma,

$$a_i \phi_i = b_i \phi_{i+1} + c_i \phi_{i-1} + d_i \quad (5.13)$$

onde os coeficientes para as equações da energia, espécie química oxigênio e gás carbônico são apresentados nas equações (5.14 a 5.25) para os pontos internos do domínio. Os pontos da fronteira são dados de acordo com as condições de contorno.

Coeficientes da Equação da Energia

$$a_i = \frac{\rho_F r_p^2 \Delta r}{\Delta t} + \frac{k_F r_n^2}{c \delta r_n} + \frac{k_F r_s^2}{c \delta r_s} \quad (5.14)$$

$$b_i = \frac{k_F r_n^2}{c \delta r_n} \quad (5.15)$$

$$c_i = \frac{k_F r_s^2}{c \delta r_s} \quad (5.16)$$

$$d_i = \frac{\rho_F r_p^2 \Delta r}{\Delta t} \phi_P^{t-\Delta t} + \frac{\dot{q}}{c} r_p^2 \Delta r \quad (5.17)$$

Coeficientes da Equação da Espécie Química Oxigênio

$$a_i = \frac{r_p^2 \Delta r}{\Delta t} + \frac{D_{O_2} r_n^2}{\delta r_n} + \frac{D_{O_2} r_s^2}{\delta r_s} + k r_p^2 \Delta r \quad (5.18)$$

$$b_i = \frac{D_{O_2} r_n^2}{\delta r_n} \quad (5.19)$$

$$c_i = \frac{D_{O_2} r_s^2}{\delta r_s} \quad (5.20)$$

$$d_i = \frac{r_p^2 \Delta r}{\Delta t} \phi_P^{t-\Delta t} \quad (5.21)$$

Coeficientes da Equação da Espécie Química Gás Carbônico

$$a_i = \frac{r_p^2 \Delta r}{\Delta t} + \frac{D_{\text{CO}_2} r_n^2}{\delta r_n} + \frac{D_{\text{CO}_2} r_s^2}{\delta r_s} \quad (5.22)$$

$$b_i = \frac{D_{\text{CO}_2} r_n^2}{\delta r_n} \quad (5.23)$$

$$c_i = \frac{D_{\text{CO}_2} r_s^2}{\delta r_s} \quad (5.24)$$

$$d_i = \frac{r_p^2 \Delta r}{\Delta t} \phi_P^{t-\Delta t} + k C_{\text{O}_2} r_p^2 \Delta r \quad (5.25)$$

5.2.2 - CONDIÇÕES DE CONTORNO

O processo de aplicação das condições de contorno é extremamente dependente da localização das variáveis na malha computacional, sendo neste item, as condições de contorno para temperatura e concentração aplicadas ao arranjo de variáveis co-localizadas.

Para o centro da esfera foi aplicada a condição de parede impermeável, gradiente de concentração nulo, dado por,

$$\frac{\partial \phi}{\partial r} = 0 \quad (5.26)$$

Para a superfície da esfera, foi aplicada a seguinte condição:

$$-\lambda \frac{\partial \phi}{\partial r} = h(\phi_s - \phi_\infty) \quad (5.27)$$

onde λ é a condutividade térmica para a equação da energia, e a difusividade na equação da conservação da espécie química.

A equação (5.27) escrita na forma discretizada é dada por:

$$\frac{\lambda(\phi_{N-1} - \phi_N)}{\Delta r/2} = h(\phi_N - \phi_\infty) \quad (5.28)$$

ou,

$$\left(h + \frac{2\lambda}{\Delta r}\right)\phi_N = \frac{2\lambda}{\Delta r}\phi_{N-1} + h\phi_\infty \quad (5.29)$$

com os pontos N e N-1 representados na Figura 5.2.

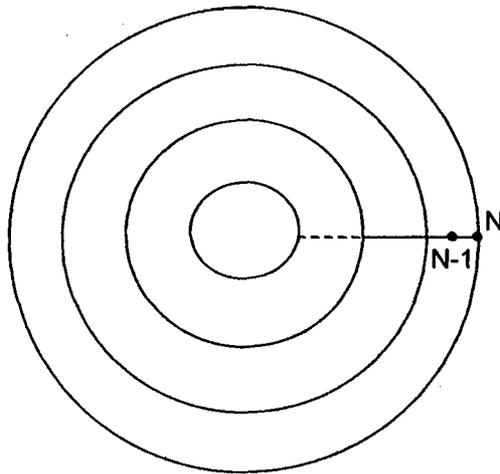


Figura 5.2 – Condição de contorno envolvendo os pontos N e N-1.

5.2.3 - DETALHES NUMÉRICOS

O sistema de equações algébricas foi resolvido pelo algoritmo de Thomas ou TDMA “TriDiagonal Matrix Algorithm” (Maliska, 1995), para cada instante de tempo. Devido ao acoplamento entre as variáveis, várias iterações são necessárias a cada intervalo de tempo e só após a convergência o tempo era avançado.

A solução numérica foi obtida para uma malha de 40 volumes de controle igualmente espaçada na direção r . A utilização de um raio interno no modelo teve o propósito de deixar um espaço reservado para os carpelos (“casas das sementes”) existentes na maçã.

CAPÍTULO 6
RESULTADOS EXPERIMENTAIS

CAPÍTULO 6

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Para a solução das equações propostas na modelagem matemática, é necessário obter os valores de algumas propriedades. Estas propriedades são obtidas por ensaios experimentais. A bancada experimental, instrumentação e procedimento experimental foram descritos no Capítulo 4. As equações a serem resolvidas foram apresentadas no Capítulo 3 e a metodologia numérica para solução das equações foi apresentada no Capítulo 5. Neste capítulo serão vistos os resultados obtidos experimentalmente, para as cultivares Royal Gala, Gala e Fuji.

6.1 – CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Foram realizados 5 ensaios experimentais e vários testes de forma a obter a metodologia que fornecesse o melhor resultado experimental, ou seja, o mais confiável. Basicamente dois sistemas de medição foram testados: o de temperatura e o de concentração. Outros testes, como o armazenamento das amostras gasosas, o posicionamento dos termopares, a medida de vazão, a utilização de um espaço isolado com isopor tanto no ambiente como no freezer, também foram feitos. Naturalmente, nos primeiros ensaios, nem todas as informações experimentais foram obtidas com sucesso, mas serviram de indicador para os ajustes necessários; por este motivo, os primeiros ensaios não são tão ricos em dados. As análises comparativas são feitas em relação a um mesmo ensaio visto que as maçãs estão em pontos de maturação diferentes para os diferentes ensaios.

As análises cromatográficas foram todas realizadas nas mesmas condições de operação: temperatura de injeção e detecção de 120 °C, temperatura da coluna de 100°C, corrente de 70 mA, fluxo de gás de arraste (N₂) de 0,6 mL/s e pressão da coluna de 2,2 kgf/cm².

A quantidade de oxigênio necessária para que as maçãs não fiquem sufocadas é determinada a partir da taxa de respiração obtida por Mannapperuma *et al.* (1991), e por Saquet (1997). Mannapperuma *et al.* (1991) obtiveram a taxa de respiração para

várias composições de atmosferas, inclusive para o armazenamento com ar atmosférico, sendo o maior valor da taxa de respiração 4,56 mL/hora de O₂ /kg de maçã, para armazenamento em ar atmosférico, e Saquet (1997) obteve um valor máximo da taxa de respiração de 1,18 mL/hora de CO₂ / kg de maçã, em atmosfera controlada.

Para o caso do sistema dinâmico de armazenamento, onde a atmosfera é continuamente substituída, o mais importante é a composição da atmosfera e em menor escala a vazão imposta. A principal preocupação neste sistema é de não deixar faltar oxigênio, e o valor mínimo necessário é calculado a partir da taxa de respiração. Os vidros de armazenamento têm capacidade para aproximadamente 10 maçãs de 150 g, perfazendo um total de 1,5 kg de maçãs / vidro. A maçã consumindo 4,56 mL/hora de O₂ / kg de maçã, precisará de uma vazão de 6,84 mL/hora de O₂ / vidro ou 0,0019 mL/s de O₂ / vidro. Esta vazão mínima foi atendida em todos os ensaios realizados. As amostras de gases armazenadas em seringas especiais de armazenamento são destrutivas. Após sua utilização a amostra fica comprometida devido à contaminação por O₂ e CO₂ do ar atmosférico.

As maçãs utilizadas nos experimentos foram das cultivares Royal Gala, Gala e Fuji; fornecidas pela empresa FISCHER FRAIBURGO AGRÍCOLA LTDA., localizada no município de Fraiburgo (SC).

Na Tabela 6.1 é apresentado um resumo dos experimentos realizados neste trabalho, com o período e condições de atmosfera, assim como os vidros associados a cada ensaio e, na Tabela 6.8 é apresentado um resumo dos resultados experimentais.

O primeiro ensaio experimental foi realizado de 27 de abril a 13 de maio de 1999. A maçã utilizada neste ensaio foi a cultivar Gala. Neste ensaio as amostras gasosas foram armazenadas em tubos de ensaio de 10 mL com vácuo. Estes tubos são os mesmos utilizados em coleta de sangue. Uma grande vantagem deste sistema de armazenagem é a facilidade na coleta da amostra. Por este tubo possuir vácuo a amostra entra no mesmo através de uma agulha de duas faces, além do tubo contar com um septo para seu fechamento hermético. A maior desvantagem do sistema de armazenamento é na hora da análise. Ao retirar uma amostra de dentro do tubo de vácuo cria-se uma pressão menor dentro do tubo e da seringa que é utilizada para retirada da amostra, favorecendo assim a transferência de oxigênio do ar ambiente (maior concentração) para a amostra (menor concentração) e a transferência do gás

carbônico da amostra (maior concentração) para o ar ambiente (menor concentração). Este sistema é adequado para amostras nas quais o ar não atue como contaminante.

Tabela 6.1 – Resumo dos cinco ensaios experimentais realizados.

Ensaio	Cultivar	Temperatura (°C)	Vidros	Período (1999)	Atmosfera
1	Gala	-	-	27/04 a 13/05	Normal e Controlada
2	Royal	24	1 e 2	16/08 a 23/08	Normal
	Gala	-	3 e 4		Controlada
3	Gala	26	5,6 e 7	27/08 a 03/09	Normal
		-	8 e 9		Controlada
4	Royal	24 / 5,3	10, 11 e 12	13/09 a 28/09	Normal
	Gala	24	13, 14, 15 e 16		Controlada
5	Fuji	24	17 e 18	18/10 a 30/10	Normal

Os vidros 3, 4, 5, 7, 8, 9, 13, 15, 16 e 18 foram descartados por problemas experimentais.

Com a análise dos resultados de concentração gasosa, a contaminação pelo ar ficou clara visto que as concentrações de oxigênio impostas na atmosfera através de um controle de vazões foi maior que a esperada, enquanto que para o gás carbônico o processo foi inverso.

As temperaturas do ambiente, da geladeira e do freezer (adaptado) oscilaram em torno de valores de 28 °C, 8 °C e 1 °C, respectivamente.

O volume da maçã foi determinado pelo método de deslocamento de água. No mesmo experimento da determinação do volume, foi determinada a massa específica, o raio médio medido com um paquímetro, e o raio médio calculado a partir do volume, considerando-se a maçã uma esfera. A massa específica foi determinada através da pesagem e deslocamento de água de cada maçã, para 20 amostras. O valor médio obtido foi de 904,5 kg/m³. Os resultados deste experimento estão disponíveis na Tabela F.1 (Apêndice F).

Considerando-se que as quantidades de amostra a serem medidas são muito pequenas, a contaminação da amostra com ar atmosférico mostrou que a forma de

armazenamento adotada neste ensaio não atende aos objetivos do experimento. A forma de armazenamento utilizada nos ensaios experimentais subsequentes é aquela descrita no Capítulo 4, onde seringas comuns são adaptadas conforme ilustrado na Figura 4.8.

O segundo ensaio experimental foi realizado de 16 a 23 de agosto de 1999, com maçãs 'Royal Gala'. Neste ensaio, conforme apresentado na Tabela 6.1, foram realizados experimentos em vidros de armazenamento com atmosfera normal, AN e com atmosfera controlada, AC. Os vidros de armazenamento 1 e 2 são descritos na seção 6.2.1 e os vidros 3 e 4 com AC foram descartados por problemas experimentais.

No terceiro ensaio experimental foram utilizados cinco vidros de armazenamento. Para efeitos comparativos, eles foram denominados vidros 5, 6, 7, 8 e 9. Nos vidros 5, 6 e 7 foi circulado ar atmosférico e nos vidros 8 e 9 foi circulada uma atmosfera controlada. Estes vidros de armazenamento foram expostos a diferentes temperaturas. Os vidros armazenados a baixa temperatura estavam expostos a uma temperatura de $5 \pm 3^{\circ}\text{C}$, e os armazenados em condições ambientes a uma temperatura de $26 \pm 3^{\circ}\text{C}$. A maior diferença deste ensaio para o segundo ensaio foi na determinação da concentração de O_2 e CO_2 embaixo da casca da maçã; neste ensaio foi feita uma mudança no experimento com o intuito de não ferir a maçã. Esta mudança resultou no descarte dos vidros 5, 7, 8 e 9.

O terceiro experimento foi realizado de 27 de agosto a 03 de setembro de 1999, perfazendo aproximadamente 160 horas de experimento. As maçãs chegaram na CEASA (Florianópolis) na manhã do dia 27 de agosto, e foram logo acondicionadas, iniciando o experimento ainda neste dia. As maçãs utilizadas neste ensaio são da cultivar Gala, com data da embalagem de 24 de agosto de 1999, classe 100 (100 maçãs em uma caixa de 18 kg).

O quarto ensaio experimental foi realizado de 13 a 28 de setembro de 1999. A maçã utilizada neste ensaio é da cultivar Royal Gala, com data da embalagem de 09 de setembro, categoria 1, classe 80 (80 maçãs em uma caixa de 18 kg) e armazenadas em atmosfera controlada até a data do ensaio. Ela foi transportada durante à noite de 11 de setembro de Fraiburgo para Florianópolis, ficando armazenada a uma temperatura de aproximadamente 5°C até o dia 13 às onze horas quando foi dado início ao ensaio.

Este ensaio se destacou dos anteriores em termos de qualidade de resultados. Após tantos testes e ensaios, os procedimentos experimentais já estavam estabelecidos e definidos, e isto contribuiu para o sucesso do quarto ensaio.

O sistema de temperatura neste ensaio contou com termopares distribuídos basicamente em quatro lugares: na atmosfera ao redor do vidro de armazenamento, na atmosfera dentro do vidro de armazenamento, na casca, e dentro da maçã.

O ensaio iniciou dia 13 de setembro, e foram retiradas amostras nos dias 15, 17, 20 e 28 de setembro. Foram utilizados neste ensaio sete vidros de armazenamento, sendo três com armazenamento em ar atmosférico e quatro com armazenamento em atmosfera controlada. Seguindo a seqüência do terceiro ensaio, os vidros de armazenamento foram denominados vidros 10, 11 e 12 para o armazenamento em ar atmosférico e 13, 14, 15 e 16 para a atmosfera controlada. Os resultados dos vidros 13, 15 e 16 foram descartados por problemas experimentais. Como o tempo para atingir o estado estacionário ainda não estava bem estabelecido, os vidros foram inaugurados em datas diferentes, justamente buscando determinar o tempo para que as maçãs atingissem o estado estacionário. O experimento da casca foi realizado conforme o procedimento do segundo ensaio o qual resultou em melhores resultados que os do terceiro ensaio. Neste procedimento a câmara coletora de gás é levemente cravada na maçã, garantindo uma melhor vedação.

O quinto ensaio experimental foi realizado de 18 a 30 de outubro de 1999. A maçã utilizada neste ensaio foi da cultivar Fuji, com data da embalagem de 04 de outubro, categoria 2, classe 80 (80 maçãs em uma caixa de 18 kg), armazenadas em atmosfera controlada até esta data, e provenientes da mesma fonte dos outros ensaios. As maçãs foram transportadas durante à noite de 14 de outubro de Fraiburgo para Florianópolis, ficando armazenadas a uma temperatura de aproximadamente 5°C até o dia 18 às doze horas quando foi dado início ao ensaio.

O sistema de temperatura neste ensaio também utilizou termopares distribuídos basicamente em quatro lugares: na atmosfera ao redor do vidro de armazenamento (este ensaio foi realizado dentro de uma geladeira e não de um freezer), na atmosfera dentro do vidro de armazenamento, na casca, e dentro da maçã. O ensaio iniciou dia 18 de outubro, e foram retiradas amostras nos dias 22, 25, 28 e 30 de outubro. Foram utilizados neste ensaio dois vidros de armazenamento em ar atmosférico. Seguindo a seqüência do quarto ensaio, os vidros de armazenamento foram denominados vidros 17 e 18. Os ensaios associados aos dois vidros foram encerrados em datas diferentes,

porque as maçãs armazenadas em ar atmosférico e temperatura ambiente não resistiriam mais de dez dias em bom estado. Os resultados do vidro 18 foram descartados por problemas experimentais.

A seguir, são apresentados os resultados experimentais obtidos com o armazenamento das cultivares Royal Gala, Gala e Fuji, em AN e AC.

6.2 – CULTIVAR ROYAL GALA

Com a cultivar Royal Gala foram realizados os ensaios experimentais dois e quatro. No ensaio dois são descritos os vidros 1 e 2 de armazenamento em AN, no ensaio quatro os vidros de armazenamento 10, 11 e 12 em AN, e o vidro 14 em AC.

No ensaio dois foram utilizados maçãs classe 110 (110 maçãs em uma caixa de 18 kg) e no ensaio quatro maçãs classe 80. Uma outra diferença importante entre os ensaios é o ponto de maturação em que as maçãs se encontravam. As maçãs do segundo ensaio foram embaladas em 09 de agosto, enquanto que as do quarto ensaio foram embaladas em 09 de setembro, na empresa FISCHER FRAIBURGO AGRÍCOLA LTDA., e conservadas até esta data em AC.

6.2.1 – RESULTADOS OBTIDOS PARA AS MAÇÃS ARMAZENADAS EM VIDROS COM AR ÚMIDO (ATMOSFERA NORMAL)

Inicialmente são apresentados os resultados do segundo ensaio para os vidros de armazenamento 1 e 2. Os vidros foram expostos à temperatura ambiente, cujo valor durante o armazenamento foi de 24 ± 3 °C.

O ensaio iniciou em 16 de agosto, e foram retiradas amostras nos seguintes dias e horários:

Dias	17	18	19	20	22	23
Horário	19:15	15:30	18:15	16:15	20:50	07:30

sendo o dia 23 de agosto o encerramento do ensaio. As amostras foram analisadas nos dias 18, 20 e 23 de agosto.

Um estudo paralelo a este foi feito com relação à confiabilidade da amostra armazenada por um período maior do que 24 horas e mostrou que amostras coletadas e analisadas no mesmo dia são mais confiáveis.

As amostras foram coletadas na entrada e na saída dos vidros de armazenamento, possibilitando com isto saber o quanto foi consumido de O_2 e o quanto foi gerado de CO_2 .

Das análises cromatográficas resultaram valores de áreas correspondentes aos picos dos cromatogramas que foram convertidos em número de moles através das curvas de calibração que foram feitas para cada um dos componentes puros separadamente e são referenciadas no Apêndice D. Na entrada do sistema foram coletadas duas amostras. O valor apresentado no texto é o valor médio das duas amostras, e a repetibilidade dos resultados foi verificada. O valor de saída é constituído de uma amostra somente.

Fisicamente, o ar atmosférico entra no sistema (onde são coletadas as amostras para cromatografia) e após ser umidificado passa pelo vidro de armazenamento. Pela hipótese assumida admitiu-se que a maçã não perde água, já que o ar ao redor da mesma está saturado. O valor médio das áreas do cromatograma na entrada são tomados como padrão e a partir destes é feita uma normalização das áreas de saída. A normalização se faz em virtude da necessidade de quantificar o número de moles da amostra, e o volume injetado tem grande influência no processo. Sem normalização a certeza do resultado fica associada à sensibilidade da pessoa que injeta a amostra, e para um volume de 0,2 mL em uma seringa com divisão de escala de 0,02 mL o erro pode ser maior que as quantias a serem determinadas. A normalização é feita considerando-se a área de $O_2 + CO_2$ na entrada e de H_2O na saída como sendo 100%, e as porcentagens em área do cromatograma de cada componente multiplicadas pela soma das áreas dos componentes que constituem a entrada.

O número de moles de O_2 , CO_2 e H_2O é obtido das curvas de calibração e o número de moles totais para a amostra injetada é obtido a partir da equação dos gases ideais.

A fração molar utilizada na determinação da taxa de respiração é obtida dividindo-se o número de moles de cada componente pelo número de moles totais da amostra e a concentração molar é o número de moles do componente dividido pelo volume injetado. O volume injetado das amostras foi sempre 0,2 mL.

A coleção de resultados obtidos das análises das amostras dos dias 17, 18, 19, 20, 22 e 23 de agosto, na entrada e saída do sistema, para o vidro 1, é apresentada nas Tabelas F.2 e F.3 (Apêndice F), respectivamente.

Com as informações de concentração, as informações de vazões, que são lidas por bolhômetros, o número de maçãs, e a temperatura ambiente, é determinada a taxa de respiração, J.

O armazenamento em ar atmosférico foi feito com a circulação de ar atmosférico saturado através de uma trompa de vácuo. O bolhometro é colocado de modo inverso ao escoamento da atmosfera controlada, onde a pressão do cilindro dos gases que compõem a atmosfera é responsável pelo escoamento.

Neste sistema de vácuo do armazenamento com ar atmosférico, o bolhometro é colocado na entrada de ar do sistema, e esta vazão é a mesma vazão da saída variando apenas a composição, em virtude da respiração das maçãs.

A vazão volumétrica de cada componente na entrada é resultado do produto da vazão total na entrada pela fração molar do componente. A vazão molar de cada componente é dada por:

$$Q_{\text{Molar Ent.}} = P Q_{\text{Vol.}} / RT \quad (6.1)$$

onde $Q_{\text{Vol.}}$ é a vazão volumétrica do componente entrando no sistema.

Na saída dos vidros a determinação das vazões se repete, lembrando que a vazão volumétrica de saída é a mesma de entrada, exceto pelas taxas de respiração. Desta forma é utilizada a vazão de entrada, e a fração molar do componente é aquela de saída.

A determinação da taxa de respiração para cada maçã é calculada subtraindo-se a vazão molar de oxigênio de entrada no sistema pela de saída, e dividindo-se o resultado pelo número de maçãs. Os resultados são incluídos na Tabela F.4, para o consumo de O_2 , e Tabela F.5, para a geração de CO_2 .

As diferenças entre os resultados apresentados nas Tabelas F2, F3, F4 e F5, devem estar relacionadas com a coleta das amostras em dias diferentes, em horários diferentes, e, principalmente, em temperaturas diferentes.

As amostras dos dias 17, 19 e 22 foram armazenadas por mais tempo e apresentam uma confiabilidade menor do que as que foram coletadas e analisadas no mesmo dia.

Outra propriedade a ser avaliada a partir dos dados experimentais é a constante da taxa de respiração, k. Para isso, é necessário o conhecimento da concentração

interna média de O_2 , assim como da taxa de respiração equivalente ao tempo que foi avaliada a concentração interna média de O_2 .

As concentrações interna de O_2 e CO_2 foram determinadas de acordo com o experimento descrito na secção 4.1.2. O número de maçãs utilizadas neste experimento foi dois. A partir das áreas dos cromatogramas determinou-se o número de moles correspondentes, utilizando-se as curvas de calibração; a concentração molar foi obtida dividindo-se o número de moles pelo volume injetado. Os resultados obtidos são listados na Tabela F.6 (Apêndice F).

O volume da maçã requerido no cálculo de k é determinado pelo método de deslocamento de água, conforme descrito na secção 4.1.4. Os resultados deste experimento são disponibilizados na Tabela F.7. O volume médio obtido a partir de 8 maçãs é de 0,202 litros.

Com estes valores determinados pode-se calcular o valor de k a partir da equação (3.47) resultando em $k = 1,46E-04 \text{ s}^{-1}$.

Para o cálculo das difusividades de O_2 e CO_2 , é necessário determinar as condutâncias da casca em relação a estes componentes. As condutâncias da casca são função da taxa de respiração, área da superfície da maçã e concentrações na casca e na atmosfera ao redor.

A área da superfície da maçã é aproximada para a área da superfície de uma esfera ($A_{\text{sup.}} = 4\pi r^2$), e o raio utilizado é o raio calculado a partir do volume da maçã.

A concentração na casca é determinada a partir do experimento descrito na secção 4.1.3. A determinação da concentração de O_2 e CO_2 na casca foi feita com três maçãs diferentes e o valor médio do número de moles foi de $1,55E-06$ moles para o oxigênio e $1,03E-07$ para o gás carbônico, que dividido pelo volume injetado de $0,2E-6 \text{ m}^3$, fornece concentrações molares de O_2 de 7,74 e de CO_2 de 0,51 moles/ m^3 .

Os valores das concentrações na atmosfera ao redor da maçã são valores médios entre a concentração de entrada e a concentração de saída no vidro de armazenamento.

Para o oxigênio, a equação (3.48) é utilizada para o cálculo da condutância na casca, resultando em um valor de h_{O_2} igual a $4,81E-05 \text{ m/s}$. De forma similar para o CO_2 , o valor de h_{CO_2} resulta em $2,88E-05 \text{ m/s}$.

Após determinados os valores da taxa de respiração, J , da constante da taxa de respiração, k , e das condutâncias da casca, calcula-se as difusividades do O_2 e CO_2 na

maçã. Para tal a equação (3.50) é resolvida para ϕ substituindo-se o lado esquerdo da equação pelos valores obtidos experimentalmente. A solução desta equação foi obtida utilizando o programa de computação algébrica denominado "Maple V Release 4". O valor de ϕ obtido foi de 0,651. Com o valor de ϕ , é determinada a difusividade através da equação (3.38); o valor obtido é D_{O_2} igual a $4,57E-07 \text{ m}^2/\text{s}$

Para determinar a D_{CO_2} , é necessário conhecer o valor de ϕ e resolver a equação (3.53). Esta equação é resolvida utilizando-se o mesmo programa que calcula ϕ , e o valor de ψ' obtido é 0,883. A partir do valor de ψ' , a equação (3.40) fornece D_{CO_2} igual a $1,19E-06 \text{ m}^2/\text{s}$.

Todos os resultados anteriores foram para o vidro 1. Paralelamente foi realizado mais um experimento para o vidro 2, com as maçãs 'Royal Gala' em condições muito semelhantes, mudando apenas a forma de coleta de amostras. As amostras gasosas deste ensaio foram coletadas e analisadas na hora da realização dos ensaios que ocorreram nos dias 18, 20 e 23 de agosto. Os resultados obtidos são todos tratados e resolvidos da mesma forma apresentada para o vidro 1.

O número de moles de cada componente, o número de moles totais, a fração molar e a concentração molar do O_2 e CO_2 na entrada e na saída do sistema, para o vidro 2, estão disponibilizados na Tabela F.8.

Uma vez determinadas as concentrações de O_2 e CO_2 na entrada e saída do sistema, pode-se determinar a taxa de respiração. A taxa de respiração, calculada da mesma forma explorada anteriormente com relação ao consumo de O_2 e geração de CO_2 , é incluída nas Tabelas F.9 e F.10, respectivamente.

Para obtenção da constante da taxa de respiração foi determinada a concentração interna de O_2 e CO_2 . O número de maçãs utilizadas neste experimento foi dois. Os resultados obtidos podem ser acessados na Tabela F.11. Com estes valores obtém-se $k=4,94E-05 \text{ s}^{-1}$.

A concentração de O_2 e CO_2 na casca foi obtida com duas maçãs diferentes e o valor médio do número de moles foi de $1,55E-06$ moles para o O_2 e $1,01E-07$ moles para o CO_2 , que dividido pelo volume injetado de $0,2E-06 \text{ m}^3$ fornece concentrações molares médias de O_2 de 7,77 e de CO_2 de 0,506 moles/ m^3 .

Para uma taxa de respiração de $7,69E-08$ moles/s em relação ao consumo de O_2 , e uma área superficial de $0,0167 \text{ m}^2$, obtém-se as condutâncias para o O_2 e CO_2 , de $3,45E-05$ e $1,06E-05 \text{ m/s}$, respectivamente.

As difusividades do oxigênio e do gás carbônico são obtidas com cálculos semelhantes aos realizados para determinar as difusividades no vidro 1 de armazenamento. A difusividade obtida para o O₂ é 3,71E-07 m²/s, e para o CO₂ é 3,31E-07 m²/s.

As características das maçãs nos dois vidros de armazenamento são as mesmas, e a Tabela 6.2 apresenta um comparativo dos resultados dos vidros 1 e 2 de armazenamento.

Tabela 6.2 – Comparativo dos resultados da cultivar Royal Gala em ar atmosférico úmido (segundo ensaio).

Cultivar	ROYAL GALA	
Raio médio das maçãs	0,0364 m	
Volume médio das maçãs	2,02E-04 m ³	
Massa específica média	839 kg / m ³	
Temperatura de armazenamento	24 ± 3 °C	
	Vidro 1	Vidro 2
Concentrações internas [moles/m ³]		
O ₂	7,53	7,68
CO ₂	0,590	0,607
Concentrações na casca [moles/m ³]		
O ₂	7,74	7,77
CO ₂	0,510	0,506
Concentrações na atmosfera ao redor da maçã (média da entrada e saída do vidro de armazenamento) [moles/m ³]		
O ₂	8,01	7,90
CO ₂	0,0518	0,070
Taxa de respiração no final do ensaio [moles de O ₂ /s por maçã]	2,22E-07	7,69E-08
Constante da taxa de respiração [s ⁻¹]	1,46E-04	4,94E-05
Condutâncias da casca [m/s]		
O ₂	4,81E-05	3,45E-05
CO ₂	2,88E-05	1,06E-05
Difusividades do O ₂ e CO ₂ na maçã [m ² /s]		
O ₂	4,57E-07	3,71E-07
CO ₂	1,19E-06	3,31E-07

A partir da Tabela 6.2 pode-se observar que as concentrações interna, na casca, e a média da concentração da corrente que entra e sai dos vidros de armazenamento, se reproduzem muito bem apesar de serem utilizadas maçãs diferentes em cada análise.

Os valores da taxa de respiração dos vidros 1 e 2, estão dentro das variações observadas em experimentos desta natureza, e são de uma ordem de grandeza maior que os valores obtidos por Mannapperuma *et al.* (1991). Os valores mais altos da taxa de respiração obtidos neste trabalho são justificados por serem utilizadas no experimento maçãs já armazenadas, com um ponto de maturação mais avançado que as maçãs utilizadas por Mannapperuma *et al.* (1991), que eram recém colhidas.

Os valores da constante da taxa de respiração, condutâncias, e difusividades são todos calculados a partir do valor da taxa de respiração que apresentou um valor da ordem de 10^{-8} . Com esta diferença todas estas propriedades ficam deslocadas 10^{-1} em relação aos valores apresentados por Mannapperuma *et al.* (1991). As difusividades do O_2 e do CO_2 obtidas aqui, bem como a condutância da casca, são da mesma ordem de grandeza daquelas obtidas por Solomos (1985).

Este resumo dos resultados obtidos no armazenamento em ar atmosférico deixa claro que a metodologia experimental foi adequada, além de apresentar boa repetibilidade. Observa-se que a razão das diferenças verificadas na Tabela 6.2 estão associadas à heterogeneidade dos frutos, às condições de armazenamento, e às condições experimentais.

No quarto ensaio experimental também foram utilizadas maçãs da cultivar Royal Gala, com data da embalagem de 09 de setembro, categoria 1, classe 80 (80 maçãs em uma caixa de 18 kg) e armazenadas em atmosfera controlada até a data do ensaio.

Este ensaio foi o que mais se destacou até então em termos de qualidade de resultados. Após tantos testes, os procedimentos experimentais já estavam estabelecidos e definidos, e isto contribuiu para o sucesso do ensaio.

O sistema de temperatura neste ensaio contou com termopares distribuídos na atmosfera ao redor do vidro de armazenamento, na atmosfera dentro do vidro de armazenamento, na casca, e dentro da maçã. Os resultados das temperaturas nas atmosferas e dentro da maçã normalmente resultaram o esperado, ou seja a temperatura da maçã é maior devido ao calor da respiração. Já os resultados das temperaturas na casca, que deveriam estar numa faixa intermediária entre a temperatura da atmosfera ao redor da maçã e a temperatura interna da maçã, não se

comportaram com esta tendência para todos os vidros. Uma explicação para isto é que o suporte do termopar na casca pode ter influenciado a leitura de temperatura, ou tenha ocorrido evaporação de água (transpiração) na superfície da maçã. Inicialmente todos os termopares foram colocados da mesma forma nas maçãs; pelos resultados tem-se uma melhor compreensão se realmente todos os termopares estavam bem posicionados. Uma vez colocado o sistema para funcionar os termopares foram mantidos em suas posições até o final do ensaio.

O ensaio iniciou dia 13 de setembro, e foram retiradas amostras nos seguintes dias 15, 17, 20 e 28 de setembro. Foram utilizados neste ensaio sete vidros de armazenamento, sendo três com armazenamento em ar atmosférico e quatro com armazenamento em atmosfera controlada. Seguindo a seqüência do terceiro ensaio, os vidros de armazenamento foram denominados vidros 10, 11 e 12 para o armazenamento em ar atmosférico e 13, 14, 15 e 16 para a atmosfera controlada. Os resultados dos vidros 13, 15 e 16 foram descartados por problemas experimentais. Como o tempo para atingir o estado estacionário ainda não estava bem estabelecido, os vidros foram inaugurados em datas diferentes, justamente buscando determinar o tempo para que as maçãs atingissem o estado estacionário. O experimento da casca foi realizado conforme o procedimento do segundo ensaio o qual apresentou melhores resultados que os do terceiro ensaio. Neste procedimento a câmara coletora de gás é levemente cravada na maçã, garantindo uma melhor vedação.

O raio, o volume e a massa específica da maçã foram determinados no final do ensaio para seis dos sete vidros de armazenamento deste ensaio e são incluídos na Tabela F.16.

Os vidros 10 e 11 foram expostos à temperatura ambiente, diferenciando um do outro pelo fato do vidro 11 estar posicionado do lado do cromatógrafo. O vidro 12 foi exposto à temperatura mais baixa. O vidro 10 será descrito inicialmente seguido dos vidros 11 e 12.

Todas as amostras foram coletadas e analisadas no mesmo dia. O início do experimento foi dia 13 e os dias das análises foram 15 e 17 de setembro, sendo dia 17 de setembro o encerramento. O tempo total de experimento foi de aproximadamente quatro dias e meio, porque quando as maçãs são expostas à temperatura ambiente por muito tempo elas estão sujeitas a apodrecer, o que é ainda mais favorecido pelo fato do ambiente estar saturado. Outro fator importante é que a maçã exposta à

temperatura ambiente por muito tempo começa a avançar rapidamente seu estágio de maturação aumentando a taxa de respiração.

Conforme apresentado no segundo ensaio, as áreas dos cromatogramas obtidas na saída do sistema de armazenamento foram normalizadas a partir das áreas dos cromatogramas de entrada, e como o sistema de armazenamento foi realizado com circulação de ar saturado, e o número de moles de água não aparece no cálculo do número de moles totais, a água foi deixada de lado nas análises da taxa de respiração.

Os resultados obtidos das análises das amostras dos dias 15 e 17 de setembro, para o vidro 10 são incluídos nas Tabelas F.17 e F.18 (Apêndice F). Tais resultados apresentam boa repetibilidade.

Com estas informações é determinada a taxa de respiração, J , para cada maçã (incluídas nas Tabelas F.19 e F.20 do Apêndice F).

Novamente, as variações nas temperaturas de análise, assim como as variações nas temperaturas no instante da coleta da amostra, além das variações das vazões de entrada de gases no sistema, causam uma dispersão nos resultados da taxa de respiração (Tabelas F.19 e F.20 do Apêndice F).

As concentrações internas de O_2 e CO_2 foram determinadas pelo experimento concentração interna média. O número de maçãs utilizadas neste experimento foi dois. Os resultados obtidos para cada maçã são disponibilizados na Tabela F.21. Com estes valores determinados e o volume da maçã, pode-se calcular o valor médio de k resultando em $7,53E-05 s^{-1}$.

As condutâncias na casca em relação ao oxigênio e gás carbônico são obtidas a partir de dados de concentração na casca. As concentrações de O_2 e CO_2 obtidas foram de 8,16 e 0,414 moles/ m^3 , respectivamente. Para uma taxa de respiração de $1,22E-07$ moles/s em relação ao consumo de O_2 , uma área superficial de $0,0203 m^2$, concentrações de O_2 e CO_2 na casca, e uma média entre a concentração de entrada e saída no vidro de armazenagem, obtém-se as condutâncias. As condutâncias para o O_2 e CO_2 calculadas são $7,58E-06 m/s$ e $1,45E-05 m/s$, respectivamente.

As difusividades do oxigênio e do gás carbônico são obtidas com cálculos semelhantes aos realizados para determinar as difusividades no vidro 1 de armazenamento. Os valores obtidos para o O_2 e o CO_2 , respectivamente, são $4,98E-06 m^2/s$, e $4,69E-05 m^2/s$.

Como nos demais vidros, o controle de temperatura do vidro 10 foi feito em quatro lugares distintos: na atmosfera ao redor do vidro de armazenamento, na

atmosfera dentro do vidro, na casca, e dentro da maçã. As temperaturas ao redor do vidro 10 são as temperaturas ambiente. Estas temperaturas são altamente correlacionadas com a temperatura de dentro do vidro de armazenamento, pois o ar que entra no vidro de armazenamento é o ar atmosférico.

As temperaturas médias obtidas foram de 24,3 °C dentro da maçã, 24,2 °C na casca da maçã e 24,2 °C na atmosfera ao redor da maçã. Dois mecanismos governam a distribuição de temperatura no interior da maçã: a energia liberada pelo processo de respiração que tende a aumentar a temperatura no fruto, e a transpiração que ocorre na superfície que tende a reduzir a temperatura em virtude do calor latente de evaporação. Nos presentes experimentos ambos os mecanismos atuam de forma muito fraca. Seja porque a energia da respiração é pequena, seja porque a saturação da atmosfera ao redor da maçã não favorece a transpiração. Isto justifica a tendência à uniformidade de temperatura observada nos experimentos.

Todas as informações necessárias na simulação da transferência de calor e massa nas maçãs armazenadas no vidro 10 estão resumidas na Tabela 6.3.

O armazenamento das maçãs no vidro 11 foi realizado no período de 15 a 20 de setembro de 1999, ainda fazendo parte do quarto ensaio. Normalmente os experimentos com as maçãs armazenadas em vidros expostos à temperatura ambiente com circulação de ar atmosférico, têm seus encerramentos antes dos experimentos refrigerados e os com atmosfera controlada. Isto porque quando armazenada na temperatura ambiente a maçã fica em um estágio de maturação muito adiantado, chegando a liberar etileno no experimento de determinação da concentração interna, conforme observado.

As amostras deste ensaio foram coletadas e analisadas nos dias 17 e 20 de setembro quando foi encerrado o experimento. A coleta da amostra era feita com a própria seringa do cromatógrafo, uma vez que o experimento estava sendo realizado ao seu lado. Os resultados obtidos são todos tratados e resolvidos da mesma forma apresentada para o vidro 10.

Os números de moles de cada componente, o número de moles totais, a fração molar e a concentração molar do O_2 e CO_2 , na entrada e na saída do sistema foram calculados para cada maçã e estão todos listados na Tabela F.22.

Uma vez determinada as concentrações de O_2 e CO_2 na entrada e saída do sistema pode-se determinar a taxa de respiração. A taxa de respiração calculada da

mesma forma que descrita anteriormente tanto com relação ao consumo de O_2 como com relação à geração de CO_2 é listada nas Tabelas F.23 e F.24, respectivamente.

Para a determinação da constante da taxa de respiração foi medida a concentração interna de O_2 que resultou em $7,91 \text{ moles/m}^3$. A concentração interna de CO_2 foi de $0,687 \text{ moles/m}^3$ para este experimento. Com estes valores obtém-se a constante da taxa de reação química, k , como sendo $6,88E-05 \text{ s}^{-1}$.

As concentrações de O_2 e CO_2 na casca foram obtidas com duas maçãs diferentes e o valor médio do número de moles foi de $1,61E-06$ moles para o oxigênio e $1,29E-07$ moles para o gás carbônico, que divididos pelo volume injetado fornecem concentrações molares médias de O_2 e CO_2 de $8,04$ e $0,645 \text{ moles/m}^3$, respectivamente. A condutância obtida para o O_2 resulta em $1,09E-05 \text{ m/s}$, e para o CO_2 em $1,25E-05 \text{ m/s}$.

As difusividades obtidas para o O_2 e para o CO_2 foram de $4,48E-07$ e $1,40E-05 \text{ m}^2/\text{s}$, respectivamente. Todas as informações necessárias na simulação da transferência de calor e massa para as maçãs armazenadas nas condições do vidro 11 estão resumidas na Tabela 6.3.

O armazenamento no vidro 12 foi feito com ar atmosférico saturado e refrigerado. Por ser um armazenamento refrigerado o tempo de experimento do vidro 12 foi maior do que os dos vidros 10 e 11.

As amostras deste ensaio foram coletadas e analisadas nos dias 15, 17, 20 e 28 de setembro, sendo dia 28 o encerramento. Os resultados obtidos são todos tratados e resolvidos da mesma forma apresentada para os vidros 10 e 11.

Na Tabela F.25 são mostrados os números de moles de cada componente, os números de moles totais, a fração molar e a concentração molar do O_2 e CO_2 na entrada e na saída do sistema, respectivamente.

As diferenças de resultados entre os vários dias de análise são decorrentes de condições experimentais não exatamente as mesmas assim como as vazões de alimentação e temperaturas. Apesar de todo cuidado ter sido tomado durante o procedimento experimental e análise dos dados, não foi possível repetir as mesmas condições de ensaio em experimentos diferentes.

Com as informações das concentrações de entrada e saída do sistema de armazenamento pode-se determinar a taxa de respiração. A taxa de respiração é calculada da mesma forma adotada para os vidros 10 e 11, e está listada na Tabela

F.26 e F.27 (Apêndice F), em relação ao consumo de O_2 e geração de CO_2 , respectivamente.

Para a determinação da constante da taxa de respiração foi determinada a concentração interna de O_2 . Foram utilizadas duas maçãs neste experimento. Os resultados obtidos estão acessíveis na Tabela F.28.

O valor de concentração interna utilizado no cálculo de k , foi o valor médio. Com estes valores determinados e o volume da maçã, pode-se calcular o valor de k resultando em $1,85E-05 s^{-1}$.

As condutâncias na casca em relação ao oxigênio e gás carbônico são obtidas a partir de dados de concentração na casca. As concentrações de O_2 e CO_2 obtidas foram de 8,69 e 0,206 moles/ m^3 , respectivamente.

Utilizando-se a taxa de respiração de $4,30E-08$ moles/s em relação ao consumo de O_2 , uma área superficial de $0,0203 m^2$, as concentrações de O_2 e CO_2 na casca e uma média entre a concentração de entrada e de saída no vidro de armazenagem, obtém-se as condutâncias. As condutâncias para o O_2 e CO_2 calculadas foram $4,65E-06 m/s$ e $1,19E-05 m/s$, respectivamente.

As difusividades do oxigênio e do gás carbônico são obtidas com cálculos semelhantes aos realizados para determinar as difusividades nos vidros 10 e 11 de armazenagem. A difusividade obtida para o O_2 foi de $1,30E-07 m^2/s$, e para o CO_2 foi de $2,36E-07 m^2/s$.

As temperaturas médias obtidas foram de $5,4^\circ C$ dentro da maçã e $5,3^\circ C$ na atmosfera ao redor da maçã.

Todas as informações necessárias na simulação da transferência de calor e massa nas maçãs armazenadas no vidro 12 podem ser resumidas na Tabela 6.3.

Neste ensaio experimental com maçãs armazenadas em 3 vidros com ar atmosférico, foram determinadas temperaturas, concentrações, taxa de respiração, constante da taxa de respiração, condutâncias na casca, difusividades, e massa específica da maçã.

As características das maçãs utilizadas neste quarto ensaio são semelhantes, e a Tabela 6.3 apresenta um comparativo dos resultados obtidos nos três vidros com ar atmosférico saturado em água.

Tabela 6.3 – Resultados obtidos no armazenamento da cultivar Royal Gala em ar atmosférico a temperatura ambiente (quarto ensaio).

Cultivar	ROYAL GALA		
Raio médio das maçãs	0,0402 m		
Volume médio das maçãs	2,72E-04 m ³		
Massa específica média	837 kg / m ³		
	Vidro 10	Vidro 11	Vidro 12
Temperatura média da atmosfera ao redor da maçã [°C]	24,2	24 ± 3	5,3
Temperatura média da casca da maçã [°C]	24,2	***	***
Temperatura média interna da maçã [°C]	24,3	***	5,4
Concentrações internas [moles/m ³]			
O ₂	8,03	7,91	8,56
CO ₂	0,423	0,687	0,234
Concentrações na casca [moles/m ³]			
O ₂	8,16	8,04	8,69
CO ₂	0,414	0,645	0,206
Concentrações na atmosfera ao redor da maçã (média da entrada e saída do vidro de armazenamento) [moles/m ³]			
O ₂	8,70	8,71	9,15
CO ₂	0,045	0,055	0,028
Taxa de respiração no final do ensaio [moles de O ₂ /s por maçã]	1,27E-07	1,48E-07	4,30E-08
Constante da taxa de respiração [s ⁻¹]	7,35E-05	6,88E-05	1,85E-05
Condutâncias da casca [m/s]			
O ₂	7,58E-06	1,09E-05	1,19E-05
CO ₂	1,45E-05	1,25E-05	4,65E-06
Difusividades do O ₂ e CO ₂ na maçã [m ² /s]			
O ₂	4,98E-06	4,48E-07	1,30E-07
CO ₂	4,69E-05	1,40E-05	2,36E-07

(***) Estes valores não foram obtidos ou não foram apresentados por problemas experimentais.

Os resultados obtidos para a cultivar Royal Gala são semelhantes para os vidros 10 e 11, por causa da maior semelhança experimental, principalmente porque os dois vidros foram submetidos às mesmas temperaturas. As diferenças observadas estão relacionadas com as datas de experimento diferentes, portanto temperaturas de coleta

de amostra e análise um pouco diferentes. Adicionalmente os experimentos foram feitos em laboratórios diferentes com diferenças nas concentrações de oxigênio e gás carbônico, o que influencia em muito o resultado. As respostas obtidas para o vidro 12 indicam uma taxa de respiração menor do que as dos vidros 10 e 11, o que é natural, visto que as maçãs na temperatura ambiente respiram mais, amadurecendo primeiro.

Um estudo cinético é feito em relação aos dados obtidos para a constante da taxa de respiração em função da temperatura. Os resultados necessários para o estudo cinético podem ser buscados da Tabela 6.3, e são as temperaturas das maçãs e as constantes das taxas de respiração. Seguindo a modelagem matemática descrita na secção 3.2, pode-se construir um gráfico de $(1/T)$ versus $(\ln k)$ e assim obter uma relação entre k e T . A Tabela 6.4 apresenta os valores necessários para a obtenção do gráfico de $(\ln k)$ versus $(1/T)$.

Tabela 6.4 – Valores de $(1/T)$ e $(\ln k)$ para os vidros de armazenamento 10, 11 e 12.

Vidros	T (K)	k (s ⁻¹)	1/T	ln k
10 e 11	297,19	7,12E-05	0,00336	-9,6
12	278,27	1,85E-05	0,00359	-10,9

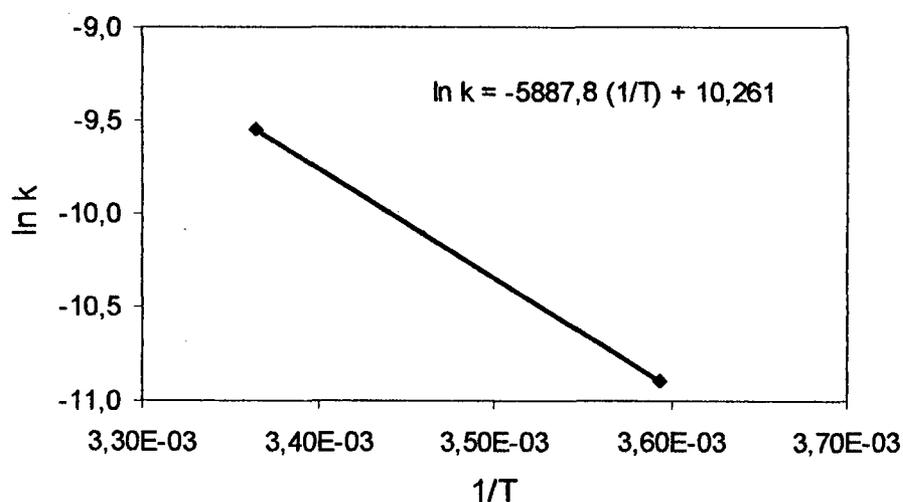


Figura 6.1 – Determinação das constantes da equação de Arrhenius.

Na Figura 6.1 é apresentada a equação linear entre $(\ln k)$ e $(1/T)$ para os vidros 10, 11 e 12. Comparando-se esta equação com a equação de Arrhenius linearizada, obtém-se:

$$k(T) = 2,86 \times 10^4 \exp\left(-\frac{5,89 \times 10^3}{T}\right) \quad (6.2)$$

onde T deve ser fornecido em Kelvin e k é obtido em s⁻¹.

6.2.2 – RESULTADOS OBTIDOS PARA AS MAÇÃS ARMAZENADAS EM ATMOSFERA CONTROLADA

O estudo em atmosfera controlada para a cultivar Royal Gala foi realizado em 4 vidros, que são denominados vidros 13, 14, 15 e 16. Os vidros 13 e 14 foram expostos à temperatura ambiente e os vidros 15 e 16 a uma temperatura mais baixa.

Os tempos de armazenamento foram iguais para os vidros 14, 15 e 16, e menor para o vidro 13. Esta diferença nos tempos de armazenamento é proposital, de forma a avaliar o tempo requerido para que as maçãs atinjam o estado estacionário. Foi observado nos ensaios anteriores que sete dias não parecia ter sido suficiente para atingir o estado estacionário. O vidro 13 foi armazenado por aproximadamente quatro dias, enquanto que os outros foram armazenados por quinze dias. Observou-se que para as maçãs atingirem o estado estacionário são necessários aproximadamente quinze dias. Por problemas experimentais os resultados obtidos dos vidros 13, 15 e 16 foram descartados.

O vidro 14, armazenado por aproximadamente quinze dias, exposto à temperatura ambiente, é descrito a seguir.

Com as informações de fração molar, e as informações de vazão que são lidas pelo bolhômetro, o número de maçãs, e a temperatura ambiente, é determinada a taxa de respiração.

A vazão volumétrica de cada componente puro é lida diretamente na entrada pelo bolhômetro. A vazão que vai para cada vidro é uma parcela da vazão de entrada, pois a repartição das vazões ocorre após o ponto de medição de vazão. Para uma entrada da atmosfera controlada existem quatro saídas, onde também são lidas as vazões. A vazão de saída de cada vidro dividida pela soma das quatro vazões de saída fornece o percentual de vazão que vai para o vidro em questão. Este percentual é utilizado na vazão de entrada do componente puro, e fornece o quanto de oxigênio, gás carbônico e nitrogênio foi para cada um dos vidros. Na saída a vazão é lida com todos

os componentes misturados mas, multiplicando-se pela fração molar do componente, obtém-se a vazão molar de saída daquele componente.

Na Tabela F.29 são apresentados os valores da taxa de respiração com relação à geração de CO₂ para o vidro 14.

Para a obtenção da constante da taxa de respiração foram determinadas as concentrações internas. A concentração interna de O₂ obtida foi de 5,00 moles/m³, e a de CO₂ foi de 1,71 moles/m³. O valor da constante da taxa de respiração, k , resultante é 1,19E-04 s⁻¹.

A concentração de oxigênio na casca foi de 5,06 moles/m³ e a de gás carbônico de 1,45 moles/m³. Para uma taxa de respiração de 1,62E-07 moles/s em relação à geração de CO₂, uma área superficial de 0,0203 m², e uma concentração média entre a entrada e a saída no vidro de armazenagem, obtém-se as condutâncias na casca. As condutâncias para o O₂ e CO₂ calculadas foram 4,01E-05 e 2,49E-04 m/s, respectivamente. A difusividade obtida para o O₂ foi de 1,08E-06 m²/s, e para o CO₂ de 2,32E-07 m²/s.

Um resumo dos resultados obtidos no armazenamento no vidro 14 é apresentado na Tabela 6.5.

Este resumo dos resultados obtidos no armazenamento em atmosfera controlada deixa claro que este armazenamento é muito mais complicado para ser reproduzido experimentalmente do que o armazenamento com ar atmosférico. Dos quatro vidros, apenas um forneceu resultados completos e satisfatórios.

6.3 – CULTIVAR GALA

As maçãs da cultivar Gala, classe 100, foram utilizadas no terceiro ensaio experimental. Elas foram embaladas em 24 de agosto de 1999. O raio, o volume e a massa específica da maçã estão disponíveis na Tabela F.12 (Apêndice F).

Os resultados apresentados na Tabela F.12 indicam a influência da temperatura na massa específica da maçã. As maçãs armazenadas em ambiente a baixa temperatura apresentaram um valor de massa específica menor do que as maçãs armazenadas na temperatura ambiente.

Tabela 6.5 – Resultados da cultivar Royal Gala em atmosfera controlada a temperatura ambiente.

Cultivar	ROYAL GALA
Raio médio das maçãs	0,0402 m
Volume médio das maçãs	2,72E-04 m ³
Massa específica média	837 kg / m ³
Temperatura média da atmosfera ao redor da maçã	24,4 °C
Temperatura média da casca da maçã	24,3 °C
Temperatura média interna da maçã	24,4 °C
Concentrações internas	
O ₂	5,00 moles / m ³
CO ₂	1,71 moles / m ³
Concentrações na casca	
O ₂	5,06 moles / m ³
CO ₂	1,45 moles / m ³
Concentrações na atmosfera ao redor da maçã (média da entrada e saída do vidro de armazenamento)	
O ₂	5,26 moles / m ³
CO ₂	1,42 moles / m ³
Taxa de respiração no final do ensaio	1,62E-07 moles/s por maçã
Constante da taxa de respiração	1,19E-04 s ⁻¹
Condutâncias da casca	
O ₂	4,01E-05 m / s
CO ₂	2,49E-04 m / s
Difusividades do O ₂ e CO ₂ na maçã	
O ₂	1,08E-06 m ² / s
CO ₂	2,32E-07 m ² / s

6.3.1 – RESULTADOS OBTIDOS PARA AS MAÇÃS ARMAZENADAS EM VIDROS COM AR ÚMIDO

As amostras gasosas deste experimento foram coletadas e analisadas tão logo o experimento foi encerrado e ocorreram nos dias 30 de agosto, 01 e 03 de setembro. Os resultados obtidos são todos tratados e resolvidos da mesma forma apresentada para os vidros anteriores.

Na Tabela F.13 (Apêndice F) são apresentados o número de moles de cada componente, o número de moles totais, a fração molar e a concentração molar de O₂ e CO₂ na entrada e na saída do sistema de armazenamento.

Uma vez determinada as concentrações de O₂ e CO₂ na entrada e saída do sistema, pode-se determinar a taxa de respiração. A taxa de respiração, calculada da mesma forma que apresentada anteriormente com relação ao consumo de O₂ e geração de CO₂, é apresentada nas Tabelas F.14 e F.15, respectivamente.

Para determinação da constante da taxa de respiração, foram medidas as concentrações interna de O₂ e CO₂. As concentrações O₂ e CO₂ foram de 8,38 e 0,611 moles/m³, respectivamente. Com estes valores determinados e o volume da maçã, pode-se calcular o valor da constante da taxa de respiração, k , que resulta em 1,94E-04 s⁻¹.

O número de moles de O₂ obtido na casca foi de 1,72E-06 moles e o de CO₂ foi de 5,30E-08 moles, que divididos pelos volumes injetados nos fornecem uma concentração de 8,61 moles/m³ de O₂ e 0,265 moles/m³ de CO₂. Para uma taxa de respiração de 3,50E-07 moles/s em relação ao consumo de O₂, e uma área superficial da maçã (esférica) de 0,0173 m², as condutâncias na casca para o O₂ e CO₂ calculadas são 7,97E-04 e 1,03E-04 m/s, respectivamente. A difusividade obtida para o O₂ é 6,43E-07 m²/s, e para o CO₂ é 4,28E-07 m²/s.

As informações anteriores estão resumidas na Tabela 6.6.

6.4 – RESULTADOS PARA A CULTIVAR FUJI

O quinto ensaio experimental foi realizado de 18 a 30 de outubro de 1999. A maçã utilizada neste ensaio foi da cultivar Fuji, com data da embalagem de 04 de outubro, categoria 2, classe 80 (80 maçãs em uma caixa de 18 kg), armazenadas em atmosfera controlada até esta data e provenientes da mesma fonte dos outros ensaios. As maçãs foram transportadas durante a noite de 14 de outubro de Fraiburgo para Florianópolis, ficando armazenadas a uma temperatura de aproximadamente 5°C até o dia 18 às doze horas quando foi dado início ao ensaio.

Tabela 6.6 – Resultados da cultivar Gala em atmosfera controlada a temperatura ambiente.

Cultivar	GALA
Raio médio das maçãs	0,0372 m
Volume médio das maçãs	2,15E-04 m ³
Massa específica média	829 kg / m ³
Temperatura de armazenamento	26 ± 3 °C
Concentrações internas	
O ₂	8,38 moles / m ³
CO ₂	0,611 moles / m ³
Concentrações na casca	
O ₂	8,61 moles / m ³
CO ₂	0,265 moles / m ³
Concentrações na atmosfera ao redor da maçã (média da entrada e saída do vidro de armazenamento)	
O ₂	8,63 moles / m ³
CO ₂	0,0693 moles / m ³
Taxa de respiração no final do ensaio	3,50E-07 moles de O ₂ /s por maçã
Constante da taxa de respiração	1,94E-04 s ⁻¹
Condutâncias da casca	
O ₂	7,97E-04 m / s
CO ₂	1,03E-04 m / s
Difusividades do O ₂ e CO ₂ na maçã	
O ₂	6,43E-07 m ² / s
CO ₂	4,28E-07 m ² / s

O ensaio iniciou dia 18 de outubro, e foram retiradas amostras nos dias 22, 25, 28 e 30 de outubro. Foram utilizados neste ensaio dois vidros de armazenamento em ar atmosférico. Seguindo a seqüência do quarto ensaio, os vidros de armazenamento foram denominados vidros 17 e 18. Os vidros foram encerrados em datas diferentes, porque as maçãs armazenadas em ar atmosférico e temperatura ambiente não resistiriam mais de dez dias em bom estado. Os resultados do vidro 18 foram descartados por problemas experimentais. O sistema de temperatura foi o mesmo dos outros ensaios.

Os procedimentos adotados foram os mesmos do quarto ensaio. O raio, o volume e a massa específica da maçã foram determinados no final do ensaio para os vidros de armazenamento (Tabela F.30).

6.4.1 – RESULTADOS OBTIDOS PARA AS MAÇÃS ARMAZENADAS EM VIDROS COM AR ÚMIDO

Todas as amostras foram coletadas e analisadas no mesmo dia. O início do experimento foi dia 18 e as análises ocorreram nos dias 22 e 25 de outubro, sendo dia 25 o encerramento. O tempo total de experimento foi de aproximadamente sete dias; quando as maçãs são expostas à temperatura ambiente por muito mais tempo elas ficam sujeitas a apodrecer, principalmente em condições de ambiente saturado como foi o caso. A maçã exposta à temperatura ambiente por muito tempo começa avançar rapidamente seu estágio de maturação aumentando a taxa de respiração, e fugindo da realidade do tratamento matemático proposto no capítulo de modelagem matemática.

Adotando o mesmo procedimento descrito anteriormente para os experimentos com atmosfera normal, as áreas dos cromatogramas obtidas na saída do sistema de armazenamento foram normalizadas a partir das áreas dos cromatogramas de entrada.

Os resultados obtidos das análises das amostras dos dias 22 e 25 de setembro, na entrada e saída do sistema de armazenamento para o vidro 17 encontram-se nas Tabelas F.31 e F.32 (Apêndice F). Uma boa repetibilidade foi observada entre os resultados obtidos no dia 22 e 25 de outubro.

Com estas informações é determinada a taxa de respiração, J . Nas Tabelas F.33 e F.34 são apresentados os valores da taxa de respiração com relação ao consumo de O_2 e geração de CO_2 , respectivamente.

Os resultados obtidos para as concentrações internas média de O_2 e CO_2 são também disponibilizados na Tabela F.35, e o valor da constante da taxa de respiração é $9,61E-05 s^{-1}$.

As condutâncias na casca em relação ao oxigênio e gás carbônico, foram obtidas a partir de dados de concentração na casca para duas maçãs. As concentrações médias de O_2 e CO_2 obtidas foram de 8,03 e 0,908 moles/ m^3 , respectivamente.

Para uma taxa de respiração de $1,69E-07$ moles/s em relação ao consumo de O_2 , uma área superficial de $0,01917 m^2$, concentrações de O_2 e CO_2 na casca, e uma média entre a concentração de entrada e saída no vidro de armazenagem, obtém-se as condutâncias na casca. As condutâncias para o O_2 e CO_2 calculadas foram $1,14E-05 m/s$ e $1,00E-05 m/s$, respectivamente.

As difusividades do oxigênio e do gás carbônico são obtidas com cálculos semelhantes aos realizados para determinar as difusividades no vidro 1 de armazenamento. A difusividade obtida para o O_2 foi de $6,56E-07 \text{ m}^2/\text{s}$, e para o CO_2 foi de $2,28E-07 \text{ m}^2/\text{s}$.

As temperaturas médias obtidas foram de $24,4 \text{ }^\circ\text{C}$ dentro da maçã, $24,0 \text{ }^\circ\text{C}$ na casca, e $23,9 \text{ }^\circ\text{C}$ na atmosfera ao redor da maçã.

Todas as informações necessárias na simulação da transferência de calor e massa nas maçãs da cultivar Fuji podem ser resumidas na Tabela 6.7.

Tabela 6.7 – Resultados da cultivar Fuji em ar atmosférico úmido a temperatura ambiente.

Cultivar	FUJI
Raio médio das maçãs	0,0391 m
Volume médio das maçãs	$2,49E-04 \text{ m}^3$
Massa específica média	881 kg / m^3
Temperatura média da atmosfera ao redor da maçã	$23,9 \text{ }^\circ\text{C}$
Temperatura média da casca da maçã	$24,0 \text{ }^\circ\text{C}$
Temperatura média interna da maçã	$24,3 \text{ }^\circ\text{C}$
Concentrações internas	
O_2	$7,04 \text{ moles / m}^3$
CO_2	$1,24 \text{ moles / m}^3$
Concentrações na casca	
O_2	$8,03 \text{ moles / m}^3$
CO_2	$0,908 \text{ Moles / m}^3$
Concentrações na atmosfera ao redor da maçã (média da entrada e saída do vidro de armazenamento)	
O_2	$8,81 \text{ moles / m}^3$
CO_2	$0,0299 \text{ moles / m}^3$
Taxa de respiração no final do ensaio	$1,69E-07 \text{ moles de } O_2/\text{s por maçã}$
Constante da taxa de respiração	$9,61E-05 \text{ s}^{-1}$
Condutâncias da casca	
O_2	$1,14E-05 \text{ m / s}$
CO_2	$1,00E-05 \text{ m / s}$
Difusividades do O_2 e CO_2 na maçã	
O_2	$6,56E-07 \text{ m}^2 / \text{s}$
CO_2	$2,28E-07 \text{ m}^2 / \text{s}$

6.5 – CONSIDERAÇÕES GERAIS

Os resultados experimentais foram obtidos de cinco ensaios, realizados com 18 vidros de armazenagem. A armazenagem foi realizada de duas formas, em Atmosfera Normal e em Atmosfera Controlada. As cultivares estudadas nestes ensaios foram a Royal Gala, Gala e Fuji.

Para cada ensaio foram determinadas cinco propriedades das maçãs requeridas no modelo matemático. As cinco propriedades determinadas para cada vidro de armazenamento, assim como as datas, o tipo de maçã e as condições de armazenamento são listados na Tabela 6.8. Alguns resultados encontrados na literatura também são apresentados. Os resultados obtidos para os vidros de armazenagem 3, 4, 5, 7, 8, 9, 13, 15, 16 e 18 foram descartados por problemas experimentais.

Na Tabela 6.8, os valores de temperatura são dados em [°C], das concentrações em [mol/m³], de k em [s⁻¹], das condutâncias em [m/s], e das difusividades em [m²/s].

Tabela 6.8 – Quadro resumo dos resultados experimentais.

Vidro	Cultivar	Data	Atmosfera	T (°C)	Conc. de O _{2,∞} (mol/m ³)	Conc. de CO _{2,∞} (mol/m ³)	k (x10 ⁻⁵) (s ⁻¹)	h _{O2} (x10 ⁻⁶) (m/s)	h _{CO2} (x10 ⁻⁶) (m/s)	D _{O2} (x10 ⁻⁸) (m ² /s)	D _{CO2} (x10 ⁻⁸) (m ² /s)
1	Royal Gala	16/08 a	Normal	24	8,01	0,052	0,146	0,481	0,288	0,457	0,0119
2		23/08			7,90	0,070	4,94	0,345	0,106	0,371	0,331
6	Gala	27/08 a 03/09	Normal	26	8,63	0,0693	0,194	0,08	0,01	0,643	0,428
10	Royal Gala	13/09	Normal	24	8,70	0,045	7,35	7,58	0,145	0,0498	0,0047
11		a			8,71	0,055	6,88	0,109	0,125	0,448	0,0014
12		28/09			5,3	9,15	0,028	1,85	0,119	4,65	0,130
14		13/09 a 28/09	Controlada	24	5,26	1,42	0,119	0,401	0,025	0,011	0,232
17	Fuji	18/10 a 30/10	Normal	24	8,81	0,0299	9,61	0,114	0,100	0,656	0,228
Mannaper- uma	Golden Delicious	-	-	20	Diversos	Diversos	0,77	0,29	0,22	0,267	0,22
Solomos	Gala	-	-	-	-	-	-	-	1,59	-	15,1
Solomos	Stayman	-	-	-	-	-	-	-	0,40	-	8,26
Solomos	York Imperial	-	-	-	-	-	-	-	0,95	-	14,4

CAPÍTULO 7

RESULTADOS NUMÉRICOS

CAPÍTULO 7

RESULTADOS NUMÉRICOS

7.1 – CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Os resultados numéricos foram obtidos a partir dos parâmetros determinados experimentalmente. Foram realizados cinco tipos de ensaios experimentais, que geraram parâmetros os quais servem de dados de entrada para o modelo matemático.

A solução numérica é obtida para uma malha de 40 volumes de controle igualmente espaçada na direção r . Adotou-se a existência de um raio interno, cujo propósito é de deixar um espaço reservado para os carpelos (“casas das sementes”) existentes na maçã.

O programa numérico foi validado a partir de comparações com resultados experimentais. A concentração interna média foi o parâmetro escolhido para realizar tais comparações. A determinação experimental deste parâmetro foi realizada conforme descrito no Capítulo 4, enquanto que a numérica foi calculada pela seguinte equação.

$$\bar{C}_i = \frac{3}{4\pi R^3} \int_0^R C_i(r) 4\pi r^2 dr \quad (7.1)$$

onde R é o raio da maçã, e $C_i(r)$ é a concentração do componente i em uma dada posição r .

A equação (7.1) foi resolvida numericamente para os pontos internos dos volumes de controle.

7.2 – SIMULAÇÕES NUMÉRICAS

As simulações numéricas tiveram o propósito de estudar o processo de respiração e o comportamento da distribuição de gases dentro da maçã ao alterar-se

as condições de armazenamento. Para tais simulações foram utilizados os resultados experimentais dos vidros 1, 2, 6, 10, 11, 12, 14 e 17. Os experimentos associados aos demais vidros foram descartados por apresentarem problemas experimentais conforme identificado e explorado no Capítulo 6.

As diferenças observadas entre os experimentos se devem, principalmente, ao tipo de maçã utilizada e ao tempo em que as maçãs ficaram armazenadas. Na Tabela 7.1 são resgatadas as informações dos resultados experimentais para cada vidro de armazenamento.

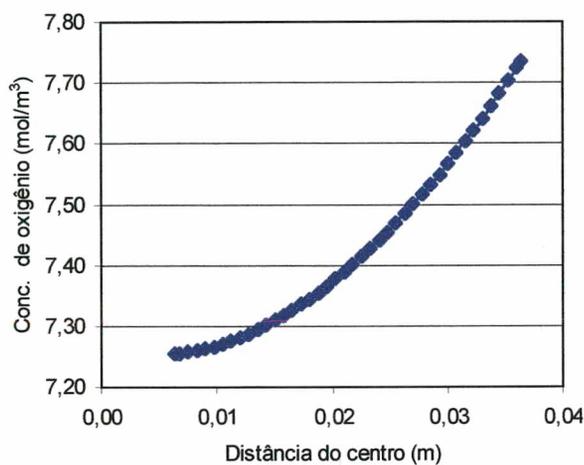
Tabela 7.1 – Variedade de maçã e tempo de estocagem anterior aos ensaios para cada vidro de armazenamento.

Vidro	Cultivar	Tempo aproximado de estocagem (meses)
1 e 2	Royal Gala	6
6	Gala	6
10, 11, 12 e 14	Royal Gala	7
17	Fuji	7

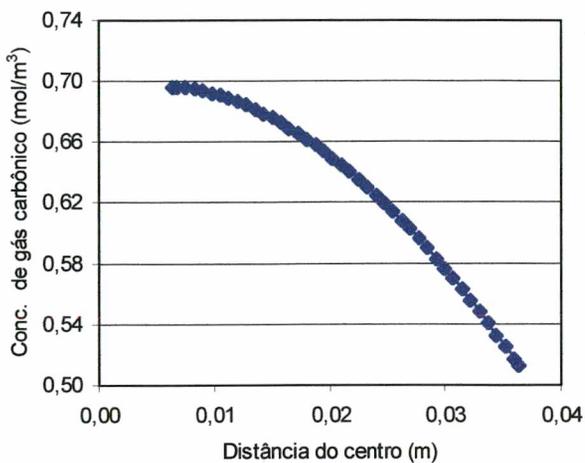
7.2.1 – REGIME PERMANENTE

Os resultados do perfil de concentração de O_2 e CO_2 , para o problema isotérmico em regime permanente, são apresentados nas Figuras 7.1 a 7.8 para os vidros indicados na Tabela 7.1. Os perfis de O_2 são apresentados na parte (a) destas figuras e os perfis de CO_2 na parte (b), respectivamente. De uma maneira geral pode-se observar que a concentração de O_2 aumenta da periferia para o centro da maçã, em virtude do consumo deste pelo processo de respiração. O perfil de CO_2 tem comportamento contrário ao do O_2 , conforme esperado.

Os perfis de concentração mostrados nas Figuras 7.1 a 7.9 são fortemente influenciados pelas concentrações de O_2 e CO_2 em torno da maçã, bem como pela taxa de respiração das mesmas.

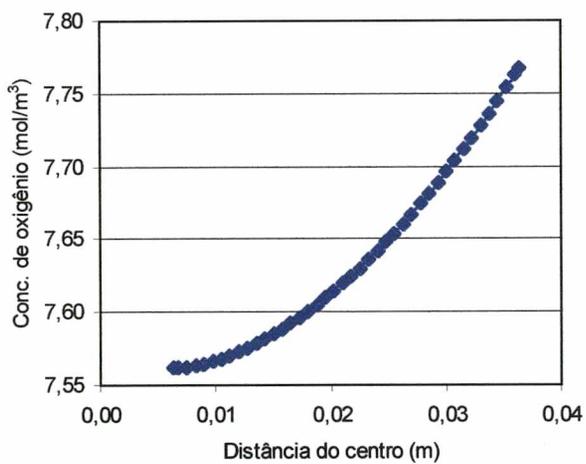


(a)

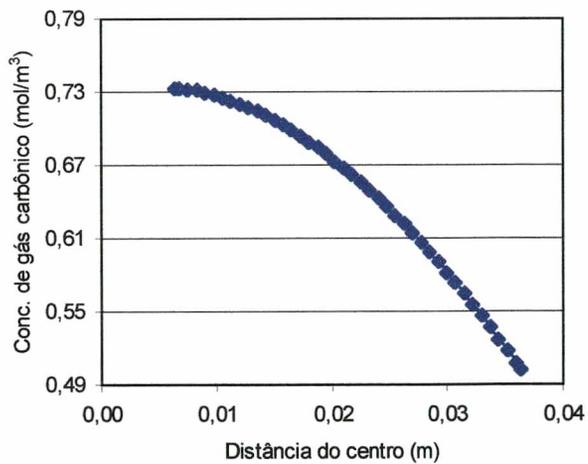


(b)

Figura 7.1 – Perfil de concentração de O_2 e CO_2 em função do raio para o vidro 1, cultivar Royal Gala, AN e temperatura de 24 °C.

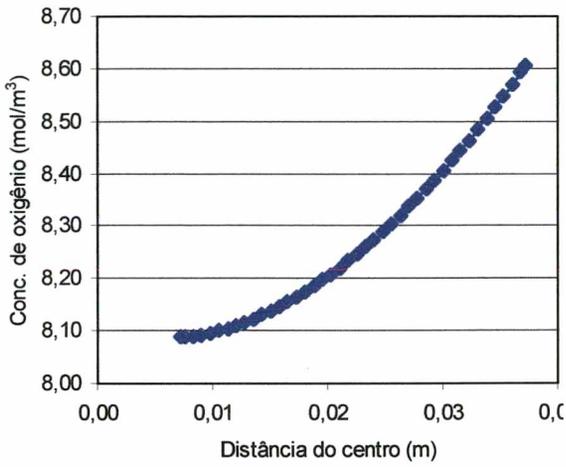


(a)

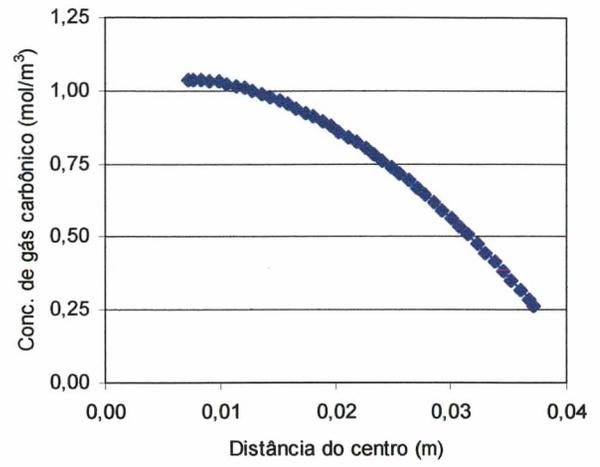


(b)

Figura 7.2 – Perfil de concentração de O_2 e CO_2 em função do raio para o vidro 2, cultivar Royal Gala, AN e temperatura de 24 °C.

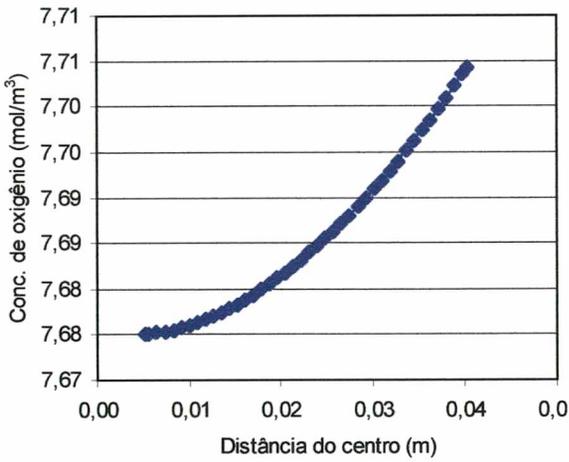


(a)

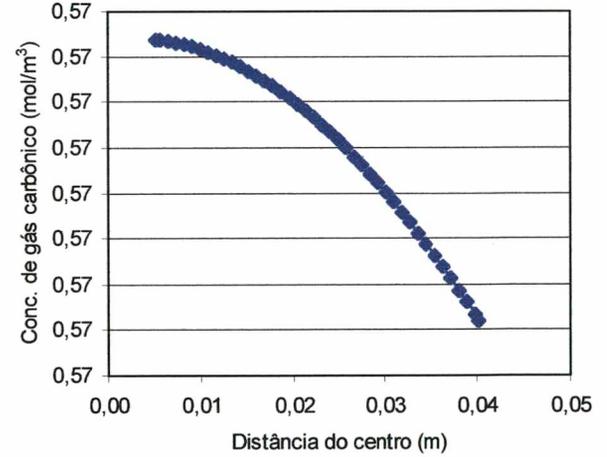


(b)

Figura 7.3 – Perfil de concentração de O_2 e CO_2 em função do raio para o vidro 6, cultivar Gala, AN e temperatura de 26 °C.



(a)



(b)

Figura 7.4 – Perfil de concentração de O_2 e CO_2 em função do raio para o vidro 10, cultivar Royal Gala, AN e temperatura de 24 °C.

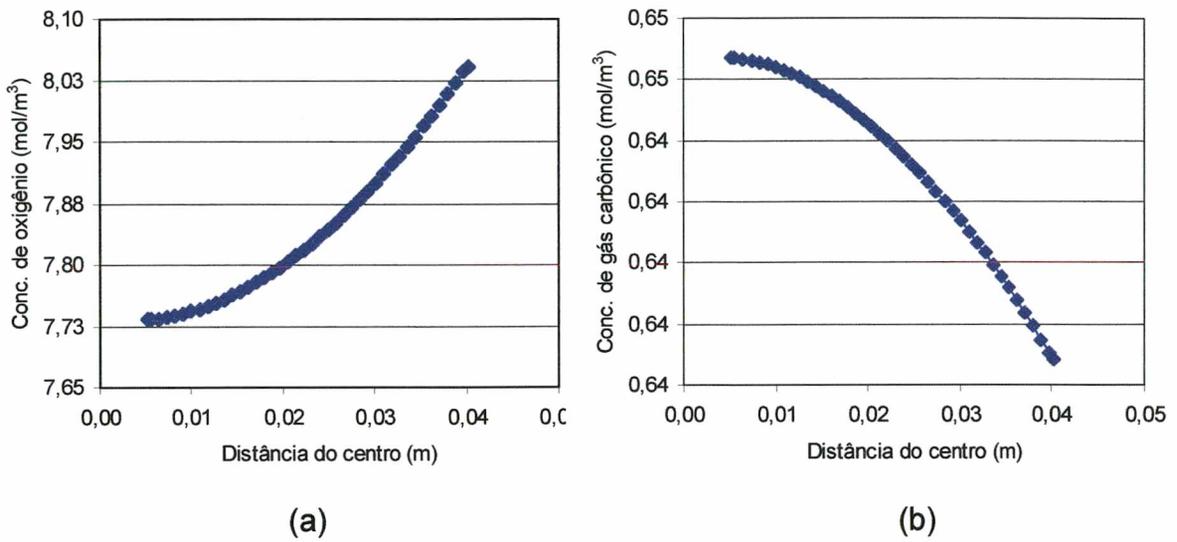


Figura 7.5 – Perfil de concentração de O_2 e CO_2 em função do raio para o vidro 11, cultivar Royal Gala, AN e temperatura de 24 °C.

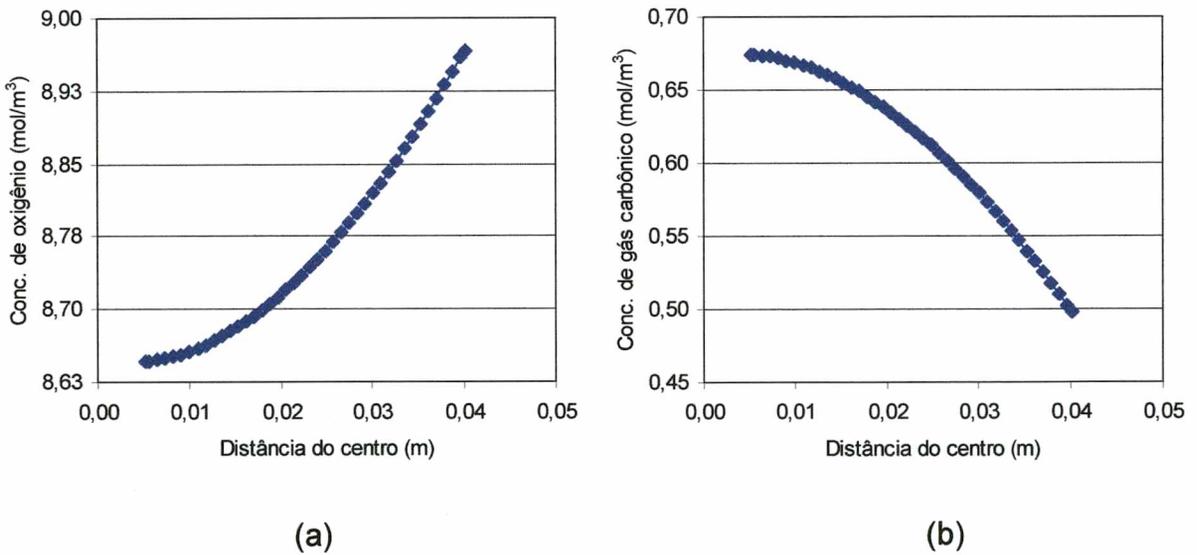


Figura 7.6 – Perfil de concentração de O_2 e CO_2 em função do raio para o vidro 12, cultivar Royal Gala, AN e temperatura de 5,3 °C.

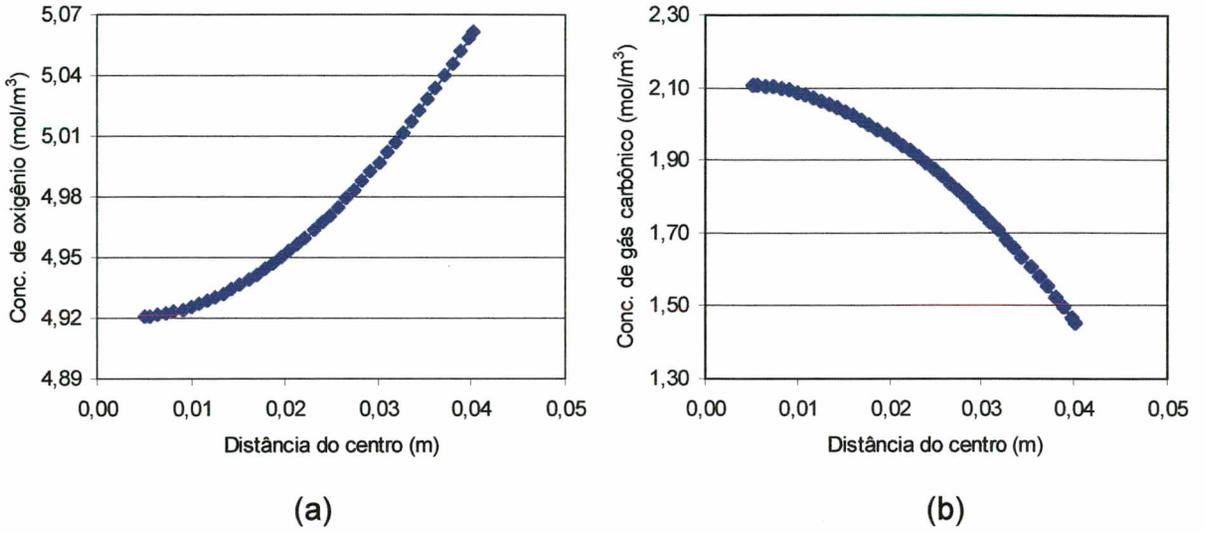


Figura 7.7 – Perfil de concentração de O_2 e CO_2 em função do raio para o vidro 14, cultivar Royal Gala, AC e temperatura de 24 °C.

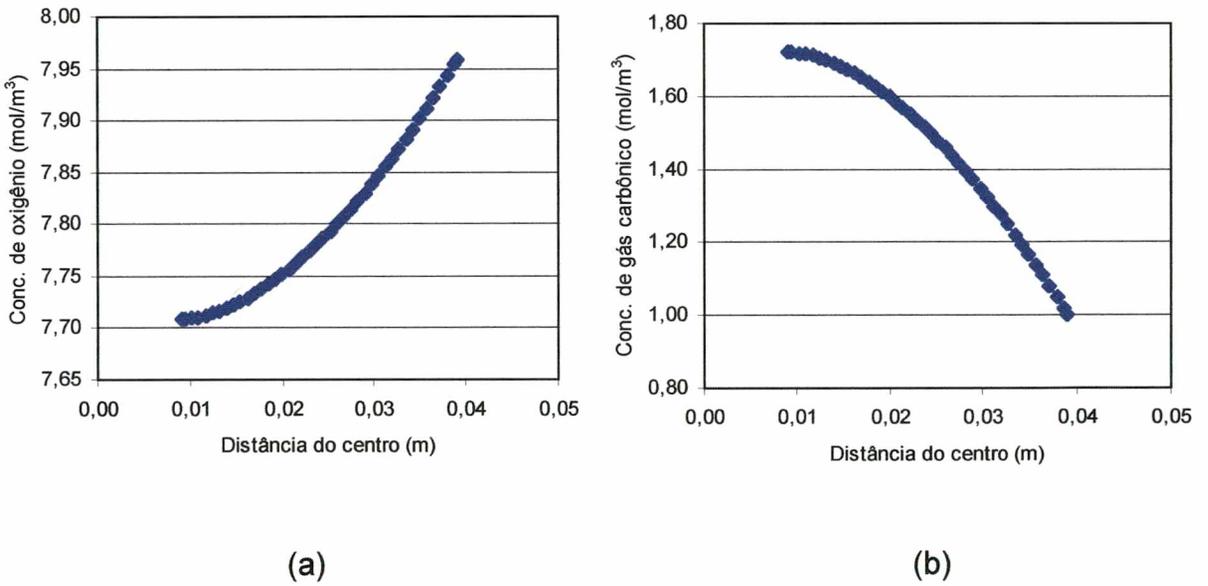


Figura 7.8 – Perfil de concentração de O_2 e CO_2 em função do raio para o vidro 17, cultivar Fuji, AN e temperatura de 24 °C.

A diferença entre a concentração média dos componentes O_2 e CO_2 medidas experimentalmente e aquelas obtidas numericamente para cada vidro é apresentada na Tabela 7.2.

Pode-se observar através da análise da Tabela 7.2 a boa concordância entre os resultados numéricos e os experimentais. Esta concordância entre o modelo matemático com os experimentos valida o código computacional, permitindo que várias outras situações sejam simuladas.

As simulações são realizadas variando-se a concentração dos componentes que compõem a atmosfera de armazenamento, e estudando-se a influência desta sobre a taxa de respiração da maçã. Esta otimização da composição da atmosfera ao redor do fruto é de grande interesse econômico. Níveis demasiadamente baixos de O_2 levam as frutas a respirarem anaerobicamente, ocasionando a formação de acetaldeído e etanol, modificando o sabor e escurecendo a polpa (Awad, 1993 e Kluge et al., 1997). O componente CO_2 inibe a respiração em menor grau que a baixa concentração de O_2 ; inibe também a produção e a ação do etileno, o hormônio da maturação (Awad, 1993). No presente trabalho onde o sistema de armazenamento é dinâmico, ou seja, sem acúmulo de gases, não se tem a presença de etileno e o efeito do CO_2 foi desprezado.

Para as simulações foram escolhidas as condições de operação dos vidros de armazenamento 6, 11 e 17 representando assim as cultivares Gala, Royal Gala e Fuji, armazenadas por 6 e 7 meses.

As propriedades da cultivar Gala, armazenadas no vidro 6, utilizadas no programa numérico são apresentadas na Tabela 7.3.

Os resultados desta simulação são válidos para temperatura de aproximadamente 26 °C. Para outras temperaturas deve-se aplicar uma correção na taxa de respiração e nas difusividades das espécies químicas O_2 e CO_2 .

Na Figura 7.9 são apresentados os perfis de concentração de O_2 no interior da maçã, para várias concentrações de O_2 na atmosfera de armazenamento. Pode-se observar que quanto maior a concentração externa de O_2 maior é o nível de O_2 na maçã, propiciando um aumento na respiração e, conseqüentemente, um amadurecimento mais rápido.

Os resultados para o componente CO_2 , são apresentados na Figura 7.10 onde pode-se observar que a distribuição de concentração de CO_2 é inversa à do O_2 .

Tabela 7.2 – Desvio do resultado numérico em relação ao experimental da concentração interna média de gases.

Vidro- Componente	Variedade	Conc. int. exp. (mol/m ³)	Conc. int. num. (mol/m ³)	Desvio %
1-O ₂	Royal Gala	7,53	7,49	0,5
1-CO ₂		0,590	0,588	0,3
2-O ₂	Royal Gala	7,68	7,64	0,5
2-CO ₂		0,607	0,597	1,6
6-O ₂	Gala	8,38	8,32	0,7
6-CO ₂		0,611	0,597	2,3
10-O ₂	Royal Gala	8,03	7,67	4,5
10-CO ₂		0,423	0,566	33,8
11-O ₂	Royal Gala	7,91	7,89	0,3
11-CO ₂		0,687	0,639	6,9
12-O ₂	Royal Gala	8,56	8,81	2,9
12-CO ₂		0,234	0,570	143,6
14-O ₂	Royal Gala	5,00	4,99	0,2
14-CO ₂		1,71	1,72	0,6
17-O ₂	Fuji	7,04	7,75	10,0
17-CO ₂		1,24	1,30	4,8

Tabela 7.3 – Propriedades da cultivar Gala, armazenada em A.C. a temperatura de 26°C (vidro 6), utilizadas no programa numérico.

Cultivar	GALA
Raio externo da maçã	0,0372 m
Raio interno da maçã	0,0072 m
Número de volumes de controle	40
Concentrações na atmosfera ao redor da maçã (média da entrada e saída do vidro de armazenamento)	
O ₂	8,63 moles / m ³
CO ₂	0,0693 moles / m ³
Constante da taxa de respiração	1,94E-04 s ⁻¹
Condutâncias da casca para:	
O ₂	7,97E-04 m / s
CO ₂	1,03E-04 m / s
Difusividades do O ₂ e CO ₂ na maçã	
O ₂	6,43E-07 m ² / s
CO ₂	4,28E-07 m ² / s

Quanto mais próximo do centro da maçã maior é a concentração de CO₂ e menor é a de O₂ e quanto mais próximo da casca, maior a concentração de O₂ e menor é a de CO₂, como esperado.

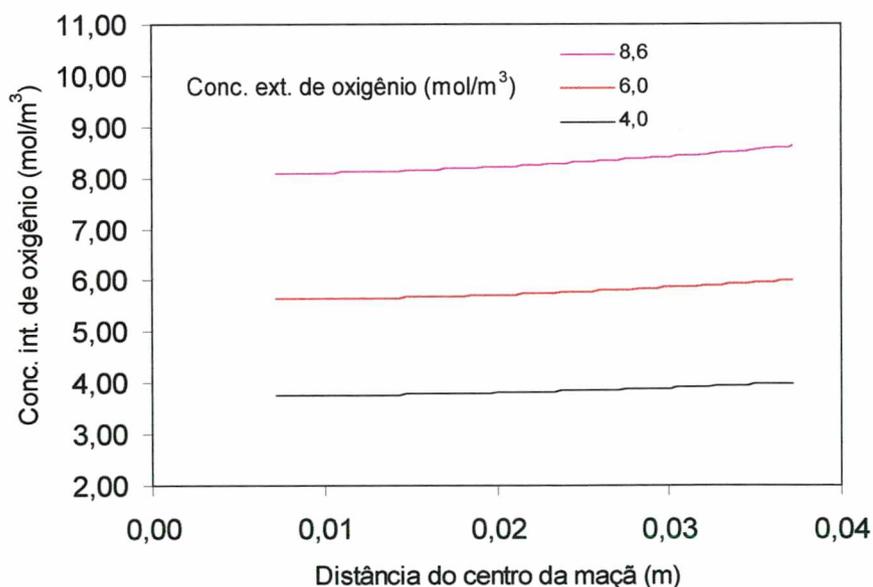


Figura 7.9 – Perfis de concentrações internas de oxigênio para várias concentrações externas de O₂ no armazenamento em A.C. a 26°C (vidro 6); cultivar Gala.

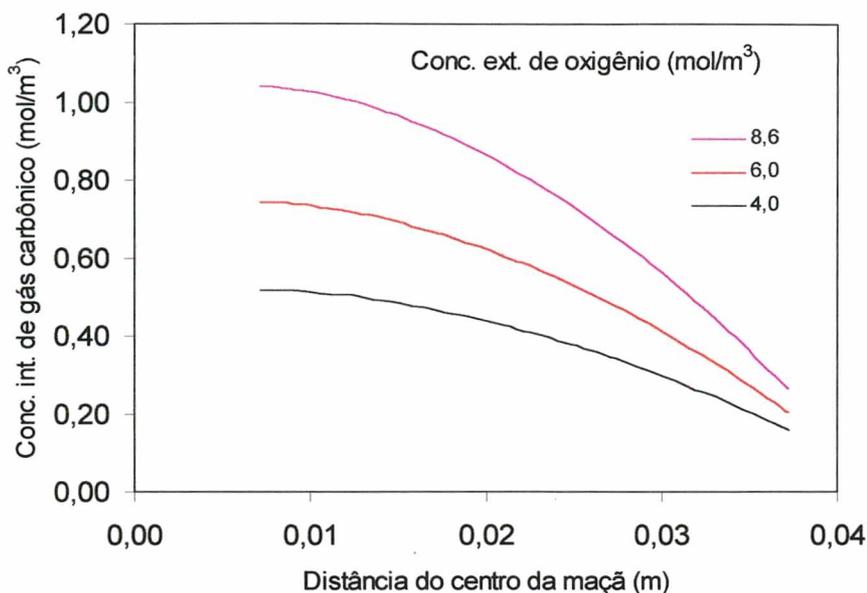


Figura 7.10 – Perfis de concentrações internas de gás carbônico para várias concentrações externas de CO₂ no armazenamento em A.C. a 24°C (vidro 6); cultivar Gala.

A importância destes resultados está justamente em não deixar ultrapassar os limites de concentração muito baixa de O₂ e concentrações muito altas de CO₂ no interior da maçã para que esta não perca suas qualidades organolépticas, tornando-a inadequada para o consumo.

A concentração média de O₂ dentro da maçã está diretamente relacionada com a concentração do ambiente ao redor e é apresentada na Figura 7.11.

A taxa de respiração, por sua vez está relacionada com as concentrações ao redor da maçã. A Figura 7.12 apresenta a variação da taxa de respiração em função das concentrações externas de O₂.

Pode-se observar que quanto maior é o nível de oxigênio ao redor da maçã, maior será a quantidade de O₂ disponível para as células respirarem, aumentando assim a taxa de respiração. Para uma taxa de respiração maior, a quantidade de energia na forma de ATP disponível aumenta, possibilitando que outras reações aconteçam, amadurecendo o fruto mais rapidamente. A Figura 7.12 apresenta ainda um ponto experimental. Os resultados numéricos apresentam uma ótima concordância com o dado experimental.

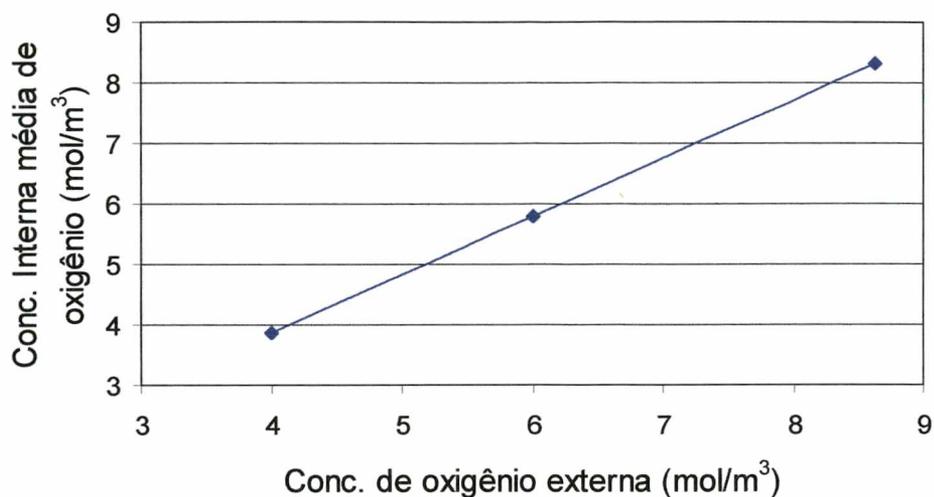


Figura 7.11 – Concentração externa versus concentração interna média de oxigênio; cultivar Gala, armazenamento em A.C. a 26 °C.

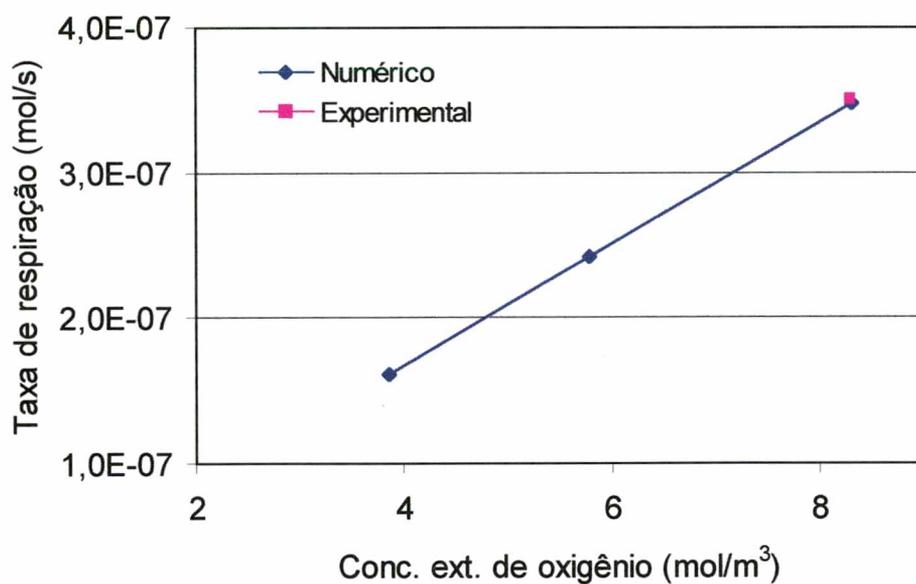


Figura 7.12 – Taxa de respiração em função da concentração externa de O₂; cultivar Gala, armazenamento em A.C.

A seguir serão explorados alguns resultados para a cultivar Royal Gala, cujas propriedades são apresentadas na Tabela 7.4.

Tabela 7.4 – Propriedades da cultivar Royal Gala, armazenada em ar atmosférico a 24°C (vidro 11), utilizadas no programa numérico.

Cultivar	ROYAL GALA
Raio externo da maçã	0,0402 m
Raio interno da maçã	0,0052 m
Massa específica média	837 kg / m ³
Temperatura média da atmosfera ao redor da maçã	24 °C
Número de volumes de controle	40
Concentrações na atmosfera ao redor da maçã (média da entrada e saída do vidro de armazenamento)	
O ₂	8,71 moles / m ³
CO ₂	0,055 moles / m ³
Taxa de respiração no final do ensaio	1,48E-07 moles/ s por maçã
Constante da taxa de respiração	6,88E-05 s ⁻¹
Condutâncias da casca para:	
O ₂	1,09E-05 m / s
CO ₂	1,25E-05 m / s
Difusividades do O ₂ e CO ₂ na maçã	
O ₂	4,48E-07 m ² / s
CO ₂	1,40E-05 m ² / s

As Figuras 7.13 e 7.14 apresentam perfis de concentração de O₂ e CO₂ no interior da maçã, para várias concentrações de O₂ na atmosfera de armazenamento. A análise desta figura é semelhante à análise das Figuras 7.9 e 7.10, apenas diferenciando os níveis de concentrações. É interessante observar como os níveis de concentração de O₂ e CO₂ no interior da maçã, mesmo para as mesmas concentrações externas, são afetados pelo tipo de cultivar.

O comportamento da taxa de respiração está ilustrado na Figura 7.15. Um ponto experimental também é apresentado nesta figura. Novamente, os resultados numéricos estão em boa concordância com o dado experimental.

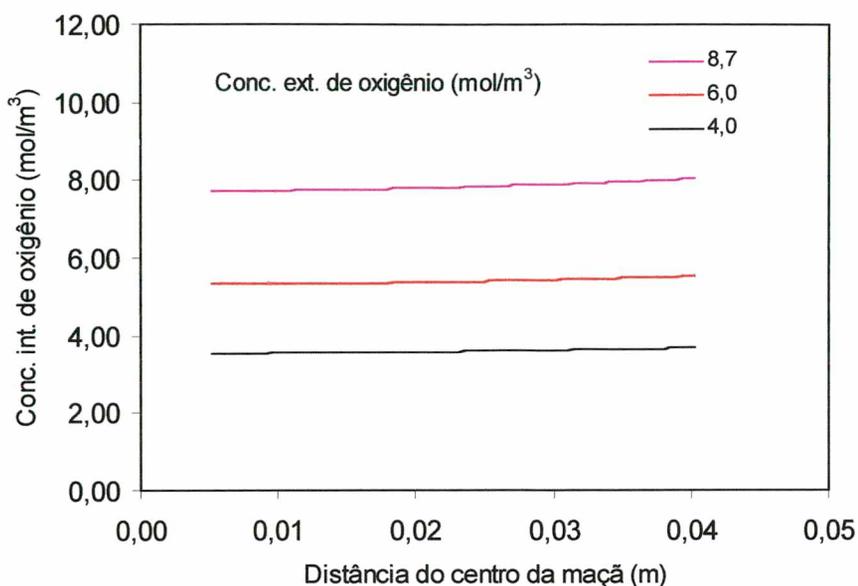


Figura 7.13 – Perfis de concentrações internas de oxigênio para várias concentrações externas de O_2 no armazenamento em ar atmosférico a $24^\circ C$ (vidro 11); cultivar Royal Gala.

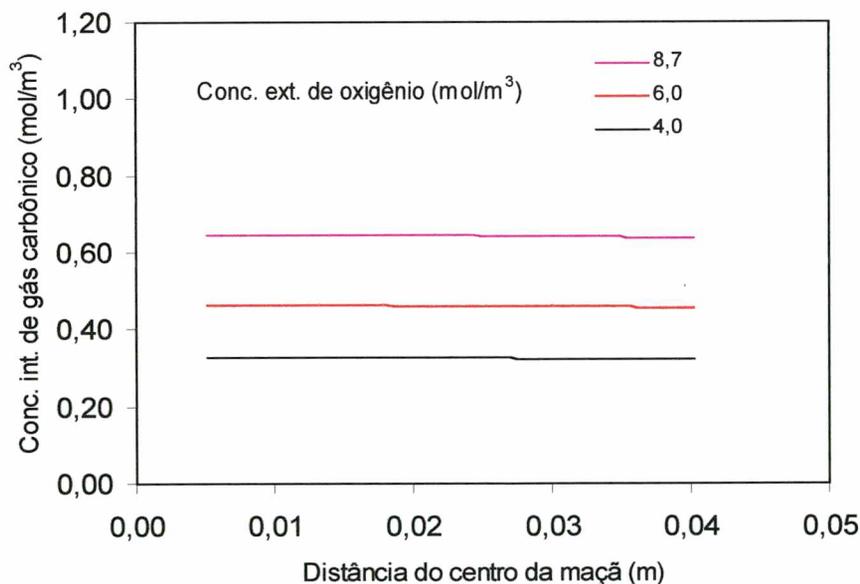


Figura 7.14 – Perfis de concentrações internas de gás carbônico para várias concentrações externas de CO_2 no armazenamento em ar atmosférico a $24^\circ C$ (vidro 11); cultivar Royal Gala.

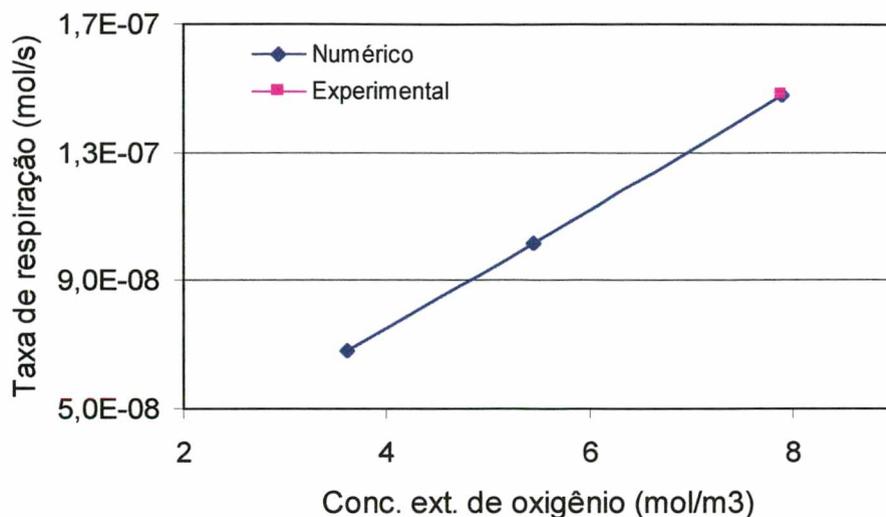


Figura 7.15 – Taxa de respiração em função da concentração externa de O₂; cultivar Royal Gala, armazenamento em ar atmosférico a 24°C.

Para a simulação do armazenamento de maçãs da cultivar Fuji (vidro 17), foram utilizadas as propriedades apresentadas na Tabela 7.5.

Tabela 7.5 – Propriedades da cultivar Fuji, armazenada em ar atmosférico a 24°C (vidro 17), utilizadas no programa numérico.

Cultivar	FUJI
Raio externo da maçã	0,0391 m
Raio interno da maçã	0,0091 m
Massa específica média	881 kg / m ³
Temperatura média da atmosfera ao redor da maçã	24 °C
Número de volumes de controle	40
Concentrações na atmosfera ao redor da maçã (média da entrada e saída do vidro de armazenamento)	
O ₂	8,81 moles / m ³
CO ₂	0,0299 moles / m ³
Taxa de respiração no final do ensaio	1,69E-07 moles/ s por maçã
Constante da taxa de respiração	9,61E-05 s ⁻¹
Condutâncias da casca para:	
O ₂	1,14E-05 m / s
CO ₂	1,00E-05 m / s
Difusividades do O ₂ e CO ₂ na maçã	
O ₂	6,56E-07 m ² / s
CO ₂	2,28E-07 m ² / s

As Figuras 7.16 e 7.17 apresentam perfis de concentrações de O_2 e CO_2 na maçã para várias concentrações de O_2 na atmosfera de armazenamento.

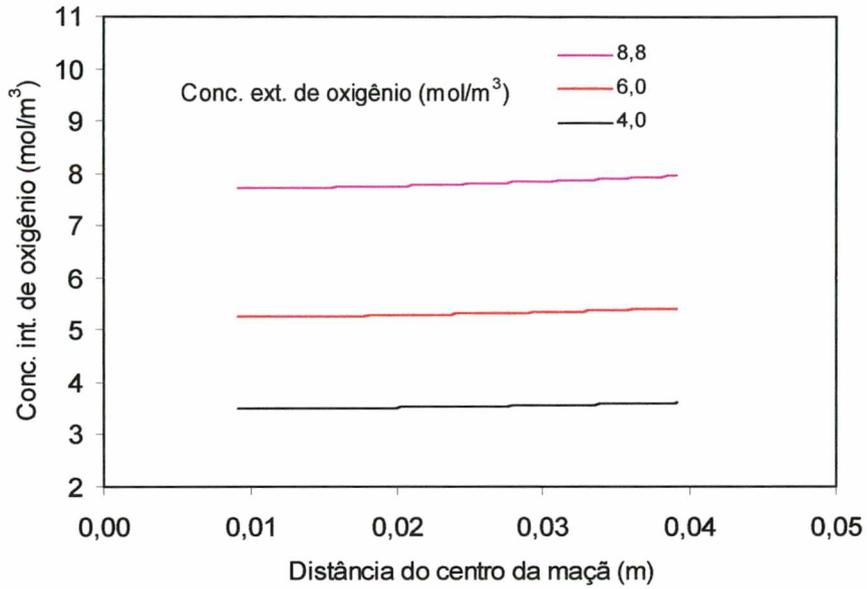


Figura 7.16 – Perfis de concentrações internas de oxigênio para várias concentrações externas de O_2 ; cultivar Fuji, armazenada em ar atmosférico.

Na Figura 7.18 é apresentada a taxa de respiração para as várias concentrações externas de O_2 , além de um ponto experimental. Seguindo a tendência observada para as cultivares Gala e Royal Gala, a concordância entre os resultados numéricos e experimentais para a cultivar Fuji é muito boa.

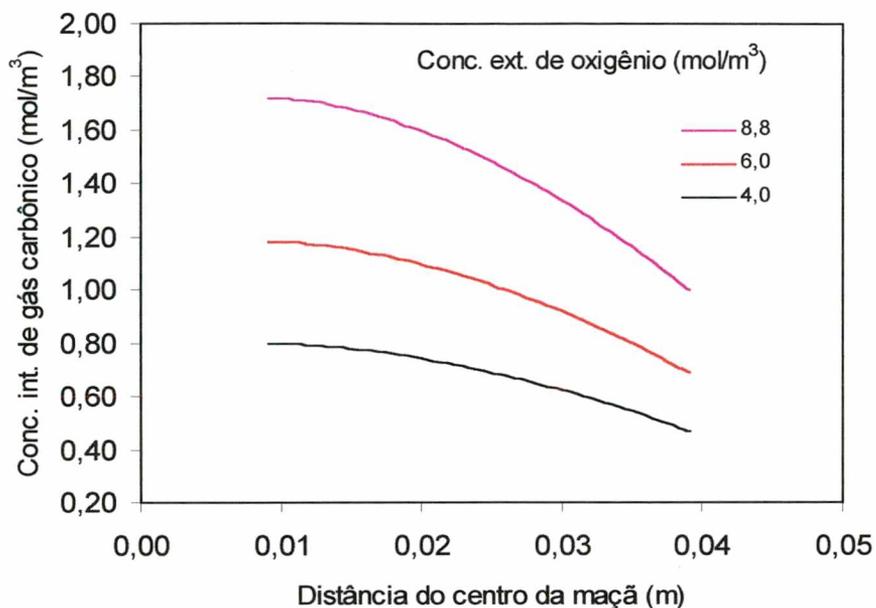


Figura 7.17 – Perfis de concentrações internas de gás carbônico para várias concentrações externas de O₂; cultivar Fuji, armazenamento em ar atmosférico.

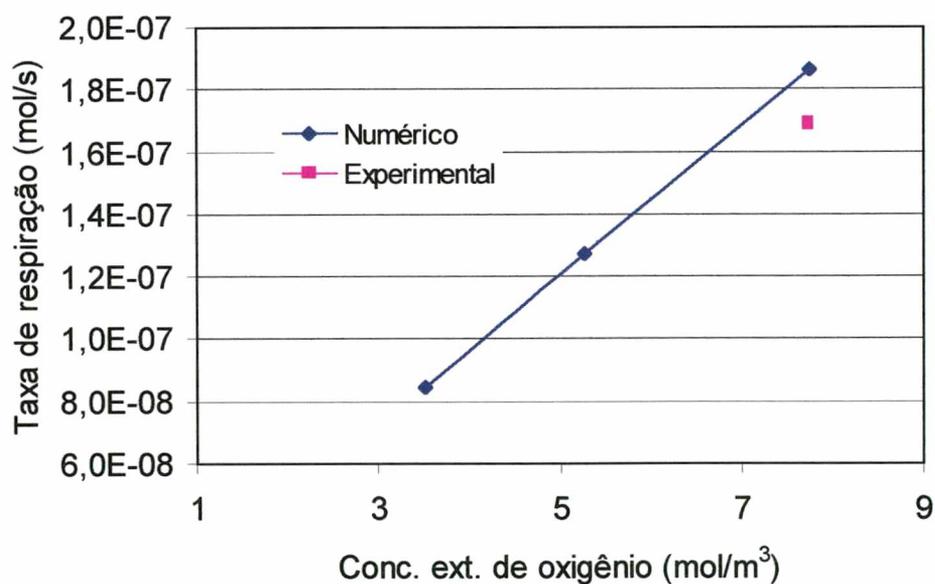


Figura 7.18 – Taxa de respiração em função da concentração externa de O₂; cultivar Fuji, armazenamento em ar atmosférico.

7.2.2 – REGIME TRANSIENTE

A seguir é apresentada uma situação semelhante a que poderia ocorrer no armazenamento de maçãs. A maçã após armazenada por vários meses em atmosfera normal vai para a linha de classificação e depois volta para câmara, onde permanece por alguns dias até ser comercializada. A situação simulada aqui, mantém as concentrações ambientes dos componentes O_2 e CO_2 fixas ($5,28$ e $0,055$ mol/m³, respectivamente), variando a temperatura de acordo com o processo. A maçã encontra-se armazenada a 1 °C e então é submetida a 20 °C no momento da classificação, admite-se que a maçã atinja o regime permanente nesta temperatura e em um segundo momento a maçã vai para a câmara de espera que está a 5 °C.

As condições de armazenamento apresentadas são fictícias e podem ser facilmente alteradas. A maçã simulada é da cultivar Royal Gala, cujas propriedades estão descritas na Tabela 7.4.

As concentrações de O_2 e CO_2 em regime permanente a 20 °C são apresentadas nas Figuras 7.19 e 7.20.

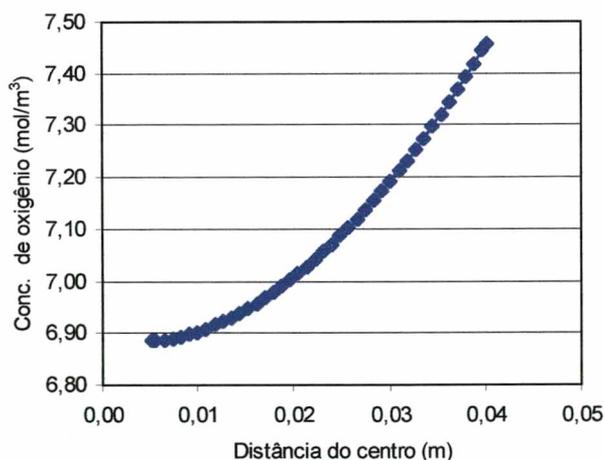


Figura 7.19 – Perfil de concentração de O_2 , utilizado como condição inicial na simulação do regime transiente; cultivar Royal Gala, armazenada a 20 °C.

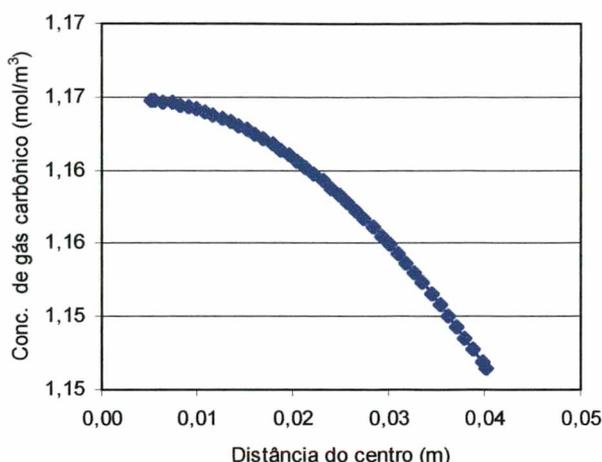


Figura 7.20 – Perfil de concentração de CO_2 , utilizado como condição inicial na simulação do regime transiente; cultivar Royal Gala, armazenada a 20°C .

A partir dos campos de concentrações a 20°C apresentados nas Figuras 7.19 e 7.20, é simulada a câmara de espera. A única variável que se altera é a temperatura ambiente que instantaneamente passa para 5°C . As Figuras 7.21 a 7.23 mostram o que acontece com os campos de concentração de O_2 , CO_2 e temperatura com o passar do tempo.

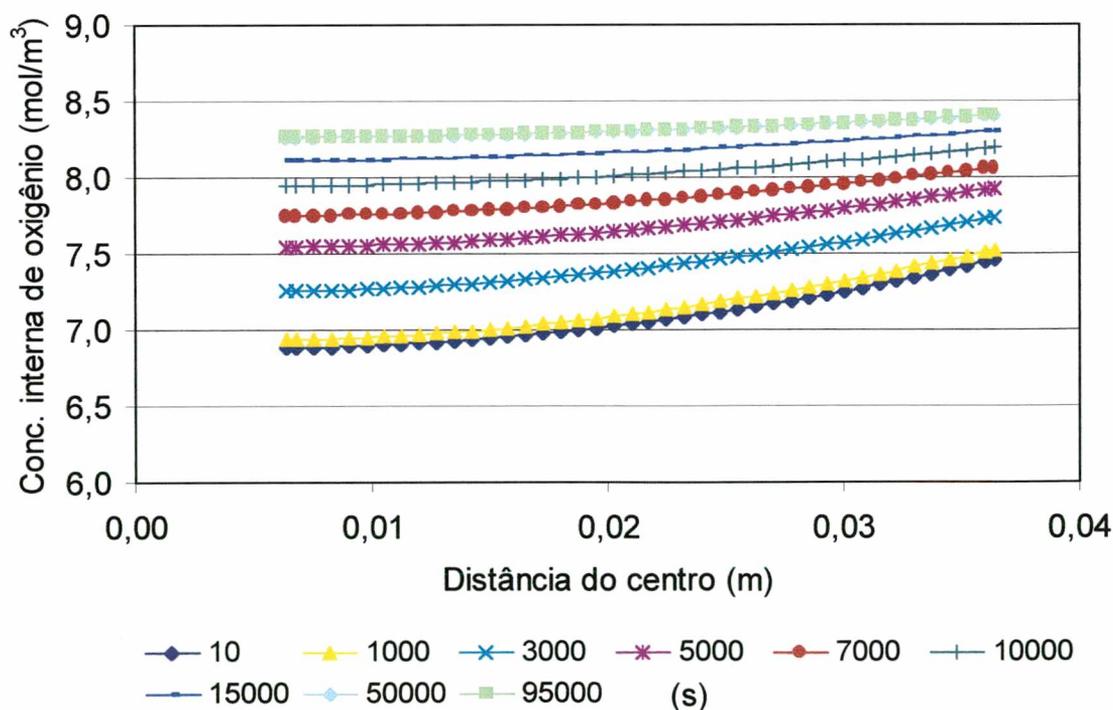


Figura 7.21 – Perfil de concentração de oxigênio na maçã em função do tempo de armazenamento (s); cultivar Royal Gala, armazenada a 5°C .

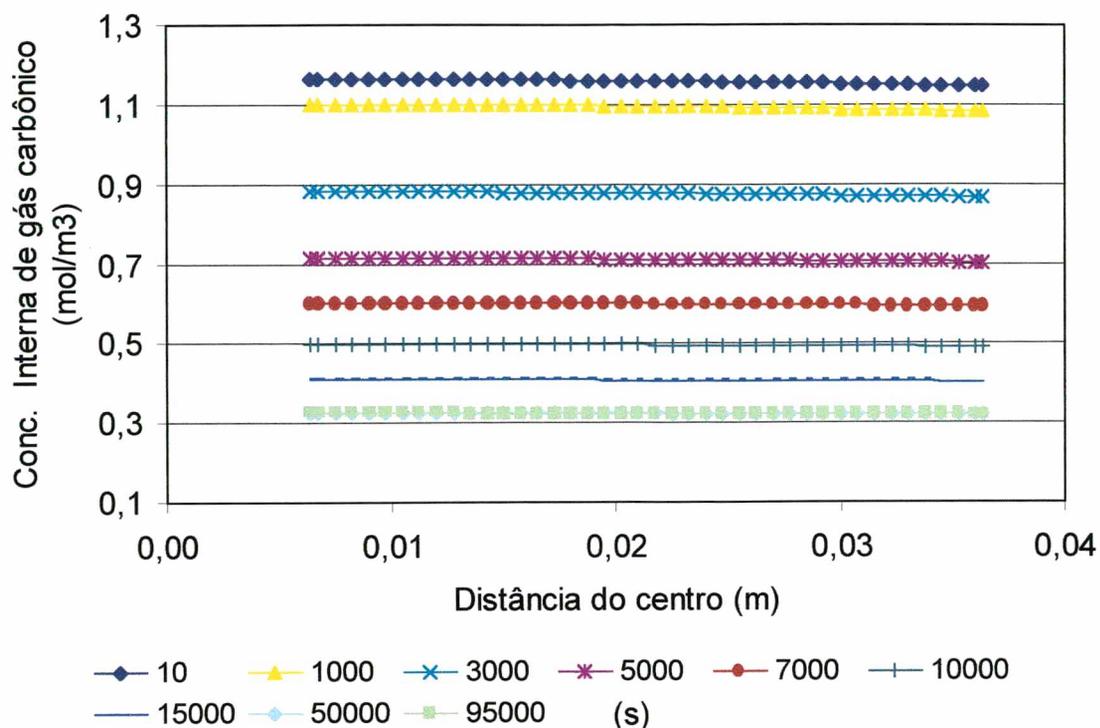


Figura 7.22 – Perfil de concentração de gás carbônico na maçã em função do tempo de armazenamento (s); cultivar Royal Gala, armazenada a 5°C.

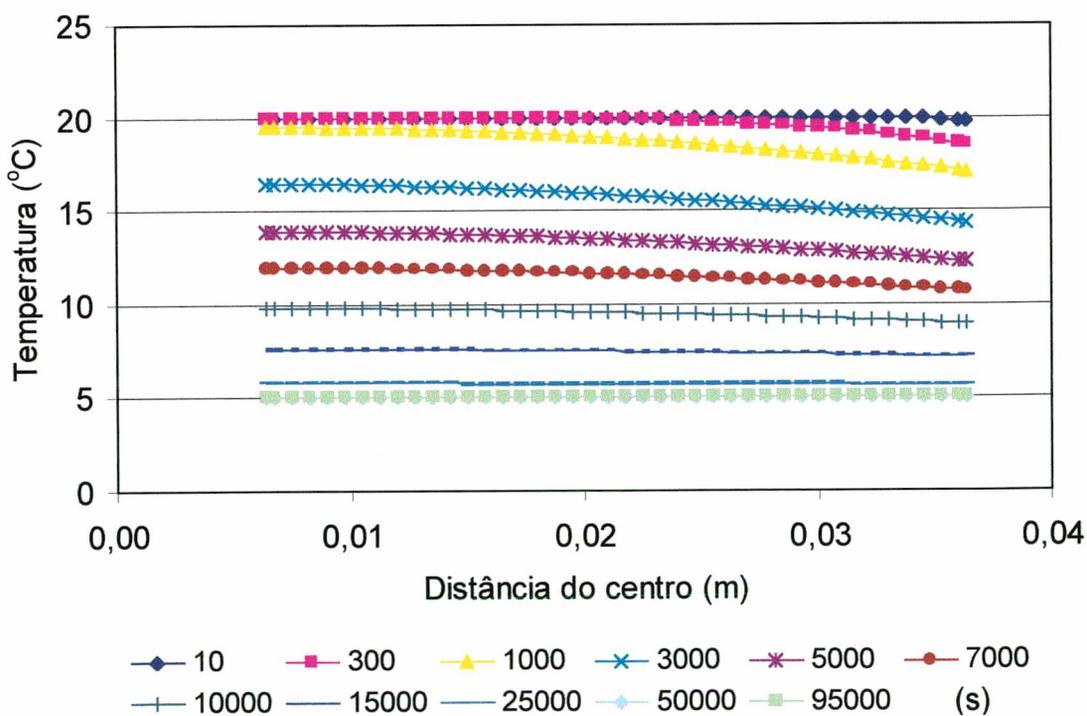


Figura 7.23 – Perfil de temperatura na maçã em função do tempo de armazenamento (s); cultivar Royal Gala.

Nas Figuras 7.21 a 7.23 observa-se que não existe diferença perceptível entre os dados obtidos nos tempos de 50000 e 90000 segundos, caracterizando que o regime permanente foi atingido.

As Figuras 7.24 a 7.26 apresentam o acompanhamento da concentração de O_2 , CO_2 e temperatura no raio interno da maçã com o passar do tempo. Uma vez que o raio interno é a posição que demora mais tempo para sentir as mudanças ambientais, observando-se as variações das propriedades nesta posição pode-se prever com maior exatidão o tempo requerido para que o regime permanente volte a ser alcançado. Nestas figuras pode-se observar que, com a diminuição da temperatura, a constante da taxa de respiração diminui, fazendo com que a maçã respire menos e conseqüentemente produza menos CO_2 sobrando mais O_2 internamente.

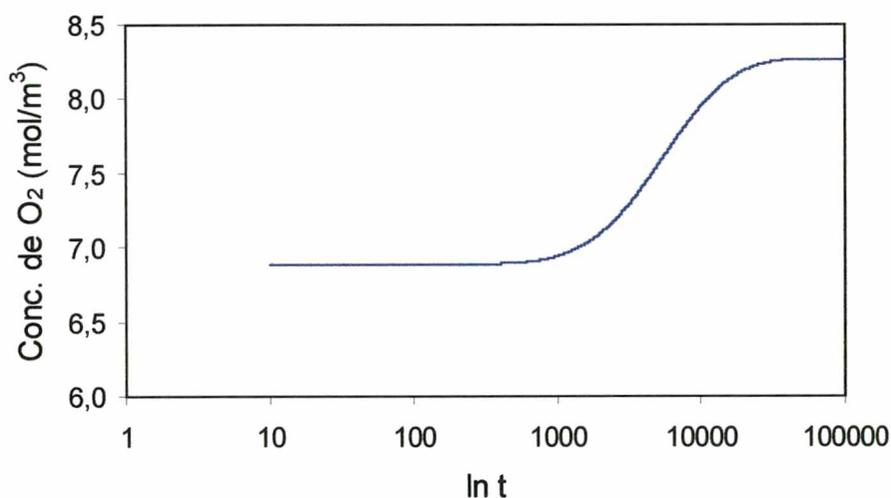


Figura 7.24 – Concentração de oxigênio no raio interno em função do tempo, para o problema descrito no item 7.2.2.

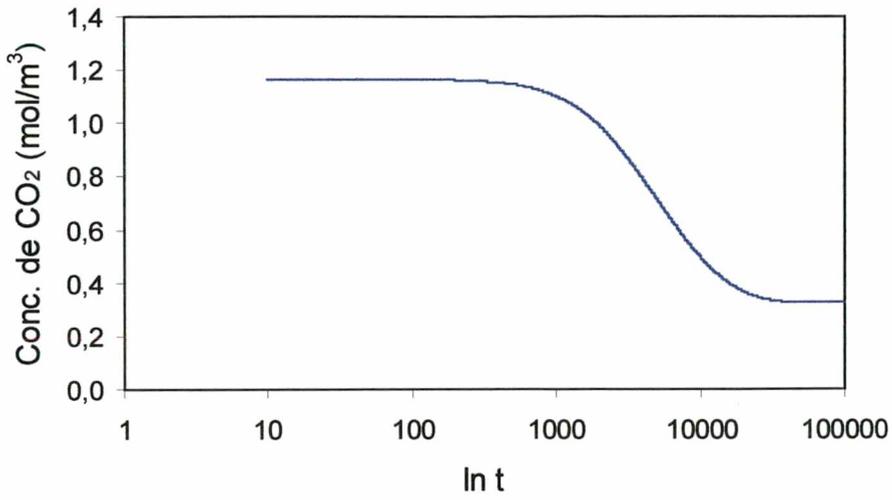


Figura 7.25 – Concentração de gás carbônico no raio interno em função do tempo, para o problema descrito no item 7.2.2.

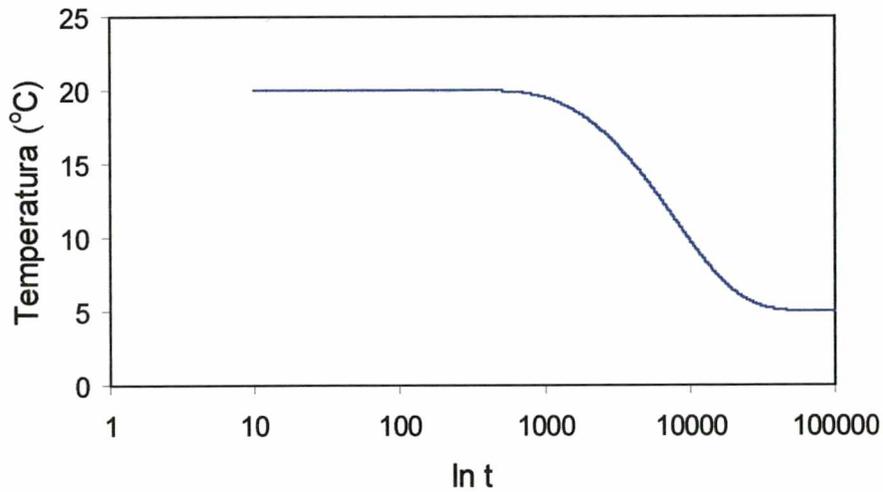


Figura 7.26 – Temperatura no raio interno em função do tempo, para o problema descrito no item 7.2.2.

CAPÍTULO 8
CONCLUSÕES E SUGESTÕES

CAPÍTULO 8

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

8.1 – CONCLUSÕES

O principal objetivo deste trabalho foi o estudo do armazenamento de maçãs em atmosfera controlada e ar atmosférico. As maçãs utilizadas foram da cultivar Royal Gala, Gala e Fuji, maçãs que tem a preferência do consumidor nacional e internacional.

As propriedades requeridas no modelo matemático foram obtidas para a maçã 'Royal Gala' armazenada em AN a 5 e 24°C e em AC a 24°C; para a maçã 'Gala' armazenada em AN a 26°C e para a maçã 'Fuji' armazenada em AN a 24°C.

O programa numérico foi validado a partir de comparação de resultados obtidos numericamente com os resultados experimentais. A concentração interna média foi o parâmetro escolhido para realizar esta comparação.

Os erros obtidos entre a concentração interna média experimental e numérica foram pequenos (inferiores a 10%), com exceção dos vidros 10 e 12 de armazenamento.

Foram realizadas simulações variando-se a concentração dos componentes que formam a atmosfera de armazenamento e estudando-se a influência da concentração destes sobre a respiração da maçã. A otimização da composição da atmosfera ao redor do fruto é de grande interesse econômico. Os resultados obtidos da distribuição dos gases O_2 e CO_2 podem auxiliar no monitoramento dos níveis máximos de CO_2 e mínimos de O_2 que a maçã suporta, sem perder as características organolépticas. Com o aumento da concentração externa de oxigênio, há um aumento na taxa de respiração em todos os casos estudados, como esperado.

O efeito da variação de temperatura de armazenamento sobre os perfis de concentração e temperatura com o passar do tempo no interior da maçã também foram estudados e apresentaram o comportamento esperado.

Tanto a metodologia experimental como o modelo fenomenológico propostos se mostraram adequados para a análise e simulação da transferência de espécies

químicas e calor em maçãs armazenadas e podem ser utilizados como ferramentas de investigação e estudo do comportamento de maçãs.

8.2 – SUGESTÕES

A seguir são apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Utilização de um cromatógrafo com uma válvula de amostragem na linha reacional.
- Atmosfera com um padrão interno fazendo parte de sua composição, para melhorar a precisão nas análises, ou utilização de uma mistura padrão de calibração como atmosfera de armazenamento.
- Cromatógrafo com duas colunas cromatográficas em série, para a obtenção do número de moles de nitrogênio, oxigênio, gás carbônico e água através da injeção de uma amostra gasosa apenas: uma coluna PORAPAK Q que separaria o N_2+O_2 , CO_2 e H_2O , e outra coluna de Peneira Molecular (5A) justamente para separar o N_2 do O_2 .
- Montagem da linha reacional em cobre.
- Controle de temperatura com banhos com água, melhorando assim a estabilidade da temperatura durante todo o ensaio.
- Leitura de temperaturas por um sistema de aquisição de dados, para que se possa medir inclusive o período transiente de início de armazenamento.
- Utilizar um termostato de câmaras frigoríficas nos equipamentos de refrigeração para o melhor controle de temperatura.
- Leituras das vazões de gás no final da linha reacional.
- Estudo da cinética de reação de outras ordens.
- Realizar ensaios com maçãs recém colhidas e de outras variedades.
- Estudar a influência da concentração do etileno no amadurecimento das maçãs.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRICH, G., RIORENTINI, R., TUCI, A. e GALOPPINI, C. Skin permeability to oxygen in apples stored in controlled atmosphere. **J. Amer. Soc. Hort. Sci.**, v. 114, n. 5, p. 770-775, 1989.
- AWAD, M. **Fisiologia pós-colheita dos frutos**. São Paulo: Nobel, 1993.
- ARGENTA, L.C., BRACKMANN, A., MONDARDO, M. Qualidade pós-colheita de maçãs armazenadas sob diferentes temperaturas e concentrações de CO₂ e O₂. **Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal**, v. 6, n. 2, p. 121-126, 1994.
- ARGENTA, L.C., DENARDI, F. Perdas físico-químicas mensais de maçãs 'Gala' e 'Fuji' durante a armazenagem em atmosfera controlada e frio convencional. **Ver. Bras. Frutic.**, v.16, n.3, p.111-118, 1994.
- BAIRD, C.D., GAFFNEY, J.J. A numerical procedure for calculating heat transfer in bulk loads of fruits or vegetables. **ASHRAE Transactions**, v.82, n.2, p. 525-540, 1976.
- BECKER, B.R., MISRA, A., FRICKE, B.A. Bulk refrigeration of fruits and vegetables. Part I: theoretical considerations of heat and mass transfer. **HVAC&R Research**, v. 2, n. 2, p. 122-134, 1996a.
- BECKER, B.R., MISRA, A., FRICKE, B.A. Bulk refrigeration of fruits and vegetables. Part II: computer algorithm for heat loads and moisture loss. **HVAC&R Research**, v. 2, n. 3, p. 215-230, 1996b.
- BENDER, R. J. Colheita e armazenagem. **Manual da Cultura da Macieira**, Empresa Catarinense de Pesquisa Agropecuária, Florianópolis, cap. 21, p. 521-550, 1986.
- BENDER, R. J. Determinação de etileno em câmaras frias de atmosfera controlada em Santa Catarina. **Pesq. Agropec. Bras.**, v.25, n. 5, p. 753-758, 1990.

- BIRD, R. B., STEWART, W.E. and LIGHFOOT, E.N. **Transport Phenomena**, Editora John Wiley & Sons, New York, 1960.
- BLEINROTH, E. W. **Apostila: Curso de Conservação de Frutas por Refrigeração**. Tecnologia Agrícola, UFPEL, 1982.
- BORIES, S.A. Fundamentals of drying of capillary-porous bodies. **Convective Heat and Mass Transfer in Porous Media**, p. 391-434, 1991.
- BORTOLUZZI, G. Efeito das temperaturas de armazenamento e condições de atmosfera controlada sobre a qualidade da maçã 'FUJI'. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 1997.
- BRACKMANN, A. Produção de etileno, CO₂ e aroma de cultivares de maçã. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 14, n. 1, p. 103-108, 1992.
- BRACKMANN, A., MAZARO, S. M., BORTOLUZZI, G. Qualidade da maçã Fuji sob condições de atmosfera controlada. **Ciência Rural**, v. 25, n. 2, p. 215-218, 1995.
- BRACKMANN, A., MAZARO, S. M., CECCHINNI, R. Efeito do pré-resfriamento e tratamentos pós-colheita sobre a qualidade de maçãs, cv. Golden Delicious e Fuji, durante o armazenamento em atmosfera normal e controlada. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 16, n. 1, p. 07-14, 1994.
- BRACKMANN, A., MAZARO, S. M., CECCHINNI, R. Pré-resfriamento e tratamento químico pós-colheita de maçãs cvs. Golden Delicious e Fuji. **Ciência Rural**, v. 26, n.2, p. 185-189, 1996.
- CANTLLANO, R. F. F. et al. Efeito do grau de maturação na conservação de maçãs cv. Golden Delicious. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE FRUTICULTURA, 6, 1981, Recife. **Anais...** Recife: Sociedade Brasileira de Fruticultura, v. 3, p. 845-856, 1981.
- CHITARRA, A. B. et al. Maturação dos frutos de algumas cultivares de maçã (*Malus sylvestris*) na região sul de Minas Gerais. **Ver. Bras. Frutic.**, v. 2, n. 2, p. 31-39,

1980.

CONWAY, W. S. , SAMS, C. E. Influence of fruit maturity on the effect of postharvest calcium treatment on decay of Golden Delicious apples. **Plant Disease**, v. 69, n. 1, p. 42-44, 1984.

DESROSIER, N. W. **The technology of food preservation. [s.l.]: The Avipublishing Company**, 1977. cap. 3.

DINCER, I. Development of new effective Nusselt-Reynolds correlations for air-cooling of spherical and cylindrical products. **Int. J. Heat Mass Transfer**, v.37, n.17, p. 2781-2787, 1994a.

DINCER, I. Precooling of cylindrically shaped grapes: experimental and theoretical heat transfer rates. **Journal of Food Process Engineering**, n.17, p. 57-71, 1994b.

DONAZZOLO, J., BRACKMANN, A. Armazenamento de maçã cv. Gala em atmosfera controlada. **Anais da III Jornada Intergrada de Pesquisa, Extensão e Ensino**, Santa Maria, p. 595, 1996.

DOSSAT, R. J. **Manual de Refrigeração**, v. 2, 1980.

DOWNING, D. L., **Processed apple products**. New York: Published by Van Nostrand Reinhold, 1990.

EMPRESA CATARINENSE DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual da cultura da macieira**. Florianópolis, 1986.

ESKIN, N. A. M. et al.. **Biochemistry of foods**. New York: Academic Press, 1971.

FARAGHER, J. D. et al. Measurement and prediction of harvest maturity of Jonathan apples for storage. **Aust. J. Exp. Agric. Anim. Husb.** , v. 24, p. 290-296, 1984.

FIDLER, J. C., NORTH, C. J.. **The respiration of apples in C. A. storage conditions**. In: INSTITUT INTERNATIONAL DU FROID INTERNATIONAL

- INSTITUTE OF REFRIGERATION. Storage of fruit and vegetables. Paris, p. 93-100, 1966.
- FISCHER FRAIBURGO AGRÍCOLA LTDA. **Manual de treinamento em pós-colheita**. Fraiburgo, SC. Fornecido pela empresa em 1997.
- FOGLER, H.S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. Editora Prentice Hall PTR, segunda edição, 1992.
- GAFFNEY, J. J. , BAIRD, C. D. , CHAU, K. V. Influence of airflow rate, respiration, evaporative cooling, and other factors affecting weight loss calculations for fruits and vegetables. **ASHRAE Transactions**, v. 91, n. 1, p. 690-707, 1985.
- GONÇALVES Jr., A.A. **Apostila: METROLOGIA parte I. Laboratório de Metrologia e Automação**. Engenharia Mecânica, UFSC, 1995.
- GONÇALVES, J. M. Análise Experimental do Escoamento de Fluidos Refrigerados em Tubos Capilares. **Dissertação de Mestrado**. Engenharia Mecânica, UFSC, 1994.
- GOULART, R. **Apostila de aula prática sobre tecnologia de sucos**. Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Santa Catarina, 1997.
- HAARD, N. F. Foods as cellular systems: impact on quality and preservation. A Review **Journal of Food Biochemistry**, v. 19, p. 191-238, 1995.
- HALLER, M. H. Days from bloom as an index of maturity for apples. **Proc. American Society for Horticultural Science**, v. 40, p. 141-145, 1942.
- HAMMETT, L. K. et al. Association between soluble solids / acid content and days from full bloom of "Golden Delicious" apple fruits. **J. Amer. Soc. Hort. Sci.** v. 102, n. 4, p. 429-431, 1977.
- HENTSCHKE, R. **Maçã: estudo da situação catarinense frente ao mercosul**. Florianópolis: EPAGRI, 1994.

- INCROPERA, F.P., DEWITT, D.P. **Fundamentos de transferência de calor e de massa**. Editora Guanabara Koogan, 1992.
- JACKSON, J. E. et al. Effects of shade on the growth and cropping of apple trees. III Effects on fruit growth, chemical composition and quality at harvest and after storage. **Journal of Horticultural Science**, v. 52, n. 2, p. 267-282, 1977.
- KAVIANY, M., MITTAL, M. Funicular state in drying of a porous slab. **Int. Journal Heat Mass Transfer**, v. 30, n. 7, p. 1407-1418, 1987.
- KENNEDY, C. J. Thermal and mass transport mechanisms and their effects on the preservation of food by frozen storage. In: **INTERNATIONAL CONGRESS OF REFRIGERATION**, 19, 1995. **Proceedings...** [s.l.: s.n., 1995]. v. 1.
- KENWORTHY, A. L. , HARRIS, N. Organic acids in the apple as related to variety and source. **Journal Michigan Agricultural Experiment Station**, n. 2598, p. 372-375, 1960.
- KLUGE et al. **Fisiologia e manejo pós-colheita de frutas de clima temperado**. Editora Gráfica Universitária – UFPel, Pelotas, RS, 1997.
- KNEE, M. , HATFIELD, S. G. S. , SMITH, S. M. Evaluation of various indicators of maturity for harvest of apple fruit intended for long-term storage. **Journal of Horticultural Science**, v. 64, n. 4, p. 403-411, 1989.
- KNEE, M. , SMITH, S. M. Variation in quality of apple fruits stored after harvest on different dates. **Journal of Horticultural Science**, v. 64, n. 4, p. 413-419, 1989.
- LARA, A.A. **Apostila: Curso Introdução a Cromatografia em Fase Gasosa**. CG-Ciola & Gregori Ltda, 1999.
- LAU, O. L. Storage procedures, low oxygen, and low carbon dioxide atmospheres on storage quality of Golden Delicious and Delicious apples. **Journal Amer. Soc. Hort. Sci.**, v. 110, n.4, p. 541-547, 1985.

- LEWIS, M. J. **Physical properties of foods and food processing systems**. New York: Ellis Horwood, 1990.
- LIU, F. W. , SAMELSON, D. Rates of change in firmness, acidity, and ethylene production of "McIntosh" apples in simulated low-ethylene CA storage. **Journal Amer. Soc. Hort. Sci.** v. 111, n. 3, p. 404-408, 1986.
- LOTT, R. V. Relations of skin color of Golden Delicious apples to quality changes during maturation and ripening. **Proc. American Society for Horticultural Science**, v. 86, p. 61-69, 1965.
- LUNARDI, R., BRACKMANN, A. Avaliação de duas formas de eliminação de CO₂ de câmaras de atmosfera controlada durante o armazenamento de maçãs. **Anais da III Jornada Intergrada de Pesquisa, Extensão e Ensino**, Santa Maria, p. 661, 1996.
- MAHAJAN, B.V.C. Biochemical and Enzymatic Changes in Apple During Cold Storage. **Journal Food Science Technol.**, v. 31, p. 142-144, 1994.
- MALISKA, C. R. **Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional**. Livros Técnicos e Científicos Editora, Rio de Janeiro, 1995.
- MANNAPPERUMA, J. D. , SINGH, R. P. , MONTERO, M. E. Simultaneous gas diffusion and chemical reaction in foods stored in modified atmospheres. **Journal of Food Engineering**, v. 14, p. 167-183, 1991.
- MATHOOKO, F. M. Regulation of respiratory metabolism in fruits and vegetables by carbon dioxide. **Postharvest Biology and Technology**, n. 9, p. 247-264, 1996.
- MATTHEIS, J. P. , BUCHANAN, D. A. , FELLMAN, J. K. Change in apple fruit volatiles after storage in atmospheres inducing anaerobic metabolism. **Journal Agric. Food Chem.**, v. 39, p. 1602-1605, 1991.
- MOSER, M.A. **Comunicação pessoal em 28/10/1997**. Fisher Fraiburgo Agrícola / SC.

- PATANKAR, S.V. **Numerical Heat Transfer and Fluid Flow**. Washington, Hemisphere Publishing Corporation, 1980.
- PIENIAZEK, S. A. Physical characters of the skin in relation to apple fruit transpiration. **Plant Physiology**, v. 19, n. 3, p. 529-536, 1944.
- PLOTTO, A. et al. "Gala", "Braeburn", "Fuji" apples: maturity indices and Quality after storage. **Fruit Varieties Journal**, v. 49, n. 3, p. 133-142, 1995.
- SAQUET, A.A. Efeito das temperaturas e concentrações de CO₂ e O₂ sobre a qualidade da maçã cultivar GALA durante o armazenamento em atmosfera controlada. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 1997.
- SASTRY, S. K. , BUFFINGTON, D. E. Transpiration rates of stored perishable commodities: a mathematical model and experiments on tomatoes. **ASHRAE Transactions**. v. 88, n. 1, p. 159-184, 1982.
- SASTRY, S. K. , BAIRD, C. D. , BUFFINGTON, D. E. Transpiration rates of certain fruits and vegetables. **ASHRAE Transactions**. v. 84, n. 1, p. 237-254, 1978.
- SHERMAN, M. Control of Ethylene in the Postharvest Environment. **Hort. Science**, v. 20, n. 1, p. 57-59, feb. 1985.
- SMITH, R. B. et al. The starch iodine test for determining storage of maturation in apples. **Can. J. Plant. Sci.** v. 59, n. 3, p. 725-735, 1979.
- SOLOMOS, T. Interactions between oxygen levels, rate of respiration and gas diffusion in five apple varieties. **Proceedings of the Fourth National Controlled Atmosphere Research Conference**. North Caroline State University. p. 10-19, 1985.
- TUKEY, H. B. Time interval between full bloom and fruit maturity for several varieties of apples, pears, peaches and cherries. **Proc. American Society for Horticultural Science**. v. 40, 1942.

USHIROZAWA, K. **A cultura da maçã**. Empresa Catarinense de Pesquisa Agropecuária S.A. – EMPASC. Florianópolis, 1978.

VEGA-MERCADO, H. , CARBOSA-CÁNOVAS, G. V. Prediction of water activity in food system. A review on theoretical models. **Revista Española de Ciencia y Tecnología de Alimentos**, v. 34, n. 4, p. 368-388, 1994.

YANG, S.F. Biosynthesis and Action of Ethylene. **Hort Science**, v.20, n.1, p.41-48, 1985.

WELTY, J. R. , WICKS,C.E. , WILSON,R.E. **Fundamentals of momentum, heat, and mass transfer**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

APÊNDICE A

PROPRIEDADES FÍSICAS DAS MAÇÃS

APÊNDICE A

PROPRIEDADES FÍSICAS DAS MAÇÃS

a) Viscosidade dinâmica do ar (Becker et al., 1996),

$$\mu_{ar}=17,19+0,049 T_{\infty} \text{ [Pa.s]} \quad (\text{A.1})$$

onde:

T_{∞} =Temperatura do ar ambiente

b) Condutividade térmica do ar (Becker et al., 1996),

$$k_{ar}=0,02397+7,590 \times 10^{-5} T_{\infty} \text{ [W/(m.K)]} \quad (\text{A.2})$$

c) Pressão de saturação do vapor d'água (em atm), avaliada para a temperatura de superfície da maçã T_s , segundo Becker et al. (1996),

$$\begin{aligned} \log(P_{ws})= & 10,79586(1-\theta)+5,02808\log_{10}\theta+1,50474 \times 10^{-4}(1-10^{-8,29692(\frac{1}{\theta}-1)})+ \\ & +0,42873 \times 10^{-3}(10^{4,76955(1-\theta)}-1) -2,2195983 \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

onde:

$$\theta = \frac{273,16}{T_{\infty}} \quad (\text{A.4})$$

e,

T_{∞} =é a temperatura do ar absoluta [K]

d) A pressão de vapor d'água na atmosfera de armazenamento é dada pela pressão de saturação do vapor da água, avaliada para a temperatura do ar, multiplicada pela umidade relativa do ar que está compreendida entre 0 e 1.

$$P_a = U.R. P_{ws} (T_\infty) \quad (A.5)$$

onde:

P é a pressão do ar (pressão atmosférica) [Pa];

e) Difusividade da água no ar para uma temperatura de referência.

O valor apresentado em Welty (1984), para a temperatura de referência igual a 298 K; é de 2,634 m²/s.

f) Difusividade de espécies químicas

A difusividade da espécie química pode ser corrigida dividindo-se a equação de Chapman-Enskog (Bird, 1960) para uma temperatura com a difusividade conhecida, pela equação de Chapman-Enskog para a temperatura desejada, dada por,

$$\frac{D_{AB} (T)}{D_{AB} (T_1)} = \frac{T^{3/2}}{T_1^{3/2}} \quad (A.6)$$

onde:

$D_{AB} (T)$ é a difusividade da espécie química A na espécie química B para a temperatura T

$D_{AB} (T_1)$ é a difusividade da espécie química A na espécie química B para a temperatura T₁.

Nesta equação (A.6) foi admitido que a integral de colisão permanece constante com a temperatura.

g) Calor latente de vaporização da água (L)

O calor latente é função da temperatura e, para T=300 K, é igual a 2,44x10⁶ J/kg (Incropera e Dewitt, 1992).

h) Condutividade térmica da maçã (k_F)

Os dados de composição podem ser usados para obter o valor da condutividade térmica da maçã. A equação da condutividade térmica, segundo Lewis (1990), pode ser dada por:

$$k_F = V_s k_s + V_w k_w \quad (\text{A.7})$$

onde $k_s = 0,24 \text{ W/ (m.}^\circ\text{C)}$ e $k_w = 0,6 \text{ W/ (m.}^\circ\text{C)}$ são as condutividades térmicas do sólido e água, respectivamente, e V_s e V_w são as frações de volume de sólidos e água, respectivamente.

Segundo Lewis (1990), a composição de maçã em frações mássicas é 0,844 de água e 0,156 de sólidos. Para as massas específicas da água e sólidos de 1000 kg/m^3 e 1590 kg/m^3 , respectivamente, tem-se

$$V_s = 0,104 \quad \text{e} \quad V_w = 1 - V_s = 0,896 \quad (\text{A.8})$$

Usando a equação (A.7) tem-se,

$$k_F = V_s k_s + V_w k_w = 0,104 \times 0,26 + 0,896 \times 0,6 = 0,565 \text{ [W/m.}^\circ\text{C]}$$

A condutividade térmica de maçãs tem sido medida 0,422 para maçãs verdes e 0,513 $\text{W/m.}^\circ\text{C}$ para maçãs vermelhas (Lewis, 1990), mostrando que a equação (A.7) pode ser usada como uma primeira aproximação para estimar a condutividade térmica.

i) Calor específico da maçã (c)

O calor específico da maçã pode ser determinado conhecendo a sua composição. A forma simples da equação para o cálculo aproximado do calor específico de alimentos pode ser dada como segue:

$$C = m_w C_w + m_s C_s \quad (\text{A.9})$$

onde, m_w é a fração mássica de água, c_w é o calor específico da água, m_s é a fração mássica dos sólidos e c_s é o calor específico dos sólidos.

O valor do calor específico da maçã é de 3726 [J/ (kg.°C)], segundo apresentado em Dossat (1980).

j) Composição da maçã

De acordo com a EMPRESA CATARINENSE DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (1986), as maçãs apresentam a seguinte composição em 100g de parte comestível:

Água	= 84,4 g	Sódio	= 1 mg
Energia	= 58 cal	Potássio	= 110 mg
Proteínas	= 0,2 g	Magnésio	= 8 mg
Lipídios	= 0,6 g	Vit. A	= 90 U.I.
Carboidratos	= 14,5 g	Tiamina	= 0,03 mg
Cálcio	= 7 mg	Riboflavina	= 0,02 mg
Fósforo	= 10 mg	Niacina	= 0,1 mg
Ferro	= 0,3 mg	Vit. C	= 4 mg

A composição das maçãs também pode ser obtida nas embalagens, para as maçãs que são vendidas em sacos plásticos.

l) Açúcares totais

Os frutos obtêm energia da oxidação de carboidratos, sendo os açúcares a principal fonte destes carboidratos.

A quantificação destes açúcares pode ser determinada tendo-se a quantidade de sólidos solúveis totais (SST) dados em °BRIX. Esta conversão é dada pela seguinte relação (Goulart, 1997):

$$\text{Fração de açúcares totais no fruto} = \frac{^{\circ}\text{BRIX} - (17 \cdot ^{\circ}\text{BRIX})}{100} \quad (\text{A.10})$$

O resultado da relação anterior fornece a fração de açúcares totais no fruto.

A quantidade de açúcares totais no fruto durante a conservação normalmente aumenta, apesar de serem consumidos pelo metabolismo da respiração. Isto se deve à hidrólise do amido, presente no início da maturação do fruto. Este aumento na quantidade de açúcares totais torna o fruto mais doce no final de sua conservação, de sabor mais agradável para o consumo.

Segundo Moser (1997b), as maçãs da variedade Gala são estocadas com 13 °BRIX de sólidos solúveis totais (SST) ou 10,79% do peso de açúcares totais e saem da estocagem com 13,2 ° BRIX de sólidos solúveis totais ou 10,95% do peso de açúcares totais. Para a variedade Fuji, a estocagem é feita com 14,7 ° BRIX de SST (12,20% de açúcares totais) e, na retirada da estocagem, a quantidade de SST é de 14,8 ° BRIX (12,28% de açúcares totais).

Estes valores são uma média entre os anos de 1994 a 1997.

APÊNDICE B

SOLUÇÃO DA EQUAÇÃO PARA O CO_2 E O_2 , NO ESTADO
ESTACIONÁRIO

APÊNDICE B

SOLUÇÃO DA EQUAÇÃO PARA O CO₂ E O₂, NO ESTADO ESTACIONÁRIO

a) Equação que fornece a concentração de dióxido de carbono na polpa para o estado estacionário:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[D_{\text{CO}_2} r^2 \frac{\partial C_{\text{CO}_2}}{\partial r} \right] + k C_{\text{O}_2} = 0 \quad (\text{B.1})$$

Condições de contorno

$$- D_{\text{CO}_2} \frac{\partial C_{\text{CO}_2}}{\partial r} \Big|_{r=R} = h_{\text{CO}_2} (C_{\text{CO}_2}|_R - C_{\text{CO}_2}|_{\infty}) \quad (\text{B.2})$$

$$- D_{\text{CO}_2} \frac{\partial C_{\text{CO}_2}}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad (\text{simetria}) \quad (\text{B.3})$$

Condição inicial

$$C_{\text{CO}_2} \Big|_{t=0} = C_{\text{CO}_2,i} \quad (\text{B.4})$$

Aplicando-se a regra da cadeia na equação (B.1), tem-se

$$\frac{D_{\text{CO}_2}}{r^2} \left[2r \frac{\partial C_{\text{CO}_2}}{\partial r} + r^2 \frac{\partial^2 C_{\text{CO}_2}}{\partial r^2} \right] + k C_{\text{O}_2} = 0 \quad (\text{B.5})$$

ou,

$$\frac{\partial^2 C_{\text{CO}_2}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_{\text{CO}_2}}{\partial r} + \frac{k}{D_{\text{CO}_2}} C_{\text{O}_2} = 0 \quad (\text{B.6})$$

O problema se resume em resolver,

$$Y'' + \frac{2}{r} Y' + \frac{k}{D_{\text{CO}_2}} C_{\text{O}_2} = 0 \quad (\text{B.7})$$

Para a solução da equação (B.7) considere-se a mudança de variável dada por

$$rY = Z \quad (\text{B.8})$$

$$\text{assim, } Z' = Y + rY' \quad (\text{B.9})$$

$$\text{e, } Z'' = Y' + rY'' + Y' = rY'' + 2Y' \quad (\text{B.10})$$

Multiplicando a equação (B.7) por r , resulta em

$$rY'' + 2Y' + \frac{kr}{D_{\text{CO}_2}} C_{\text{O}_2} = 0 \quad (\text{B.11})$$

e fazendo as substituições obtém-se

$$Z'' + \frac{k}{D_{\text{CO}_2}} C_{\text{CO}_2} r = 0 \quad (\text{Equação linear não homogênea de 2ª ordem}) \quad (\text{B.12})$$

cujas raízes são: $m_1 = 0$ e $m_2 = 0$.

A solução da equação linear não homogênea de 2ª ordem para raízes iguais e reais é dada em Spiegel (1992) por,

$$Z = Ae^{m_1 r} + Bre^{m_1 r} + re^{m_1 r} \int e^{-m_1 r} \left(-\frac{k}{D_{\text{CO}_2}} C_{\text{O}_2} r \right) dr - e^{m_1 r} \int re^{-m_1 r} \left(-\frac{k}{D_{\text{CO}_2}} C_{\text{O}_2} r \right) dr \quad (\text{B.13})$$

ou seja,

$$Z(r) = A + Br - r \frac{k}{D_{\text{CO}_2}} \int C_{\text{O}_2} r dr + \frac{k}{D_{\text{CO}_2}} \int C_{\text{O}_2} r^2 dr \quad (\text{B.14})$$

onde,

$$C_{\text{O}_2} = \frac{C_{\text{O}_2\infty}}{\chi} \frac{\psi R}{r} \sinh \frac{\phi r}{R} \quad (\text{B.15})$$

com,

$$\psi = \frac{h_{\text{O}_2} R}{D_{\text{O}_2}} \quad (\text{B.16})$$

$$\phi = \sqrt{\frac{kR^2}{D_{\text{O}_2}}} \quad (\text{B.17})$$

$$\chi = \phi \cosh \phi + (\psi - 1) \sinh \phi \quad (\text{B.18})$$

Então,

$$Z(r) = A + Br - r \frac{k}{D_{CO_2}} \frac{C_{O_2^\infty}}{\chi} \psi R \int \frac{\sinh\left(\frac{\phi r}{R}\right)}{r} r dr + \frac{k}{D_{CO_2}} \frac{C_{O_2^\infty}}{\chi} \psi R \int \frac{\sinh\left(\frac{\phi r}{R}\right)}{r} r^2 dr \quad (B.19)$$

Como

$$\int \sinh ar dr = \frac{\cosh ar}{a}$$

$$\int r \sinh ar dr = \frac{r \cosh ar}{a} - \frac{\sinh ar}{a^2}$$

tem-se, da equação (B.19),

$$Z(r) = A + Br - \frac{rk}{D_{CO_2}} \frac{C_{O_2^\infty}}{\chi} \psi R \frac{\cosh\left(\frac{\phi r}{R}\right)}{\frac{\phi}{R}} + \frac{k}{D_{CO_2}} \frac{C_{O_2^\infty}}{\chi} \psi R \frac{r \cosh \frac{\phi r}{R}}{\frac{\phi}{R}} - \frac{k}{D_{CO_2}} \frac{C_{O_2^\infty}}{\chi} \psi R \frac{\sinh \frac{\phi r}{R}}{\frac{\phi^2}{R^2}} \quad (B.20)$$

Resultando na solução geral para z,

$$Z(r) = A + Br - \frac{k}{D_{CO_2}} \frac{C_{O_2^\infty}}{\chi} \psi R \frac{R^2}{\phi^2} \sinh \frac{\phi r}{R} \quad (B.21)$$

Das condições de contorno, para $r \rightarrow 0$, tem-se

$$-D_{CO_2} \left. \frac{\partial C_{CO_2}}{\partial r} \right|_{r=0} = 0, \text{ então}$$

$$Z = rY = 0$$

Aplicando esta condição de contorno na solução geral para z, resulta em $A = 0$, e, como $Y = C_{CO_2}$, tem-se a solução em termos de concentração de CO_2 na superfície da maçã,

$$C_{CO_2R} = \frac{A}{R} + B - \frac{1}{R} \frac{k}{D_{CO_2}} \frac{C_{O_2^\infty}}{\chi} \psi R \frac{R^2}{\phi^2} \sinh \phi \quad (B.22)$$

E, para a outra condição de contorno,

$$Z' = Y + rY' \quad (B.23)$$

$$\frac{dY}{dr} = \frac{1}{r} \frac{dZ}{dr} - \frac{Y}{r} \quad (B.24)$$

$$\left. \frac{dY}{dr} \right|_{r=R} = \frac{1}{r} \left. \frac{dZ}{dr} \right|_{r=R} - \frac{C_{CO_2R}}{R} \quad (B.25)$$

Como

$$\frac{d}{dr} \sinh u = \cosh u \frac{du}{dr}$$

Então,

$$\frac{dZ}{dr} = B - \frac{k}{D_{CO_2}} \frac{C_{O_2\infty}}{\chi} \psi \frac{R^2}{\phi^2} \cosh \frac{\phi r}{R} \frac{\phi}{R} \quad (B.26)$$

Substituindo $\frac{dZ}{dr}$ em $\frac{dY}{dr}$ e $\left. \frac{dY}{dr} \right|_{r=R}$ na segunda condição de contorno, resulta em,

$$-D_{CO_2} \left[\frac{1}{R} \left(B - \frac{k}{D_{CO_2}} \frac{C_{O_2\infty}}{\chi} \psi R \frac{R^2}{\phi^2} \cosh \frac{\phi R}{R} \frac{\phi}{R} \right) - \frac{C_{CO_2R}}{R} \right] = h_{CO_2} (C_{CO_2R} - C_{CO_2\infty}) \quad (B.27)$$

Substituindo C_{CO_2R} da equação (B.22) na equação (B.27) tem-se,

$$\begin{aligned} & -\frac{D_{CO_2}}{R} \left[B - \frac{k}{D_{CO_2}} \frac{C_{O_2\infty}}{\chi} \psi \frac{R^2}{\phi} \cosh \phi - B + \frac{1}{R} \frac{k}{D_{CO_2}} \frac{C_{O_2\infty}}{\chi} \psi R \frac{R^2}{\phi^2} \sinh \phi \right] = \\ & = h_{CO_2} \left[B - \frac{1}{R} \frac{k}{D_{CO_2}} \frac{C_{O_2\infty}}{\chi} \psi R \frac{R^2}{\phi} \sinh \phi - C_{CO_2\infty} \right] \end{aligned} \quad (B.28)$$

ou

$$-\frac{D_{CO_2}}{Rh_{CO_2}} \left[\frac{k}{D_{CO_2}} \frac{C_{O_2\infty}}{\chi} \psi \frac{R^2}{\phi^2} (-\phi \cosh + \sinh \phi) \right] = B - \frac{k}{D_{CO_2}} \frac{C_{O_2\infty}}{\chi} \psi \frac{R^2}{\phi^2} \sinh \phi - C_{CO_2\infty} \quad (B.29)$$

Isolando-se B, tem-se,

$$B = -\frac{D_{CO_2}}{Rh_{CO_2}} \left[\frac{k}{D_{CO_2}} \frac{C_{O_2\infty}}{\chi} \psi \frac{R^2}{\phi^2} (-\phi \cosh + \sinh \phi) \right] + \frac{k}{D_{CO_2}} \frac{C_{O_2\infty}}{\chi} \psi \frac{R^2}{\phi^2} \sinh \phi + C_{CO_2\infty} \quad (B.30)$$

A solução geral para C_{CO_2} é

$$C_{CO_2}(r) = \frac{A}{r} + B - \frac{1}{r} \frac{k}{D_{CO_2}} \frac{C_{O_2\infty}}{\chi} \psi R \frac{R^2}{\phi^2} \sinh \frac{\phi r}{R} \quad (B.31)$$

Substituindo A e B na solução geral tem-se,

$$C_{CO_2}(r) = -\frac{D_{CO_2}}{Rh_{CO_2}} \left[\frac{k}{D_{CO_2}} \frac{C_{O_2^\infty}}{\chi} \psi \frac{R^2}{\phi^2} (-\phi \cosh \phi + \sinh \phi) \right] + \frac{k}{D_{CO_2}} \frac{C_{O_2^\infty}}{\chi} \psi \frac{R^2}{\phi^2} \sinh \phi +$$

$$+ C_{CO_2^\infty} - \frac{1}{r} \frac{k}{D_{CO_2}} \frac{C_{O_2^\infty}}{\chi} \psi R \frac{R^2}{\phi^2} \sinh \frac{\phi r}{R}$$
(B.32)

onde,

$$k = \frac{\phi^2 D_{O_2}}{R^2}$$
(B.33)

e,

$$\psi = \frac{h_{O_2} R}{D_{O_2}}$$
(B.34)

Desta forma,

$$C_{CO_2}(r) = -\frac{D_{CO_2}}{Rh_{CO_2}} \left[\frac{\phi^2 D_{O_2}}{R^2} \frac{1}{D_{CO_2}} \frac{C_{O_2^\infty}}{\chi} \frac{h_{O_2} R}{D_{O_2}} \frac{R^2}{\phi^2} (-\phi \cosh \phi + \sinh \phi) \right] + \frac{\phi^2 D_{O_2}}{R^2} \frac{1}{D_{CO_2}} \frac{C_{O_2^\infty}}{\chi}$$

$$\frac{h_{O_2} R}{D_{O_2}} \frac{R^2}{\phi^2} \sinh \phi + C_{CO_2^\infty} - \frac{1}{r} \frac{\phi^2 D_{O_2}}{R^2} \frac{1}{D_{CO_2}} \frac{C_{O_2^\infty}}{\chi} \frac{h_{O_2} R}{D_{O_2}} R \frac{R^2}{\phi^2} \sinh \frac{\phi r}{R}$$
(B.35)

ou

$$C_{CO_2}(r) = C_{CO_2^\infty} + \frac{C_{O_2^\infty}}{\chi} \frac{h_{O_2}}{h_{CO_2}} (\phi \cosh \phi - \sinh \phi) + \frac{C_{O_2^\infty}}{\chi} h_{O_2} \frac{h_{CO_2}}{h_{CO_2}} \frac{R}{D_{CO_2}} \sinh \phi - \frac{1}{r} \frac{h_{CO_2}}{h_{CO_2}}$$

$$\frac{RR}{D_{CO_2}} \frac{C_{O_2^\infty}}{\chi} h_{O_2} \sinh \frac{\phi r}{R}$$
(B.36)

ou

$$C_{CO_2}(r) = C_{CO_2^\infty} + \frac{C_{O_2^\infty}}{\chi} \frac{h_{O_2}}{h_{CO_2}} \left(\phi \cosh \phi - \sinh \phi + \psi' \sinh \phi - \frac{\psi' R}{r} \sinh \frac{\phi r}{R} \right)$$
(B.37)

A equação para o dióxido de carbono na polpa para o estado estacionário pode assim ser escrita como

$$C_{CO_2}(r) = C_{CO_2^\infty} + \frac{C_{O_2^\infty}}{\chi} \frac{h_{O_2}}{h_{CO_2}} \left(\chi' - \frac{\psi' R}{r} \sinh \frac{\phi r}{R} \right)$$
(B.38)

b) Equação que fornece a concentração de oxigênio na polpa para o estado estacionário:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[D_{O_2} r^2 \frac{\partial C_{O_2}}{\partial r} \right] - k C_{O_2} = 0 \quad (\text{B.39})$$

Condições de contorno

$$-D_{O_2} \frac{\partial C_{O_2}}{\partial r} \Big|_{r=R} = h_{O_2} (C_{O_2} \Big|_R - C_{O_2} \Big|_\infty) \quad (\text{B.40})$$

$$-D_{O_2} \frac{\partial C_{O_2}}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \text{ (simetria)} \quad (\text{B.41})$$

Condição inicial

$$C_{O_2} \Big|_{t=0} = C_{O_{2i}} \quad (\text{B.42})$$

Mas

$$\frac{\partial}{\partial r} \left[D_{O_2} r^2 \frac{\partial C_{O_2}}{\partial r} \right] = D_{O_2} \left[2r \frac{\partial C_{O_2}}{\partial r} + r^2 \frac{\partial^2 C_{O_2}}{\partial r^2} \right] \quad (\text{B.43})$$

e, a equação (B.39) se torna:

$$\frac{D_{O_2}}{r^2} \left[2r \frac{\partial C_{O_2}}{\partial r} + r^2 \frac{\partial^2 C_{O_2}}{\partial r^2} \right] - k C_{O_2} = 0 \quad (\text{B.44})$$

ou

$$D_{O_2} \frac{\partial^2 C_{O_2}}{\partial r^2} + \frac{2D_{O_2}}{r} \frac{\partial C_{O_2}}{\partial r} - k C_{O_2} = 0 \quad (\text{B.45})$$

ou

$$\frac{\partial^2 C_{O_2}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_{O_2}}{\partial r} - \frac{k}{D_{O_2}} C_{O_2} = 0 \quad (\text{B.46})$$

O problema se resume em resolver,

$$Y'' + \frac{2Y'}{r} - \frac{k}{D_{O_2}} Y = 0 \quad (\text{B.47})$$

Para a solução da equação (B.47) considere-se a mudança de variável dada por

$$rY = Z \quad (\text{B.48})$$

$$\text{assim, } Z' = Y + rY' \quad (\text{B.49})$$

$$e Z'' = Y' + rY'' + Y' = rY'' + 2Y' \quad (\text{B.50})$$

Multiplicando a equação (B.47) por r , resulta em

$$\underbrace{rY'' + 2Y'}_{z''} = \frac{k}{D_{O_2}} \underbrace{rY}_{z} = 0 \quad (\text{B.51})$$

e fazendo as substituições, obtém-se

$$Z'' - \frac{k}{D_{O_2}} Z = 0 \quad (\text{B.52})$$

Como $\frac{k}{D_{O_2}} > 0$, a solução geral da equação (B.52) é

$$Z(r) = A \operatorname{senh} \sqrt{\frac{k}{D_{O_2}}} r + B \operatorname{cosh} \sqrt{\frac{k}{D_{O_2}}} r \quad (\text{B.53})$$

Logo, Y é

$$Y(r) = \frac{A}{r} \operatorname{senh} \sqrt{\frac{k}{D_{O_2}}} r + \frac{B}{r} \operatorname{cosh} \sqrt{\frac{k}{D_{O_2}}} r \quad (\text{B.54})$$

e segue então que

$$C_{O_2}(r) = \frac{A}{r} \operatorname{senh} \sqrt{\frac{k}{D_{O_2}}} r + \frac{B}{r} \operatorname{cosh} \sqrt{\frac{k}{D_{O_2}}} r \quad (\text{B.55})$$

Seja $\lambda = \sqrt{\frac{k}{D_{O_2}}}$, então como C_{O_2} deve satisfazer as condições de contorno dadas, tem-se

$$\frac{\partial C_{O_2}}{\partial r} = A \left(\frac{\lambda r \operatorname{cosh} \lambda r - \operatorname{senh} \lambda r}{r^2} \right) + B \left(\frac{\lambda r \operatorname{senh} \lambda r - \operatorname{cosh} \lambda r}{r^2} \right) \quad (\text{B.56})$$

Pela condição de simetria sabe-se que, para $r=0$, $\frac{\partial C_{O_2}}{\partial r} = 0$, donde se concluiu pela equação (B.56) que $B=0$.

Assim,

$$C_{O_2}(r) = \frac{A}{r} \operatorname{senh} \sqrt{\frac{k}{D_{O_2}}} r \quad (\text{B.57})$$

Para a outra condição de contorno tem-se,

$$-D_{O_2} \frac{\partial C_{O_2}}{\partial r} \Big|_{r=R} = h_{O_2} (C_{O_2R} - C_{O_2\infty}) \quad (\text{B.58})$$

ou

$$-D_{O_2} A \left(\cosh \sqrt{\frac{k}{D_{O_2}}} R \sqrt{\frac{k}{D_{O_2}}} R - \operatorname{senh} \sqrt{\frac{k}{D_{O_2}}} R \right) \frac{1}{R^2} = h_{O_2} (C_{O_2R} - C_{O_2\infty}) \quad (\text{B.59})$$

ou

$$A = - \frac{h_{O_2} (C_{O_2R} - C_{O_2\infty}) R^2}{\left(R \sqrt{\frac{k}{D_{O_2}}} \cosh \sqrt{\frac{k}{D_{O_2}}} R - \operatorname{senh} \sqrt{\frac{k}{D_{O_2}}} R \right) D_{O_2}} \quad (\text{B.60})$$

Definindo,

$$\phi = \sqrt{\frac{kR^2}{D_{O_2}}}, \quad \sqrt{\frac{k}{D_{O_2}}} = \frac{\phi}{R}, \text{ e} \quad \operatorname{senh} \sqrt{\frac{k}{D_{O_2}}} r = \operatorname{senh} \frac{\phi r}{R}$$

Da equação (B.57) tem-se

$$C_{O_2}(R) = \frac{A}{R} \operatorname{senh} \sqrt{\frac{k}{D_{O_2}}} R = \frac{A}{R} \operatorname{senh} \phi \quad (\text{B.61})$$

Voltando-se agora à equação (B.58) tem-se

$$D_{O_2} A \left(\sqrt{\frac{k}{D_{O_2}}} R \cosh \sqrt{\frac{k}{D_{O_2}}} R - \operatorname{senh} \sqrt{\frac{k}{D_{O_2}}} R \right) \frac{1}{R^2} = -h_{O_2} (C_{O_2R} - C_{O_2\infty}) R^2 \quad (\text{B.62})$$

ou

$$D_{O_2} A (\phi \cosh \phi - \operatorname{senh} \phi) = (-h_{O_2} C_{O_2R} + h_{O_2} C_{O_2\infty}) R^2 \quad (\text{B.63})$$

ou

$$D_{O_2} A (\phi \cosh \phi - \operatorname{senh} \phi) + h_{O_2} R^2 C_{O_2R} = h_{O_2} C_{O_2\infty} R^2 \quad (\text{B.64})$$

ou

$$D_{O_2} A (\phi \cosh \phi - \operatorname{senh} \phi) + h_{O_2} R^2 \frac{A}{R} \operatorname{senh} \phi = h_{O_2} C_{O_2\infty} R^2 \quad (\text{B.65})$$

ou

$$D_{O_2} A \left(\phi \cosh \phi - \sinh \phi + \frac{h_{O_2} R}{D_{O_2}} \sinh \phi \right) = h_{O_2} C_{O_2^\infty} R^2 \quad (\text{B.66})$$

ou

$$D_{O_2} A \left(\phi \cosh \phi + \left(\frac{h_{O_2} R}{D_{O_2}} - 1 \right) \sinh \phi \right) = h_{O_2} C_{O_2^\infty} R^2 \quad (\text{B.67})$$

Seja,

$$\chi = \phi \cosh \phi + \left(\frac{h_{O_2} R}{D_{O_2}} - 1 \right) \sinh \phi \quad (\text{B.68})$$

tem-se, da equação (B.67),

$$A D_{O_2} \chi = h_{O_2} C_{O_2^\infty} R^2 \quad (\text{B.69})$$

ou

$$A = \frac{h_{O_2} C_{O_2^\infty} R^2}{D_{O_2} \chi} \quad (\text{B.70})$$

Então, substituindo o valor de A da equação (B.72) na equação (B.57) tem-se

$$C_{O_2}(r) = \frac{h_{O_2} C_{O_2^\infty} R^2}{D_{O_2} \chi} \frac{1}{r} \sinh \frac{\phi r}{R} \quad (\text{B.71})$$

Seja, $\psi = \frac{h_{O_2} R}{D_{O_2}}$, tem-se, da equação (B.68),

$$\chi = \phi \cosh \phi + (\psi - 1) \sinh \phi \quad (\text{B.72})$$

A equação para o oxigênio na polpa para o estado estacionário pode então ser escrita como:

$$C_{O_2}(r) = \frac{C_{O_2^\infty}}{\chi} \frac{\psi R}{r} \sinh \frac{\phi r}{R} \quad (\text{B.73})$$

APÊNDICE C

**MONTAGEM E CALIBRAÇÃO DO SISTEMA DE MEDIÇÃO DE
TEMPERATURA**

APÊNDICE C

MONTAGEM E CALIBRAÇÃO DO SISTEMA DE MEDIÇÃO DE TEMPERATURA

Um sistema de medição de boa qualidade deve ser capaz de apresentar medidas com pequenos erros de medição. A perfeita caracterização destes erros é de grande importância para que o resultado da medição possa ser determinado de maneira segura. Através da calibração é possível obter a curva de erros de um sistema de medição e, em função destas informações, o desempenho do sistema de medição pode ser determinado segundo Gonçalves (1995).

A seguir será apresentada a calibração do sistema de medição de temperatura, descrevendo os equipamentos e os processos. As curvas de calibração são apresentadas após a descrição dos equipamentos e dos processos. Foram realizadas calibrações para os termopares utilizados no controle da temperatura do experimento.

A calibração dos termopares foi realizada nas mesmas condições de utilização no experimento.

C.1 - CONSTRUÇÃO DOS TERMOPARES

Os termopares utilizados são todos de cobre-constantan, tipo T. Foram utilizados termopares da marca OMEGA e termopares feitos no laboratório.

A solda dos fios de cobre e constantan foi realizada numa bancada disponível no Núcleo de Pesquisa em Refrigeração, Ventilação e Condicionamento de Ar (NRVA) do Departamento de Engenharia Mecânica, da UFSC. O equipamento utilizado para solda é apresentado na Figura C.1.

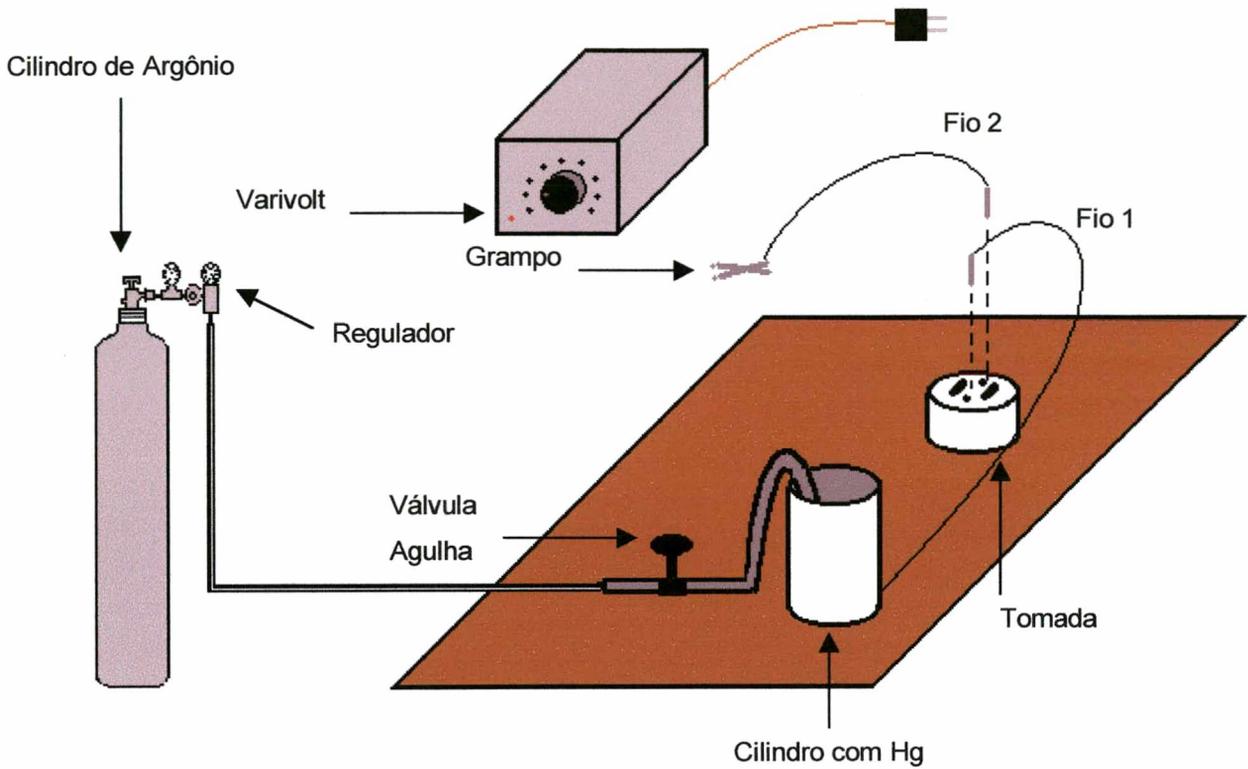


Figura C.1 - Equipamento utilizado na solda dos termopares.

Para realização da solda, mercúrio foi colocado no cilindro pequeno e permanece em contato com o varivolt pelo fio 1. Na sequência é aberto o cilindro de argônio, que expulsa o ar acima do mercúrio, criando uma atmosfera sem oxigênio, visto que o argônio é mais pesado que o ar. No grampo é fixada a junção (termopar) que se deseja soldar. Quando esta é colocada em contato com o mercúrio o sistema elétrico é fechado provocando um curto circuito que funde o termopar na ausência de oxigênio.

As formas esquemáticas da construção dos termopares são apresentadas nas Figuras C.2 e C.3. A Figura C.2 mostra os termopares utilizados para ler as temperaturas da superfície da maçã, e a Figura C.3 os termopares para ler as temperaturas do ar.

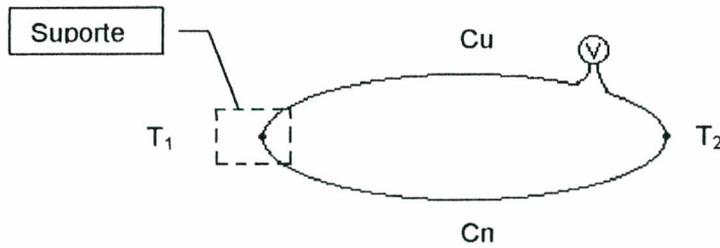


Figura C.2 - Termopar utilizado para medir a temperatura da superfície da maçã.

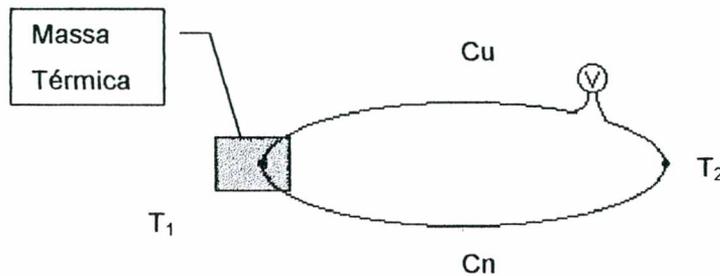


Figura C.3 - Termopar utilizado para medir a temperatura do ar.

As duas junções são mantidas a diferentes temperaturas (T_1 e T_2); a temperatura T_1 representa a temperatura a ser lida e T_2 a temperatura do gelo fundente, $0\text{ }^\circ\text{C}$. A diferença de temperatura induz uma diferença de potencial que é lida em um microvoltímetro.

C.2 - CALIBRAÇÃO DO SISTEMA DE MEDIÇÃO DE TEMPERATURA

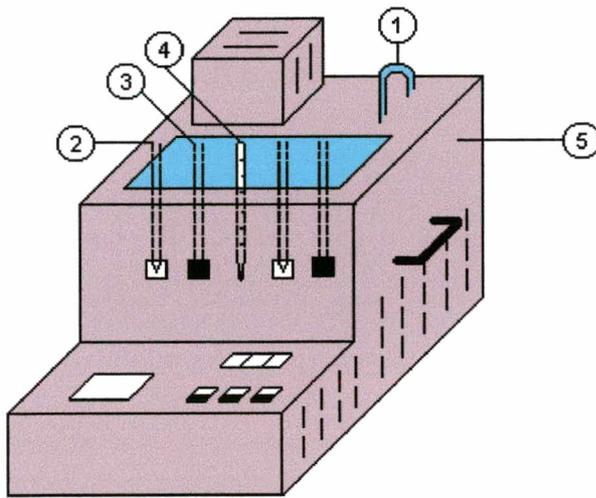
A diferença de potencial elétrico (ddp) resultante é produzida entre um termopar que está na temperatura a ser medida e outro que está a $0\text{ }^\circ\text{C}$. Essa ddp é convertida para temperatura através da curva de calibração, com referência à $0\text{ }^\circ\text{C}$. A temperatura $0\text{ }^\circ\text{C}$ foi tomada como referência em função de existirem dados padrões que possibilitam a comparação com os resultados da calibração e também em função da facilidade de se obter tal temperatura através de um banho de gelo fundente. A calibração do sistema de medição de temperatura baseou-se, portanto, na obtenção da curva de calibração dos termopares com a junta de referência à $0\text{ }^\circ\text{C}$.

C.2.1 - Descrição do equipamento de calibração do sistema de medição de temperatura (SMT)

O equipamento de calibração do SMT foi constituído de um banho termostaticado, marca MicroQuímica, modelo MQTC 99-20, que mantinha a temperatura constante através da circulação do fluido do banho. O fluido utilizado no banho foi uma mistura de água com álcool. A adição do álcool na água foi feita para conseguir temperaturas de calibração abaixo e próximas de 0 °C, necessárias nos termopares que monitoram a temperatura do freezer. Os termopares foram mergulhados no banho termostaticado juntamente com um termômetro padrão, e as juntas de referência foram mantidas num banho de gelo fundente. O termômetro padrão foi do tipo de coluna de mercúrio, marca INCOTERM, com divisão de escala de 0,1 °C, e escala de 0 a 50 °C. Esses termômetros foram aferidos pelo LabMetro-UFSC (Gonçalves, 1994), contra padrões certificados. A temperatura do banho foi variada através do controle de temperatura do próprio banho termostaticado. O termômetro padrão foi parcialmente imerso no gelo fundente juntamente com os termopares, os quais foram envoltos por um tubo de vidro contendo óleo, com resistência elétrica e condutibilidade térmica alta, a fim de mantê-los eletricamente isolados uns dos outros. Os termopares que possuíam uma massa térmica foram pintados com esmalte de unha, de forma a isolá-los eletricamente. O gelo fundente foi acondicionado em uma garrafa térmica com uma tampa de isopôr. O isopôr foi utilizado como isolamento térmico, o que permitia a obtenção de banhos com temperatura constante, sendo este furado de forma a encaixar o tubo de vidro com o termopar mergulhado em óleo (Capella-Texaco). A leitura de voltagem foi feita no microvoltímetro a partir do canal selecionado na chave seletora de canais. Esta chave seletora é constituída de dezesseis canais.

Os termopares utilizados foram distribuídos em um freezer, uma geladeira e no ambiente.

O esquema do equipamento de calibração é mostrado na Figura C.4.



- 1 – Circulador de fluido
- 2 – Termopar tipo T (OMEGA)
- 3 – Termopar com massa térmica, cobre / constantan
- 4 – Termômetro padrão
- 5 – Banho termostatizado
- 6 – Microvoltímetro
- 7 – Chave seletora de canais
- 8 – Garrafa térmica
- 9 – Óleo Capella 68 da Texaco
- 10 – Isolamento de isopôr
- 11 – Gelo fundente
- 12 – Termopar em gelo fundente

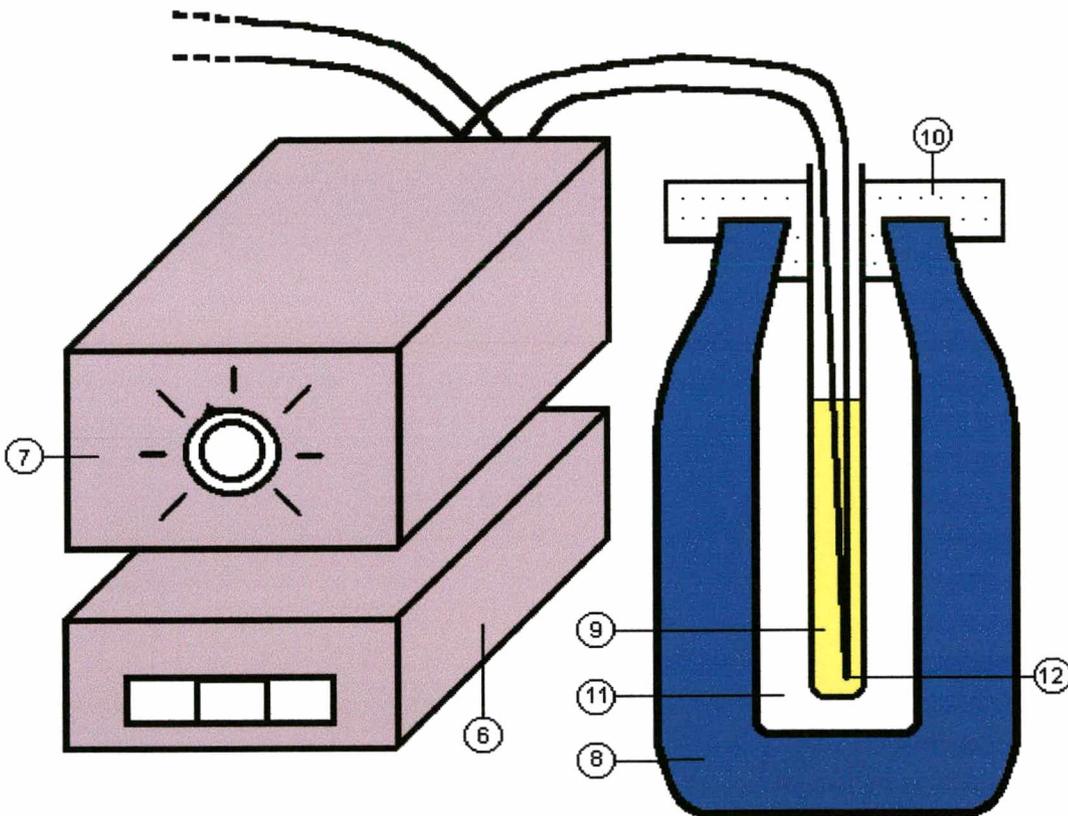


Figura C.4 - Sistema de calibração.

C.2.2 - Descrição do processo de calibração do SMT

Leituras de diferença de potencial elétrico foram feitas juntamente com as temperaturas que as geraram. As leituras de ddps foram feitas através de um

microvoltímetro conectado a uma chave seletora de canais e as de temperatura através de um termômetro padrão. Um banho de gelo fundente serviu de junta de referencia a 0 °C. Esta temperatura foi conferida através de um termômetro durante todo o processo de calibração.

Para obtenção de um ponto de calibração, ajustou-se a temperatura do banho para a temperatura desejada, esperou-se a estabilização da temperatura e então foi feita a leitura de diferença de potencial e temperatura.

A faixa de temperatura utilizada na calibração foi de aproximadamente -3 °C à 40 °C. A agitação do banho foi feita pelo equipamento com o objetivo de evitar a estratificação na sua temperatura.

C.2.3 - Cuidados observados na calibração do SMT

Na calibração do SMT foram tomados alguns cuidados com o objetivo de minimizar possíveis erros, os quais encontram-se listados a seguir:

- 1) O banho termostatizado possuía agitação por circulação do fluido do banho, o que mantia uma boa homogeneização.
- 2) Todos os tempos de estabilização necessários à obtenção do regime estacionário foram obedecidos.
- 3) Correntes parasitas entre os termopares na junta de referência foram evitadas colocando-se em invólucros preenchidos com óleo (Capella-Texaco), além de serem pintados com esmalte.
- 4) O termômetro padrão foi aferido (Gonçalves, 1994).
- 5) A temperatura ambiente foi mantida em um nível praticamente constante durante o processo de calibração.
- 6) As garrafas térmicas receberam tampas de isopôr com o objetivo de evitar variações de temperatura durante todo o processo de obtenção dos pontos de calibração.
- 7) O banho de gelo fundente foi triturado, diluído em água e mantido a 0 °C.

C.2.4 - Resultados da calibração do SMT

Os pontos de calibração foram constituídos pela temperatura padrão lida pelo termômetro no banho termostaticado, pela temperatura da junta de referência em gelo fundente, e pela diferença de potencial gerada pelos termopares.

Foram levantadas curvas de calibração correspondentes aos termopares utilizados. As curvas de calibração foram levantadas para o intervalo de temperatura de utilização do termopar em questão. A aproximação das curvas por regressão linear foi muito boa, resultando equações de retas com coeficientes de correlação linear (R^2) muito bons, conforme os apresentados a seguir. As equações lineares resultantes dos dados experimentais foram obtidas através de um processo gráfico.

A equações da calibração para os termopares que foram utilizados são apresentadas na Tabela C1.

Tabela C1 – Equações de calibração para os termopares utilizados nos experimentos.

TERMOPAR	EQUAÇÕES	R^2
F1	$y = -2,57919E-02x - 1,31116E-01$	9,99940E-01
F3	$y = -2,42741E-02x - 2,59829E-01$	9,99935E-01
F4	$y = -2,58238E-02x - 2,18096E-01$	9,99913E-01
A1	$y = -2,44653E-02x + 8,61123E-01$	9,99973E-01
A2	$y = -2,45741E-02x + 7,16504E-01$	9,99910E-01
A3	$y = -2,44933E-02x + 7,62665E-01$	9,99941E-01
GS1	$y = -2,58786E-02x - 1,93629E+00$	9,99914E-01
GS2	$y = -2,59307E-02x - 1,71620E+00$	9,99914E-01
FS1	$y = -2,57603E-02x - 1,76518E+00$	9,99936E-01

FS2	$y = -2,59255E-02x - 1,77481E+00$	9,99897E-01
AS2	$y = -2,45849E-02x + 4,40714E-01$	9,99968E-01
AF1	$y = -2,58123E-02x - 1,33887E-01$	9,99949E-01
AFS1	$y = -2,45171E-02x + 5,55205E-01$	9,99952E-01
AAS1	$y = -2,44770E-02x + 8,19032E-01$	9,99968E-01
AG1	$y = -2,44713E-02x + 7,62435E-01$	9,99986E-01
GI1	$y = -2,45903E-02x + 5,60085E-01$	9,99985E-01

G: Geladeira

F: Freezer

A: Ambiente

S: Superfície da maçã

I: Dentro da maçã

Os resultados obtidos para R^2 comprovam a boa metodologia de calibração dos termopares.

APÊNDICE D

ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS

APÊNDICE D

ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS

As análises cromatográficas neste trabalho são de fundamental importância, sendo descritos aqui o equipamento, a configuração utilizada nas análises, assim como a determinação das curvas de calibração.

A cromatografia é o processo físico-químico que permite separar, isolar e identificar com os devidos padrões os componentes de uma mistura de substâncias (Lara, 1999). Sendo utilizada neste trabalho a cromatografia gasosa.

Basicamente o sistema utilizado, assim como todos os outros, é composto de uma fonte de gás de arraste, um controlador de vazão e ou pressão, um sistema de injeção de amostra, uma coluna cromatográfica, um sistema de detecção e um integrador.

A escolha da coluna cromatográfica é importante, visto que existe aquela mais adequada para separação de uma dada mistura de substâncias. A mistura de substâncias que foi analisada aqui é composta pelos seguintes componentes: O₂, CO₂, N₂ e H₂O. Os componentes O₂ e N₂, por terem estruturas muito semelhantes, são difíceis de serem separados na maioria das colunas, inclusive na coluna utilizada nas análises, que foi uma PORAPAQ Q, de 21/09/1995. Este problema foi contornado utilizando-se como gás de arraste o próprio N₂, onde o nitrogênio da amostra acaba se diluindo com o gás de arraste. Desta situação veio a escolha do gás de arraste, embora o nitrogênio seja um gás de arraste com uma sensibilidade menor que o H₂, por exemplo. As análises perderam um pouco em sensibilidade pela escolha do nitrogênio como gás de arraste, mas ganharam porque amostras que apresentam concentrações muito diferentes dos componentes (Exemplo, 97% de x contra 3% de y) normalmente perdem em resolução para os componentes em menor proporção. O cromatógrafo gasoso utilizado na análise foi um Shimadzu GC - 8APT, com detetor de condutividade térmica.

A determinação das concentrações dos componentes nas amostras eram feitas para O₂, CO₂ e H₂O. A água em situações de saturação era desprezada e a determinação das concentrações eram feitas somente para o O₂ e CO₂. Esta

consideração é válida porque experimentalmente isto acontece e na determinação das frações molares dos componentes, o número de moles totais utilizados é proveniente da equação dos gases ideais e não da soma do número de moles de cada componente.

O sucesso dos resultados obtidos vem de uma série de cuidados com o manuseio das amostras:

- 1) Não aquecer a ponta da seringa com as mãos, pois isto pode provocar um aumento de pressão interna, expulsando amostra da seringa e portanto diminuindo o número de moles totais da amostra.
- 2) Quando a amostra estava um pouco distante do injetor, foi tomado o cuidado de coletar um pouco a mais de amostra na seringa; expulsando este excedente no caminho, evitando contaminação.
- 3) Sempre que possível a seringa era purgada (limpa) com a própria amostra.

Os tempos de retenção dos componentes (O_2 , CO_2 , e H_2O) na coluna foram obtidos a partir da injeção dos componentes puros.

Para a obtenção do número de moles, foram levantadas curvas de calibração de cada um dos componentes (O_2 , CO_2 , e H_2O) puros.

A curva de calibração para o O_2 é obtida a partir de pelo menos duas injeções de oxigênio puro para dois volumes diferentes.

Um exemplo de levantamento da curva de calibração para o O_2 é feito a seguir, e refere-se à calibração realizada no dia 20 de setembro de 1999.

Na Figura D.1 são mostrados os picos dos cromatogramas obtidos a partir de duas injeções de oxigênio com volume de 0,04 mL e duas injeções com volume de 0,02 mL. Observa-se na figura que picos menores aparecem entre os de oxigênio, que indica a presença de água. Esta água pode ser proveniente do próprio cilindro de oxigênio ou de contaminação de vapor d'água da atmosfera. Os resultados indicados no integrador são apresentados na Tabela D.1.

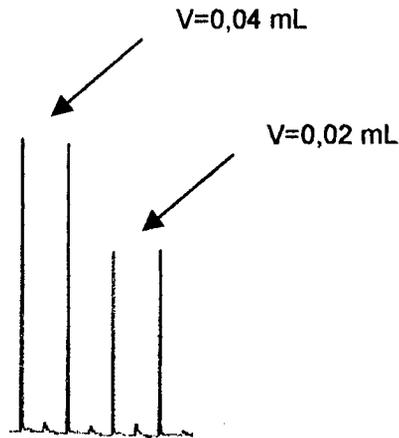


Figura D.1 – Cromatograma de 4 injeções de oxigênio puro.

Tabela D.1 – Resultados obtidos do cromatograma.

Número do pico	Tempo	Área	% de área
1	1,002	4932	26,7827
2	2,922	681	3,7006
3	4,818	4872	26,4569
4	6,733	480	2,6084
5	8,58	3018	16,3908
6	10,49	836	4,5395
7	12,472	3192	17,3325
8	14,39	403	2,1886
	Total	18413	100

Os picos 1 e 3 são para o volume injetado de 0,04 mL, resultando numa área média de 4902, e os picos 5 e 7 são para o volume injetado de 0,02 mL, resultando numa área média de 3105. Os outros picos são referentes à água.

Com as informações do cromatograma, juntamente com a temperatura ambiente, a pressão atmosférica e a constante universal dos gases, é possível calcular o número de moles para aquele volume injetado. A Tabela D.2 apresenta um resumo destas informações que são graficadas na Figura D.2.

Tabela D.2 – Dados para obtenção da curva de calibração do oxigênio.

Volume injetado (m ³)	Área	Temp. (K)	Pressão (Pa)	R (J/mol K)	n =PV/RT (moles)
0	0				0
2,00E-08	3105	298,5	101300	8,314	8,1637E-07
4,00E-08	4902	298,5	101300	8,314	1,6327E-06

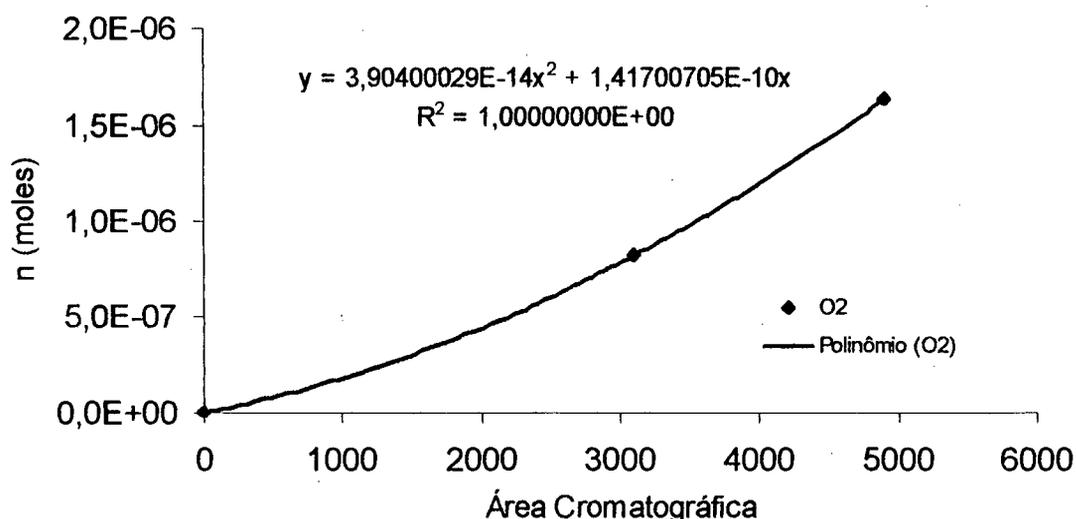


Figura D.2 – Curva de calibração do oxigênio.

Na Figura D.2 é apresentada uma equação de um polinômio que descreve o comportamento dos pontos experimentais. A ordenada descreve o número de moles enquanto a abscissa descreve a área cromatográfica. Uma vez que a calibração foi realizada com oxigênio puro, a equação que relaciona a área cromatográfica com o número de moles foi ajustada para o ar atmosférico.

Para o gás carbônico a curva de calibração é levantada a partir de uma mistura padrão de calibração disponível no laboratório, com 10,1% de CO₂. Da mesma forma que para o oxigênio, é apresentado um exemplo de uma curva de calibração obtida naquele dia (20 de setembro).

Na Figura D.3 são mostrados os picos dos cromatogramas obtidos a partir de duas injeções da mistura padrão de calibração, para volumes de 0,02 e 0,04 mL. Observa-se na figura que são vários os componentes presentes na mistura, interessando para o trabalho somente o pico do gás carbônico que é identificado pelo tempo de retenção. A Tabela D.2 apresenta os resultados indicados no registrado.

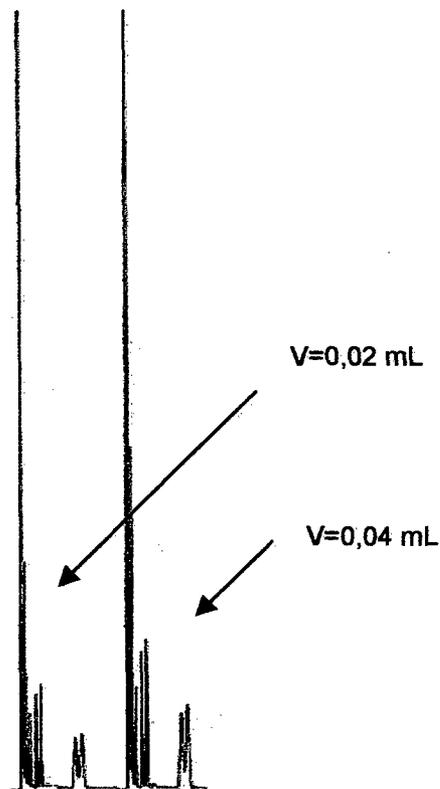


Figura D.3 – Cromatograma de duas injeções da mistura padrão de calibração.

Tabela D.3 – Resultados obtidos do cromatograma.

Número do pico	Tempo	Área	% de área
1	0,887	40797	24,1382
2	1,213	3961	2,3436
3	1,543	1867	1,1046
4	2,09	2998	1,7738
5	2,448	3978	2,3537
6	2,995	316	0,1870
7	5,295	4288	2,5371
8	5,793	5463	3,2323
9	8,973	653	0,3864

Tabela D.3 – Resultados obtidos do cromatograma (continuação)

Número do pico	Tempo	Área	% de área
10	9,607	68816	40,7162
11	9,933	7154	4,2328
12	10,263	3064	1,8129
13	10,81	4623	2,7353
14	11,167	6067	3,5896
15	11,715	397	0,2349
16	14,02	6426	3,8021
17	14,513	8146	4,8197
	Total	169014	100

Os valores selecionados na tabela são para o componente CO₂.

Com as informações do cromatograma, juntamente com a temperatura ambiente, a pressão atmosférica e a constante universal dos gases, é possível calcular o número de moles de CO₂ para aquele volume injetado. O número de moles de CO₂ equivale a 10,1% do número de moles totais. A Tabela D.4 apresenta um resumo destas informações que são graficadas na Figura D.4.

Tabela D.4 – Dados para obtenção da curva de calibração do gás carbônico.

Volume injetado (m ³)	Área	Temp. (K)	Pressão (Pa)	R (J/mol K)	n _{total} = PV/RT (moles)	n _{CO2} (10,1% n _{total})
0	0				0	0
2,00E-08	1867	298,5	101300	8,314	8,1637E-07	8,2453E-08
4,00E-08	3064	298,5	101300	8,314	1,6327E-06	1,6491E-07

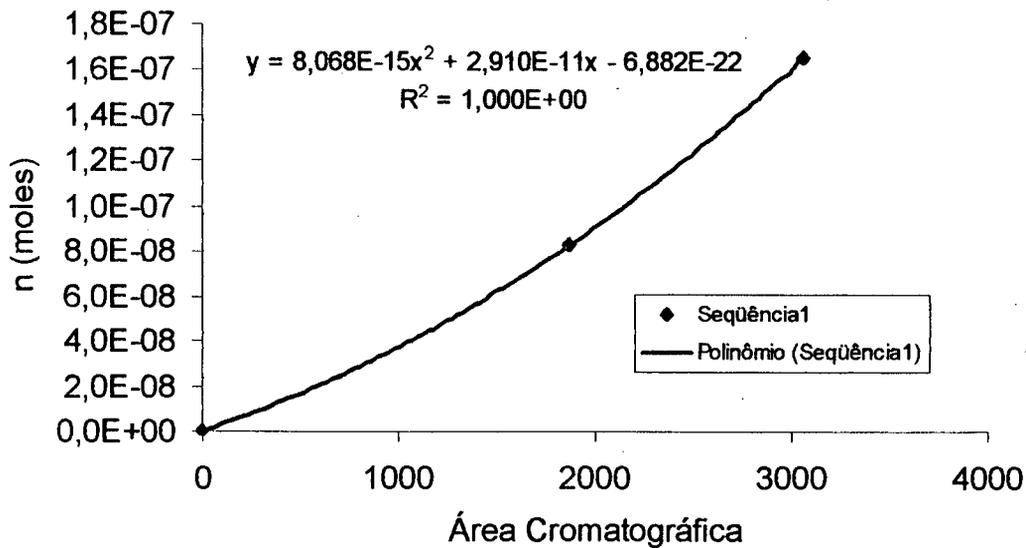


Figura D.4 – Curva de calibração do gás carbônico.

A interpretação da Figura D.4 é idêntica a da Figura D.2.

Um exemplo de levantamento da curva de calibração para a água é apresentado a seguir. Esta curva de calibração é a mais difícil de ser obtida experimentalmente. Para tal foi construído um saturador. O saturador é apresentado na Figura D.5. Nitrogênio é borbulhado em água por um certo tempo e depois coleta-se a amostra espetando a seringa na mangueira de saída. A amostra coletada é composta de nitrogênio que se dilui com o gás de arraste na análise e vapor d'água saturado na atmosfera. A condição de saturação é utilizada para determinar a pressão parcial de água na amostra. A pressão de vapor d'água foi determinada pela equação de Antoine, $\ln(P_{\text{vap}}) = 18,3036 - 3816,44/(-46,13+T)$. Para a temperatura ambiente é determinada a pressão de vapor d'água, e o número de moles de água pela equação $n_{\text{H}_2\text{O}} = (P_{\text{vap}} V_{\text{injetado}}) / RT$.

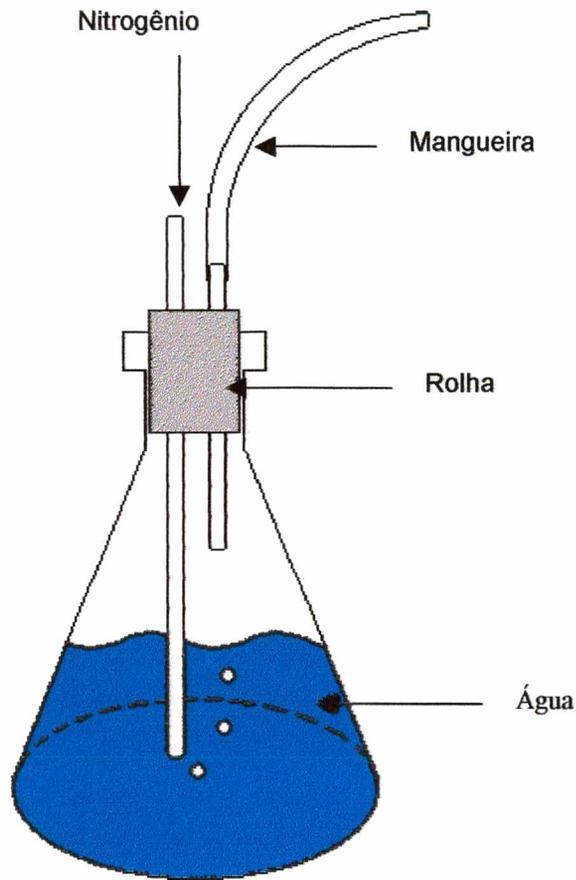


Figura D.5 – Saturador de água.

Na Figura D.6 é apresentado um cromatograma de 6 injeções de amostras coletadas no saturador, contém água.

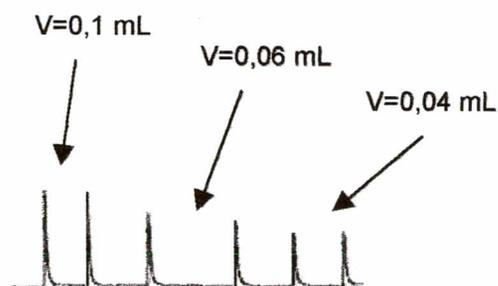


Figura D.6 – Cromatograma de 6 injeções de vapor d'água.

Seguindo o mesmo procedimento já descrito anteriormente e fazendo-se a mesma interpretação da curva de calibração do oxigênio e gás carbônico, pode-se apresentar a curva de calibração para o vapor d'água (Figura D.7) e a tabela com os dados para o traçado da curva de calibração (Tabela D.5).

Tabela D.5 – Dados para obtenção da curva de calibração da água.

Volume injetado (m ³)	Área	Temp. (K)	Pressão parcial (Pa)	R (J/mol K)	n =PV/RT (moles)
0	0				0
4,00E-08	3819	298,5	3209,029	8,314	5,1722E-08
6,00E-08	4617	298,5	3209,029	8,314	7,7584E-08
1,00E-07	6188	298,5	3209,029	8,314	1,2931E-07

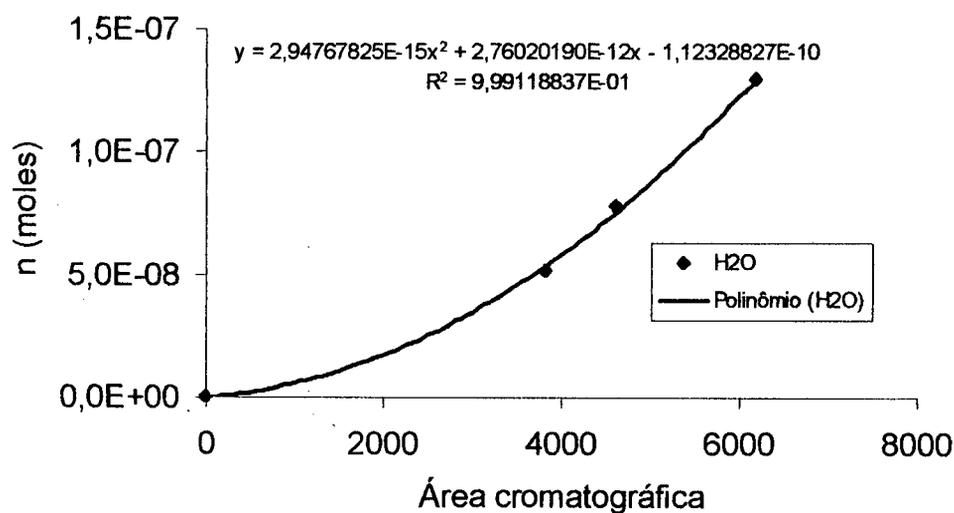


Figura D.7 – Curva de calibração do vapor d'água.

Uma vez obtidas as curvas de calibração de todos os componentes, pode-se determinar o número de moles de cada componente quando ele estiver presente em uma amostra.

Basicamente foram analisados dois tipos de amostras em todos os experimentos, uma proveniente do armazenamento em atmosfera controlada e outra

do ar atmosférico. Os cromatogramas resultantes das amostras do armazenamento em atmosfera controlada e ar atmosférico são semelhantes ao apresentado na Figura D.8.

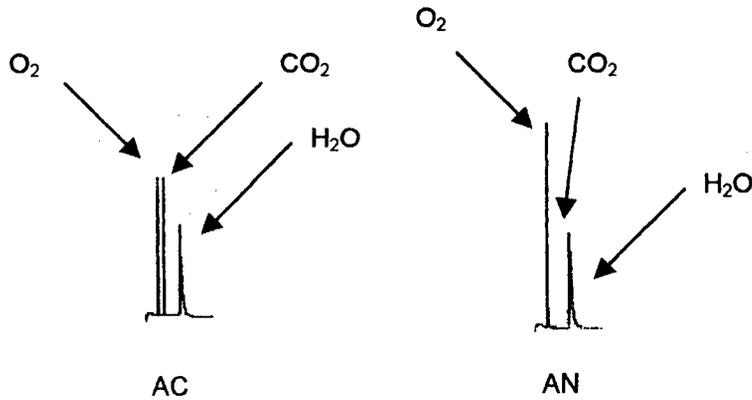


Figura D.8 – Cromatogramas de injeções de amostras com atmosfera controlada e ar atmosférico, respectivamente.

Os picos obtidos das amostras da atmosfera controlada se caracterizam por terem quantidades de oxigênio e gás carbônico muito semelhantes, o que não acontece com o ar atmosférico.

APÊNDICE E

FICHAS DE COLETA DE DADOS DOS EXPERIMENTOS

APÊNDICE E

FICHAS DE COLETA DE DADOS DOS EXPERIMENTOS

As fichas de coletas de dados dos experimentos foram elaboradas porque não havia um sistema de aquisição de dados "on-line" e para que as informações ficassem guardadas de forma organizada para posterior análise.

As duas fichas mais utilizadas foram as do controle de temperatura e do controle de vazão do sistema de armazenamento.

Inicialmente é apresentada a ficha denominada "Histórico do Ensaio", onde foram anotadas todas as informações sobre a maçã, datas, etc..

A ficha seguinte é para o controle de temperatura. Nesta ficha há espaço para preencher a data e a hora da análise, se amostra é para cromatografia ou não, e os números de 1 à 19 representam os canais da chave seletora de canais e seus respectivos termopares. O espaço abaixo dos números foi preenchido com os valores das microvoltagens.

Para a vazão, a ficha possui além das informações de data, horário e se a amostra é para cromatografia, os campos de vazões de entrada e saída das câmaras de armazenamento. E, para a situação em que a vazão de entrada da atmosfera controlada estiver desregulada, existe um campo para colocar a vazão já ajustada.

Por fim é apresentada a ficha que identifica o número colocado na seringa de armazenagem com o respectivo ponto de coleta.

As principais fichas utilizadas estão apresentadas a seguir, não esquecendo também das planilhas para cálculos diversos. Estas planilhas estão comentadas no capítulo de resultados experimentais.

Fichas de controle de vazão:

AMOSTRA PARA CROMATOGRAFIA: SIM <input type="checkbox"/> NÃO <input type="checkbox"/>					
Data:			Horário:		
Vazão (A.C.) de entrada lida [ml/s]			Vazão de entrada ajustada [ml / s]		
CO ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	O ₂	N ₂
Vol./ tempo					
Vazão					
%					

Vazão de saída nas câmaras de atmosfera controlada [ml/s]					
2	3	4	5	7	8
Câmaras de ar atmosférico					
1		6		9	

AMOSTRA PARA CROMATOGRAFIA: SIM <input type="checkbox"/> NÃO <input type="checkbox"/>					
Data:			Horário:		
Vazão (A.C.) de entrada lida [ml/s]			Vazão de entrada ajustada [ml / s]		
CO ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	O ₂	N ₂
Vol./ tempo					
Vazão					
%					

Vazão de saída nas câmaras de atmosfera controlada [ml/s]					
2	3	4	5	7	8
Câmaras de ar atmosférico					
1		6		9	

Coleta de amostras para cromatografia:

DATA: / /		HORA: : : .	
AMOSTRA	LOCAL DE COLETA		
	Entrada das câmaras com Atmosfera Controlada		
	Entrada das câmaras com Atmosfera Controlada		
	Saída da Câmara 1 A.C.		
	Saída da Câmara 2 A.C.		
	Saída da Câmara 3 A.C.		
	Saída da Câmara 4 A.C.		
	Saída da Câmara 5 A.C.		
	Saída da Câmara 6 A.C.		
	Entrada das câmaras com ar atmosférico		
	Entrada das câmaras com ar atmosférico		
	Saída da Câmara 1 A.A.		
	Saída da Câmara 2 A.A.		
	Saída da Câmara 3 A.A.		
	*		
	Concentração interna da câmara 1 A.C.		
	Concentração na casca da câmara 1 A.C.		
	*		
	*		
	*		

APÊNDICE F

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

APÊNDICE F

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste apêndice são apresentados os resultados experimentais dos cinco ensaios realizados.

PRIMEIRO ENSAIO EXPERIMENTAL

Os resultados do experimento de determinação da massa específica são apresentados na Tabela F.1.

Tabela F.1 – Massa específica média das maçãs 'Gala' utilizadas no primeiro ensaio.

Maças	D1 horiz. (cm)	D2 Vert. (cm)	D _{médio} (cm)	R _{médio} (m)	Massa (kg)	Altura Becker (cm)	Volume (m ³)	Raio ** (m)	ρ (kg/m ³)
1	7,15	5,58	6,37	0,032	0,141	2,71	0,000159	0,034	890,56
2	6,86	6,67	6,77	0,034	0,149	2,96	0,000173	0,035	861,45
3	6,78	5,89	6,33	0,032	0,136	2,57	0,000151	0,033	905,86
4	6,62	6,02	6,32	0,032	0,131	2,50	0,000146	0,033	897,95
5	6,92	5,95	6,43	0,032	0,135	2,63	0,000154	0,033	881,67
6	6,90	6,18	6,54	0,033	0,142	2,78	0,000163	0,034	871,21
7	6,92	6,08	6,50	0,032	0,139	2,70	0,000158	0,034	880,16
8	6,65	6,26	6,46	0,032	0,137	2,58	0,000151	0,033	906,68
9	6,62	6,18	6,40	0,032	0,138	2,61	0,000153	0,033	903,26
10	6,86	6,01	6,43	0,032	0,132	2,54	0,000148	0,033	890,88
11	6,82	5,70	6,22	0,031	0,129	2,43	0,000142	0,032	908,12
12	6,63	6,05	6,34	0,032	0,126	2,45	0,000143	0,032	882,95
13	6,88	6,20	6,54	0,033	0,136	2,70	0,000158	0,034	863,10
14	6,83	6,29	6,56	0,033	0,144	2,74	0,000160	0,034	899,80
15	6,68	5,98	6,33	0,032	0,127	2,35	0,000137	0,032	928,07
16	6,60	5,78	6,19	0,031	0,125	2,25	0,000131	0,032	950,44
17	6,82	6,05	6,44	0,032	0,132	2,41	0,000141	0,032	938,37
18	6,38	6,45	6,41	0,032	0,126	2,22	0,000130	0,031	975,12
19	6,79	6,46	6,63	0,033	0,140	2,55	0,000149	0,033	941,03
20	6,65	5,95	6,30	0,031	0,132	2,47	0,000144	0,033	913,92
Média	6,76	6,08	6,42	0,032	0,135		0,000150	0,033	904,53

* Diâmetro do becker 8,64 cm.

** Calculado a partir do volume.

SEGUNDO ENSAIO EXPERIMENTAL

Nas Tabelas F.2 e F.3 são apresentados os resultados obtidos das análises das amostras dos dias 17, 18, 19, 20, 22 e 23 de agosto de 1999, na entrada e saída do sistema para o vidro 1.

Tabela F.2 – Número de moles, frações (y_i) e concentrações molares obtidas na entrada do sistema do vidro 1, para cultivar Royal Gala.

Dia (agosto 1999)	n_i (moles)			n_{totais} (moles)	Frações Molares (n_i / n_{totais}) [%]			Concentrações Molares - n_i/V (moles/m ³)	
	O ₂	CO ₂	H ₂ O		$n=PV/RT$	O ₂	CO ₂	H ₂ O	O ₂
17	1,74E-06	8,96E-09	1,02E-07	8,31E-06	20,9	0,108	1,23	8,70	0,0448
18	1,67E-06	7,04E-09	1,03E-07	8,31E-06	20,1	0,085	1,24	8,35	0,0352
19	1,67E-06	5,45E-09	6,75E-08	8,23E-06	20,3	0,066	0,82	8,29	0,0273
21	1,68E-06	6,65E-09	9,58E-08	8,23E-06	20,4	0,081	1,16	8,51	0,0333
22	1,60E-06	7,48E-09	1,20E-07	8,23E-06	19,5	0,091	1,46	8,07	0,0374
23	1,63E-06	7,48E-09	1,19E-07	8,23E-06	19,8	0,091	1,45	8,19	0,0374

Tabela F.3 – Número de moles, frações (y_i) e concentrações molares obtidas na saída do sistema do vidro 1, para cultivar Royal Gala.

Dia (agosto 1999)	n_i (moles)			n_{totais} (moles)	Frações Molares (n_i / n_{totais}) [%]			Concentrações Molares - n_i/V (moles/m ³)	
	O ₂	CO ₂	H ₂ O		$n=PV/RT$	O ₂	CO ₂	H ₂ O	O ₂
17	1,69E-06	1,34E-08	1,03E-07	8,31E-06	20,3	0,162	1,23	8,56	0,0674
18	1,67E-06	1,33E-08	1,03E-07	8,31E-06	20,1	0,160	1,23	8,29	0,0667
19	1,66E-06	7,16E-09	6,68E-08	8,23E-06	20,2	0,087	0,81	8,15	0,0358
21	1,66E-06	1,15E-08	9,55E-08	8,23E-06	20,2	0,140	1,16	8,43	0,0578
22	1,60E-06	9,12E-09	1,20E-07	8,23E-06	19,5	0,111	1,46	7,84	0,0456
23	1,62E-06	1,52E-08	1,18E-07	8,23E-06	19,7	0,186	1,44	7,84	0,0765

As Tabelas F.4 e F.5 apresentam a taxa de respiração a partir do consumo de oxigênio e da geração de CO₂, respectivamente, para o vidro 1.

Na Tabela F.6 é apresentada a concentração interna de O₂ e CO₂ para o vidro 1.

Tabela F.4 – Taxa de respiração a partir do consumo de O₂ para o vidro 1, cultivar Royal Gala.

Data	Horas [h]	Temp. [K]	Q _{total} de entrada [mL/s]	y _{O₂} entrada	Q _{O₂} de entrada [mL de O ₂ /s]	Q _{molar} do O ₂ na entrada [moles de O ₂ /s]	y _{O₂} saída	Q _{O₂} de saída [mL de O ₂ /s]	Q _{molar} do O ₂ na saída [moles de O ₂ /s]	Número de maçãs	J [moles/s] por maçã
16/08	0,00										
17/08	28,7	293,0	2,30	0,210	0,48	2,01E-05	0,206	0,48	1,98E-05	9	3,68E-08
18/08	49,0	293,0	3,98	0,201	0,80	3,34E-05	0,200	0,80	3,31E-05	9	2,36E-08
19/08	75,7	295,5	6,86	0,201	1,38	5,69E-05	0,198	1,36	5,59E-05	9	1,07E-07
20/08	97,7	295,5	8,10	0,206	1,67	6,89E-05	0,204	1,66	6,83E-05	9	7,38E-08
22/08	150,3	296,0	17,74	0,196	3,47	1,43E-04	0,190	3,37	1,39E-04	9	4,57E-07
23/08	161,0	296,0	5,79	0,199	1,15	4,73E-05	0,190	1,10	4,53E-05	9	2,22E-07

Tabela F.5 – Taxa de respiração a partir da geração de CO₂ para o vidro 1, cultivar Royal Gala.

Data	Horas [h]	Temp. [K]	Q _{total} de entrada [mL/s]	y _{CO₂} entrada	Q _{CO₂} de entrada [mL de CO ₂ /s]	Q _{molar} do CO ₂ na entrada [moles de CO ₂ /s]	y _{CO₂} saída	Q _{CO₂} de saída [mL de CO ₂ /s]	Q _{molar} do CO ₂ na saída [moles de CO ₂ /s]	Número de maçãs	J [moles/s] por maçã
16/08	0,00										
17/08	28,7	293,0	2,30	0,00100	0,00230	9,58E-08	0,00153	0,00352	1,47E-07	9	5,64E-09
18/08	49,0	293,0	3,98	0,00078	0,00311	1,29E-07	0,00151	0,00602	2,50E-07	9	1,34E-08
19/08	75,7	295,5	6,86	0,00062	0,00425	1,75E-07	0,00078	0,00535	2,21E-07	9	5,03E-09
20/08	97,7	295,5	8,10	0,00092	0,00745	3,07E-07	0,00134	0,01085	4,48E-07	9	1,56E-08
22/08	150,3	296,0	17,74	0,00085	0,01508	6,21E-07	0,00102	0,01809	7,45E-07	9	1,38E-08
23/08	161,0	296,0	5,79	0,00085	0,00492	2,03E-07	0,00166	0,00961	3,96E-07	9	2,14E-08

Tabela F.6 – Número de moles e concentrações molares internas de O₂ e CO₂ das maçãs do vidro 1, para cultivar Royal Gala.

n_i (moles)		Concentrações Molares n_i/V (moles/m ³)	
O ₂	CO ₂	O ₂	CO ₂
1,49E-06	1,22E-07	7,43	0,61
1,53E-06	1,13E-07	7,64	0,56
	Média	7,53	0,59

Os resultados do experimento da determinação da massa específica são apresentados na Tabela F.7.

Tabela F.7 – Massa específica média das maçãs 'Royal Gala' do vidro 1.

Maçãs	D1 horiz. (cm)	D2 vert. (cm)	D _{médio} (cm)	R _{médio} (m)	Massa (kg)	Altura becker (cm)	Volume (m ³)	Raio ** (m)	ρ (kg/m ³)
1	7,53	6,09	6,81	0,034	0,162	3,62	0,000212	0,037	764,70
2	7,47	6,56	7,02	0,035	0,162	3,40	0,000199	0,036	814,88
3	7,05	6,30	6,68	0,033	0,166	3,43	0,000201	0,036	827,00
4	7,74	6,02	6,88	0,034	0,191	3,81	0,000223	0,038	858,00
5	7,29	7,53	7,41	0,037	0,173	3,53	0,000206	0,037	835,65
6	7,56	6,53	7,05	0,035	0,168	3,36	0,000197	0,036	854,13
7	7,19	5,70	6,45	0,032	0,165	3,16	0,000185	0,035	894,91
8	7,19	6,45	6,82	0,034	0,167	3,32	0,000194	0,036	860,15
Média	7,38	6,40	6,89	0,034	0,169	3,45	0,000202	0,0364	838,68

* Diâmetro do becker 8,64 cm.

** Calculado a partir do volume.

Na Tabela F.8 são apresentados o número de moles de cada componente, o número de moles totais, a fração molar e a concentração molar do O₂ e CO₂ na entrada e saída do sistema, para o vidro 2.

Tabela F.8 – Número de moles, frações e concentrações molares na entrada e saída do sistema, para o vidro 2, para cultivar Royal Gala.

Dia (agosto 1999)	n_i (moles)			n_{totais} (moles)	Frações Molares (n_i / n_{totais}) [%]			Concentrações Molares - n_i/V (moles/m ³)	
	O ₂	CO ₂	H ₂ O		$n=PV/RT$	O ₂	CO ₂	H ₂ O	O ₂
Entrada									
18	1,78E-06	6,95E-09	1,01E-07	8,31E-06	21,38	0,084	1,21	8,89	0,0348
20	1,68E-06	4,66E-09	1,29E-07	8,24E-06	20,38	0,057	1,57	8,39	0,0233
23	1,61E-06	5,30E-09	1,42E-07	8,23E-06	19,50	0,064	1,72	8,03	0,0265
Saída									
18	1,72E-06	2,42E-08	1,01E-07	8,31E-06	20,70	0,292	1,22	8,61	0,121
20	1,64E-06	2,59E-08	1,26E-07	8,24E-06	19,84	0,314	1,53	8,18	0,129
23	1,56E-06	2,25E-08	1,39E-07	8,23E-06	18,89	0,274	1,69	7,78	0,112

As Tabelas F.9 e F.10 apresentam a taxa de respiração a partir do consumo de oxigênio e da geração de CO₂, respectivamente, para o vidro 2.

A concentração interna de O₂ e CO₂ para o vidro 2 é apresentada na Tabela F.11.

Tabela F.11 – Número de moles e concentrações molares internas de O₂ e CO₂ das maçãs do vidro 2, para cultivar Royal Gala.

n_i (moles)		Concentrações Molares N_i/V (moles/m ³)	
O ₂	CO ₂	O ₂	CO ₂
1,54E-06	1,22E-07	7,68	0,608
1,54E-06	1,21E-07	7,68	0,606
	Média	7,68	0,607

Tabela F.9 – Taxa de respiração a partir do consumo de O₂ para o vidro 2, cultivar Royal Gala.

Data	Horas [h]	Temp. [K]	Q _{total de entrada} [mL/s]	y _{O₂} entrada	Q _{O₂} de entrada [mL de O ₂ /s]	Q _{molar do O₂} na entrada [moles de O ₂ /s]	y _{O₂} saída	Q _{O₂} de saída [mL de O ₂ /s]	Q _{molar do O₂} na saída [moles de O ₂ /s]	Número de maçãs	J [moles/s] por maçã
16/08	0,00										
18/08	49,0	293,0	1,86	0,214	0,397	1,65E-05	0,207	0,384	1,60E-05	10	5,27E-08
20/08	97,7	295,5	2,00	0,204	0,407	1,68E-05	0,198	0,396	1,63E-05	10	4,40E-08
23/08	161,0	296,0	3,08	0,195	0,600	2,47E-05	0,189	0,581	2,39E-05	10	7,69E-08

Tabela F.10 – Taxa de respiração a partir da geração de CO₂ para o vidro 2, cultivar Royal Gala.

Data	Horas [h]	Temp. [K]	Q _{total de entrada} [mL/s]	y _{CO₂} entrada	Q _{CO₂} de entrada [mL de CO ₂ /s]	Q _{molar do CO₂} na entrada [moles de CO ₂ /s]	y _{CO₂} saída	Q _{CO₂} de saída [mL de CO ₂ /s]	Q _{molar do CO₂} na saída [moles de CO ₂ /s]	Número de maçãs	J [moles/s] por maçã
16/08	0,00										
18/08	49,0	293,0	1,86	0,00078	0,00145	6,02E-08	0,00295	0,00548	2,28E-07	10	1,68E-08
20/08	97,7	295,5	2,00	0,00053	0,00106	4,37E-08	0,00314	0,00627	2,59E-07	10	2,15E-08
23/08	161,0	296,0	3,08	0,00060	0,00185	7,60E-08	0,00281	0,00865	3,56E-07	10	2,80E-08

TERCEIRO ENSAIO EXPERIMENTAL

Os resultados do experimento da determinação da massa específica são apresentados na Tabela F.12.

Tabela F.12 – Massa específica média das maçãs 'Gala' utilizadas no terceiro ensaio.

Maças	D1 horiz. (cm)	D2 vert. (cm)	D _{médio} (cm)	R _{médio} (m)	Massa (kg)	Altura Becker (cm)	Volume (m ³)	Raio ** (m)	ρ (kg/m ³)
1-vidro 5	7,37	6,92	7,15	0,035	0,184	3,82	0,000224	0,037	823,83
2-vidro 5	7,51	6,70	7,11	0,035	0,183	3,68	0,000215	0,037	850,49
3-vidro 5	7,57	6,79	7,18	0,035	0,179	3,63	0,000213	0,037	840,37
4-vidro 7	7,57	6,97	7,27	0,036	0,178	3,85	0,000225	0,037	791,05
5-vidro 7	7,32	7,09	7,21	0,036	0,180	3,92	0,000229	0,038	786,36
6-vidro 8	7,51	6,22	6,87	0,034	0,175	3,64	0,000213	0,037	821,16
7-vidro 8	7,49	6,47	6,98	0,034	0,180	3,71	0,000217	0,037	827,04
8-vidro 9	7,58	6,36	6,97	0,034	0,173	3,11	0,000182	0,035	951,47
9-vidro 9	7,69	6,05	6,87	0,034	0,167	3,69	0,000216	0,037	773,81
Média	7,51	6,62	7,07	0,035	0,178	3,67	0,0002154	0,037	829,514

* Diâmetro do becker 8,64 cm.

** Calculado a partir do volume.

Na Tabela F.13 são apresentados o número de moles de cada componente, o número de moles totais, a fração molar e a concentração molar de O₂ e CO₂ na entrada e na saída do sistema de armazenamento.

Tabela F.13 – Número de moles, frações e concentrações molares obtidas na entrada e saída do sistema do vidro 6, para cultivar Gala.

Dia (1999)	n_i (moles)		n_{totais} (moles)	Frações Molares (n_i / n_{totais}) [%]		Concentrações Molares - n_i/V (moles/m ³)	
	O ₂	CO ₂		n=PV/RT	O ₂	CO ₂	O ₂
Entrada							
30/08	1,60E-06	5,67E-09	8,19E-06	19,58	0,0692	8,02	0,0284
01/09	1,80E-06	7,36E-09	8,15E-06	22,03	0,0903	8,98	0,0368
03/09	1,75E-06	9,32E-09	8,20E-06	21,35	0,113	8,76	0,0466
Saída							
30/08	1,56E-06	1,47E-08	8,19E-06	19,07	0,180	7,81	0,0739
01/09	1,76E-06	1,31E-08	8,15E-06	21,60	0,161	8,80	0,0657
03/09	1,70E-06	1,83E-08	8,20E-06	20,75	0,224	8,51	0,0919

As Tabelas F.14 e F.15 apresentam a taxa de respiração a partir do consumo de oxigênio e da geração de CO₂, respectivamente, para o vidro 6.

QUARTO ENSAIO EXPERIMENTAL

O raio, o volume e a massa específica da maçã são apresentados na Tabela F.16.

Os resultados obtidos das análises das amostras dos dias 15 e 17 de setembro, para o vidro 10 são apresentados nas Tabelas F.17 e F18.

Tabela F.14 – Taxa de respiração a partir do consumo de O₂ para o vidro 6, cultivar Gala.

Data (1999)	Horas [h]	Temp. [K]	Q _{total} de entrada [mL/s]	y _{O₂} entrada	Q _{O₂} de entrada [mL de O ₂ /s]	Q _{molar} do O ₂ na entrada [moles de O ₂ /s]	y _{O₂} saída	Q _{O₂} de saída [mL de O ₂ /s]	Q _{molar} do O ₂ na saída [moles de O ₂ /s]	Número de maçãs	J [moles/s] por maçã
27/08	0,00										
30/08	73,0	297,5	3,97	0,196	0,778	3,19E-05	0,191	0,76	3,10E-05	8	1,04E-07
01/09	121,0	299,0	4,28	0,220	0,943	3,84E-05	0,216	0,92	3,77E-05	8	9,35E-08
03/09	169,0	297,5	5,34	0,214	1,177	4,82E-05	0,207	1,11	4,54E-05	8	3,50E-07

Tabela F.15 – Taxa de respiração a partir da geração de CO₂ para o vidro 6, cultivar Gala.

Data	Horas [h]	Temp. [K]	Q _{total} de entrada [mL/s]	y _{CO₂} entrada	Q _{CO₂} de entrada [mL de CO ₂ /s]	Q _{molar} do CO ₂ na entrada [moles de CO ₂ /s]	y _{CO₂} saída	Q _{CO₂} de saída [mL de CO ₂ /s]	Q _{molar} do CO ₂ na saída [moles de CO ₂ /s]	Número de maçãs	J [moles/s] por maçã
27/08	0,00										
30/08	73,0	297,5	3,97	0,000693	0,00275	1,13E-07	0,00181	0,00717	2,936E-07	8	2,26E-08
01/09	121,0	299,0	4,28	0,000904	0,00387	1,58E-07	0,00161	0,00690	2,812E-07	8	1,54E-08
03/09	169,0	297,5	5,34	0,001137	0,00607	2,49E-07	0,00224	0,01197	4,901E-07	8	3,02E-08

Tabela F.16 – Massa específica média das maçãs 'Royal Gala' utilizadas no quarto ensaio.

Maçãs	D1 horiz. (cm)	D2 Vert. (cm)	D _{médio} (cm)	R _{médio} (m)	Massa (kg)	Altura becker (cm)	Volume (m ³)	Raio ** (m)	ρ (kg/m ³)
1-vidro 10	8,00	7,49	7,75	0,0387	0,238	4,62	0,000271	0,0401	879,5
2-vidro 10	8,36	7,65	8,00	0,0400	0,263	5,46	0,000320	0,0424	821,8
3-vidro 10	7,94	7,86	7,90	0,0395	0,252	5,18	0,000304	0,0417	829,5
4-vidro 10	7,90	7,50	7,70	0,0385	0,245	5,00	0,000293	0,0412	836,0
5-vidro 12	7,77	7,35	7,56	0,0378	0,227	4,60	0,000270	0,0401	842,9
6-vidro 12	7,78	7,20	7,49	0,0375	0,215	4,49	0,000263	0,0398	819,2
7-vidro 12	7,80	8,54	8,17	0,0409	0,235	4,80	0,000281	0,0407	836,9
8-vidro 13	7,80	7,65	7,73	0,0386	0,230	4,60	0,000270	0,0401	853,5
9-vidro 13	7,70	7,16	7,43	0,0371	0,213	4,37	0,000256	0,0394	831,2
10-vidro 13	7,60	7,36	7,48	0,0374	0,215	4,24	0,000249	0,0390	865,5
11-vidro 13	7,70	7,14	7,42	0,0371	0,217	4,45	0,000261	0,0396	830,5
12-vidro 14	7,60	6,79	7,20	0,0360	0,215	4,43	0,000260	0,0396	829,4
13-vidro 14	7,64	6,73	7,19	0,0359	0,221	4,57	0,000268	0,0400	827,6
14-vidro 14	7,78	7,03	7,41	0,0370	0,223	4,47	0,000262	0,0397	850,9
15-vidro 15 e 16	8,00	8,15	8,08	0,0404	0,253	5,09	0,000298	0,0415	848,8
16-vidro 15 e 16	7,82	7,06	7,44	0,0372	0,215	4,50	0,000264	0,0398	815,0
17-vidro 15 e 16	7,68	7,00	7,34	0,0367	0,210	4,42	0,000259	0,0396	811,0
18-vidro 15 e 16	7,60	7,20	7,40	0,0370	0,216	4,63	0,000271	0,0402	794,8
19-vidro 15 e 16	7,73	7,22	7,48	0,0374	0,231	4,64	0,000272	0,0402	850,1
20-vidro 15 e 16	7,62	7,24	7,43	0,0372	0,214	4,24	0,000249	0,0390	860,8
Média	7,79	7,37	7,58	0,0379	0,227		0,000272	0,0402	836,8

* Diâmetro do becker 8,64 cm.

** Calculado a partir do volume.

Tabela F.17 – Número de moles, frações e concentrações molares obtidas na entrada do sistema do vidro 10, para cultivar Royal Gala.

Dia (1999)	n_i (moles)		n_{totais} (moles)	Frações Molares (n_i / n_{totais}) [%]		Concentrações Molares - n_i / V (moles/m ³)	
	O ₂	CO ₂		n=PV/RT	O ₂	CO ₂	O ₂
15/09	1,75E-06	5,23E-09	8,31E-06	21,05	0,063	8,75	0,0261
17/09	1,75E-06	5,02E-09	8,23E-06	21,25	0,061	8,75	0,0251

Tabela F.18 – Número de moles, frações e concentrações molares obtidas na saída do sistema do vidro 10, para cultivar Royal Gala.

Dia (1999)	n_i (moles)		n_{totais} (moles)	Frações Molares (n_i / n_{totais}) [%]		Concentrações Molares - n_i / V (moles/m ³)	
	O ₂	CO ₂		n=PV/RT	O ₂	CO ₂	O ₂
15/09	1,70E-06	1,30E-08	8,31E-06	20,47	0,157	8,51	0,0653
17/09	1,73E-06	1,27E-08	8,23E-06	21,00	0,155	8,64	0,0650

Nas Tabelas F.19 e F.20 são apresentados os valores da taxa de respiração com relação ao consumo de O₂ e geração de CO₂, respectivamente.

As concentrações internas de O₂ e CO₂ são apresentadas na Tabela F.21.

Tabela F.21 – Número de moles e concentrações molares internas de O₂ e CO₂ das maçãs do vidro 10, para cultivar Royal Gala.

n_i (moles)		Concentrações Molares n_i / V (moles/m ³)	
O ₂	CO ₂	O ₂	CO ₂
1,56E-06	9,32E-08	7,80	0,466
1,65E-06	7,60E-08	8,27	0,380
	Média	8,03	0,423

Na Tabela F.22 são apresentados os números de moles de cada componente, o número de moles totais, a fração molar e a concentração molar do O₂ e CO₂, na entrada e saída do sistema, para o vidro 11.

Tabela F.19 - Taxa de respiração a partir do consumo de O₂ para o vidro 10, cultivar Royal Gala.

Data (1999)	Horas [h]	Temp. [K]	Q _{total} de entrada [mL/s]	y _{O₂} entrada	Q _{O₂} de entrada [mL de O ₂ /s]	Q _{molar} do O ₂ na entrada [moles de O ₂ /s]	y _{O₂} saída	Q _{O₂} de saída [mL de O ₂ /s]	Q _{molar} do O ₂ na saída [moles de O ₂ /s]	Número de maçãs	J [moles/s] por maçã
13/09	0										
15/09	55,0	293,1	3,59	0,211	0,76	3,14E-05	0,205	0,73	3,06E-05	6	1,45E-07
17/09	103,0	296,0	7,08	0,213	1,50	6,19E-05	0,210	1,49	6,12E-05	6	1,22E-07

Tabela F.20 – Taxa de respiração a partir da geração de CO₂ para o vidro 10, cultivar Royal Gala.

Data	Horas [h]	Temp. [K]	Q _{total} de entrada [mL/s]	y _{CO₂} entrada	Q _{CO₂} de entrada [mL de CO ₂ /s]	Q _{molar} do CO ₂ na entrada [moles de CO ₂ /s]	y _{CO₂} saída	Q _{CO₂} de saída [mL de CO ₂ /s]	Q _{molar} do CO ₂ na saída [moles de CO ₂ /s]	Número de maçãs	J [moles/s] por maçã
13/09	0										
15/09	55,0	293,1	3,59	0,00063	0,00226	9,40E-08	0,00157	0,0056	2,34E-07	6	2,34E-08
17/09	103,0	296,0	7,08	0,00061	0,00432	1,78E-07	0,00158	0,0112	4,61E-07	6	4,71E-08

Tabela F.22 – Número de moles, frações e concentrações molares na entrada e saída do sistema para o vidro 11, para cultivar Royal Gala.

Dia (1999)	n_i (moles)		n_{totais} (moles)	Frações Molares (n_i / n_{totais}) [%]		Concentrações Molares - n_i/V (moles/m ³)	
	O ₂	CO ₂		$n=PV/RT$	O ₂	CO ₂	O ₂
Entrada							
15/09	1,49E-06	4,26E-09	8,23E-06	0,181	0,052	7,46	0,0213
17/09	1,79E-06	4,52E-09	8,16E-06	0,219	0,055	8,94	0,0226
Saída							
15/09	1,43E-06	1,66E-08	8,23E-06	0,173	0,203	7,14	0,0834
17/09	1,70E-06	1,758E-08	8,17E-06	0,208	0,214	8,48	0,0873

As Tabelas F.23 e F.24 apresentam a taxa de respiração a partir do consumo de oxigênio e da geração de CO₂, respectivamente, para o vidro 11.

Na Tabela F.25 são apresentados os números de moles de cada componente, os números de moles totais, a fração molar e a concentração molar de O₂ e CO₂ na entrada e saída do sistema.

As Tabelas F.26 e F.27 apresentam a taxa de respiração a partir do consumo de oxigênio e da geração de CO₂, respectivamente, para o vidro 12.

Tabela F.25 – Número de moles, frações e concentrações molares na entrada e saída do sistema para o vidro 12, para cultivar Royal Gala.

Dia (1999)	n_i (moles)		n_{totais} (moles)	Frações Molares (n_i / n_{totais}) [%]		Concentrações Molares - n_i/V (moles/m ³)	
	O ₂	CO ₂		$n=PV/RT$	O ₂	CO ₂	O ₂
Entrada							
15/09	1,75E-06	5,23E-09	8,31E-06	21,05	0,000629	8,75	0,0261
17/09	1,75E-06	5,02E-09	8,23E-06	21,25	0,000610	8,75	0,0251
20/09	1,77E-06	5,36E-09	8,16E-06	21,68	0,0657	8,85	0,0268
28/09	1,83E-06	5,03E-09	8,21E-06	22,30	0,000612	9,15	0,0251
Saída							
15/09	1,75E-06	5,92E-09	8,31E-06	21,05	0,0712	8,75	0,0296
17/09	1,73E-06	7,80E-09	8,23E-06	20,99	0,0948	8,64	0,0390
20/09	1,75E-06	6,36E-09	8,16E-06	21,40	0,0779	8,74	0,0318
28/09	1,83E-06	6,16E-09	8,21E-06	22,29	0,0750	9,15	0,0308

Tabela F.23 – Taxa de respiração a partir do consumo de O₂ para o vidro 11, cultivar Royal Gala.

Data	Horas [h]	Temp. [K]	Q _{total} de entrada [mL/s]	y _{O₂} entrada	Q _{O₂} de entrada [mL de O ₂ /s]	Q _{molar} do O ₂ na entrada [moles de O ₂ /s]	y _{O₂} saída	Q _{O₂} de saída [mL de O ₂ /s]	Q _{molar} do O ₂ na saída [moles de O ₂ /s]	Número de maçãs	J [moles/s] por maçã
15/09	0,00										
17/09	103,0	296,0	0,965	0,181	0,175	7,19E-06	0,173	0,167	6,88E-06	7	4,42E-08
20/09	175,0	298,5	2,244	0,219	0,491	2,01E-05	0,208	0,466	1,90E-05	7	1,48E-07

Tabela F.24 – Taxa de respiração a partir da geração de CO₂ para o vidro 11, cultivar Royal Gala.

Data	Horas [h]	Temp. [K]	Q _{total} de entrada [mL/s]	y _{CO₂} entrada	Q _{CO₂} de entrada [mL de CO ₂ /s]	Q _{molar} do CO ₂ na entrada [moles de CO ₂ /s]	y _{CO₂} saída	Q _{CO₂} de saída [mL de CO ₂ /s]	Q _{molar} do CO ₂ na saída [moles de CO ₂ /s]	Número de maçãs	J [moles/s] por maçã
15/09	0,0										
17/09	103,0	296,0	0,965	0,000517	0,000499	2,05E-08	0,00203	0,00195	8,05E-08	7	8,56E-09
20/09	175,0	298,5	2,244	0,000554	0,001242	5,07E-08	0,00214	0,00480	1,96E-07	7	2,07E-08

Tabela F.26 – Taxa de respiração a partir do consumo de O₂ para o vidro 12, cultivar Royal Gala.

Data (1999)	Horas [h]	Temp. [K]	Q _{total} de entrada [mL/s]	y _{O₂} entrada	Q _{O₂} de entrada [mL de O ₂ /s]	Q _{molar} do O ₂ na entrada [moles de O ₂ /s]	y _{O₂} saída	Q _{O₂} de saída [mL de O ₂ /s]	Q _{molar} do O ₂ na saída [moles de O ₂ /s]	Número de maçãs	J [moles/s] por maçã
13/09	0,0										
15/09	55,0	293,1	4,63	0,210	0,975	4,05E-05	0,210	0,973	4,04E-05	5	2,24E-08
17/09	103,0	296,0	4,63	0,212	0,984	4,05E-05	0,211	0,974	4,01E-05	5	7,55E-08
20/09	175,0	298,5	6,28	0,217	1,362	5,56E-05	0,216	1,356	5,54E-05	5	4,54E-08
28/09	367,0	296,8	4,60	0,223	1,026	4,21E-05	0,222	1,020	4,19E-05	5	4,30E-08

Tabela F.27 – Taxa de respiração a partir da geração de CO₂ para o vidro 12, cultivar Royal Gala.

Data	Horas [h]	Temp. [K]	Q _{total} de entrada [mL/s]	y _{CO₂} entrada	Q _{CO₂} de entrada [mL de CO ₂ /s]	Q _{molar} do CO ₂ na entrada [moles de CO ₂ /s]	y _{CO₂} saída	Q _{CO₂} de saída [mL de CO ₂ /s]	Q _{molar} do CO ₂ na saída [moles de CO ₂ /s]	Número de maçãs	J [moles/s] por maçã
13/09	0,0										
15/09	55,0	293,1	3,59	0,000629	0,00226	9,39E-08	0,000712	0,00256	1,06E-07	5	2,49E-09
17/09	103,0	296,0	7,08	0,000610	0,00432	1,80E-07	0,000948	0,00671	2,79E-07	5	1,99E-08
20/09	175,0	298,5	6,28	0,000657	0,00413	1,68E-07	0,000780	0,00490	2,00E-07	5	6,29E-09
28/09	367,0	296,8	4,60	0,000612	0,00282	1,16E-07	0,000750	0,00345	1,42E-07	5	5,19E-09

A Tabela F.28 apresenta o número de moles e concentrações internas de O_2 e CO_2 das maçãs do vidro 12.

Tabela F.28 – Número de moles e concentrações molares internas de O_2 e CO_2 das maçãs do vidro 12, para cultivar Royal Gala.

n_i (moles)		Concentrações Molares n_i / V (moles/m ³)	
O_2	CO_2	O_2	CO_2
1,68E-06	5,03E-08	8,42	0,251
1,74E-06	4,31E-08	8,70	0,216
	Média	8,56	0,234

Na Tabela F.29 são apresentados os valores da taxa de respiração com relação à geração de CO_2 , para o vidro 14.

Tabela F.29 – Taxa de respiração a partir da geração de CO₂ para o vidro 14, cultivar Royal Gala.

Data (1999)	Horas [h]	Temp. [K]	Q _{CO2} de entrada [mL de CO ₂ /s]	Q _{molar} CO ₂ na entrada [moles de CO ₂ /s]	y _{CO₂} saída	Q _{total} de saída [mL/s]	Q _{CO2} de saída [mL de CO ₂ /s]	Q _{molar} do CO ₂ na saída [moles de CO ₂ /s]	Número de maçãs	J [moles/s] por maçã
13/09	0,0									
15/09	55,0	293,1	0,0399	1,66E-06	0,0216	1,76	0,0381	1,58E-06	6	1,21E-08
17/09	103,0	296,0	0,00483	1,99E-07	0,00191	1,14	0,0022	8,98E-08	6	1,82E-08
20/09	175,0	298,5	0,0351	1,43E-06	0,0182	1,68	0,0306	1,25E-06	6	3,09E-08
28/09	367,0	296,8	0,0698	2,86E-06	0,0339	1,36	0,0461	1,89E-06	6	1,62E-07

QUINTO ENSAIO EXPERIMENTAL

Na Tabela F.30 são apresentados todas as informações necessárias no cálculo da massa específica.

Tabela F.30 – Massa específica média das maçãs 'Fuji' utilizadas no quinto ensaio.

Maçãs	D1 horiz. (cm)	D2 vert. (cm)	D _{médio} (cm)	R _{médio} (m)	Massa (kg)	Altura becker (cm)	Volume (m ³)	Raio ** (m)	ρ (kg/m ³)
1	7,85	7,10	7,48	0,0374	0,234	4,68	0,0002744	0,0403	855,90
2	7,88	6,10	6,99	0,0350	0,212	4,07	0,0002386	0,0385	890,15
3	7,58	6,37	6,98	0,0349	0,212	3,81	0,0002234	0,0376	950,76
4	8,13	6,24	7,19	0,0359	0,217	4,33	0,0002539	0,0393	858,64
5	8,11	5,89	7,00	0,0350	0,215	4,31	0,0002527	0,0392	851,62
6	8,59	6,05	7,32	0,0366	0,214	4,24	0,0002486	0,0390	860,89
7	8,38	6,44	7,41	0,0371	0,212	4,17	0,0002445	0,0388	867,24
8	8,25	6,89	7,57	0,0379	0,238	4,75	0,0002785	0,0405	857,15
9	7,94	6,69	7,32	0,0366	0,222	4,46	0,0002615	0,0397	852,69
10	8,00	6,87	7,44	0,0372	0,245	4,57	0,0002679	0,0400	917,45
11	7,65	6,85	7,25	0,0363	0,210	4,12	0,0002416	0,0386	871,39
12	7,63	6,50	7,07	0,0353	0,219	4,14	0,0002427	0,0387	905,42
13	7,81	6,65	7,23	0,0362	0,224	4,31	0,0002527	0,0392	889,69
14	7,67	6,66	7,17	0,0358	0,209	4,16	0,0002439	0,0388	860,84
15	7,69	6,38	7,04	0,0352	0,218	4,09	0,0002398	0,0385	912,36
16	8,31	6,27	7,29	0,0365	0,219	4,26	0,0002498	0,0391	877,51
Média	7,94	6,50	7,22	0,0361	0,219		0,0002499	0,0391	880,71

* Diâmetro do becker 8,64 cm.

** Calculado a partir do volume.

Os resultados obtidos das análises das amostras dos dias 22 e 25 de setembro, na entrada e saída do sistema de armazenamento para o vidro 17 são apresentados na Tabela F.31 e F.32.

Tabela F.31 – Número de moles, frações e concentrações molares obtidas na entrada do sistema do vidro 17, para cultivar Fuji.

Dia (1999)	n _i (moles)		n _{totais} (moles)	Frações Molares (n _i / n _{totais}) [%]		Concentrações Molares - n _i /V (moles/m ³)	
	O ₂	CO ₂		n=PV/RT	O ₂	CO ₂	O ₂
22/10	1,81E-06	5,08E-09	8,19E-06	22,07	0,0621	9,04	0,0254
25/10	1,77E-06	4,77E-09	8,21E-06	21,54	0,0582	8,85	0,0239

Tabela F.32 – Número de moles, frações e concentrações molares obtidas na saída do sistema do vidro 17, para a cultivar Fuji.

Dia (1999)	n_i (moles)		n_{totais} (moles)	Frações Molares (n_i / n_{totais}) [%]		Concentrações Molares - n_i/V (moles/m ³)	
	O ₂	CO ₂		$n=PV/RT$	O ₂	CO ₂	O ₂
22/10	1,78E-06	9,30E-09	8,19E-06	21,78	0,113	8,9180	0,0465
25/10	1,75E-06	7,18E-09	8,21E-06	21,35	0,087	8,7677	0,0359

Os resultados de taxa de respiração para o vidro 17 são apresentados nas Tabelas F.33 e F.34.

As concentrações interna de O₂ e CO₂ são apresentadas na Tabela F.35.

Tabela F.35 – Número de moles e concentrações molares internas de O₂ e CO₂ das maçãs do vidro 17, para a cultivar Fuji.

n_i (moles)		Concentrações Molares n_i/V (moles/m ³)	
O ₂	CO ₂	O ₂	CO ₂
1,40E-06	2,60E-07	6,98	1,30
1,42E-06	2,32E-07	7,11	1,16
	Média	7,04	1,23

Tabela F.33 – Taxa de respiração a partir do consumo de O₂ para o vidro 17, cultivar Fuji.

Data	Horas [h]	Temp. [K]	Q _{total} de entrada [mL/s]	y _{O₂} entrada	Q _{O₂} de entrada [mL de O ₂ /s]	Q _{molar} do O ₂ na entrada [moles de O ₂ /s]	y _{O₂} saída	Q _{O₂} de saída [mL de O ₂ /s]	Q _{molar} do O ₂ na saída [moles de O ₂ /s]	Número de maçãs	J [moles/s] por maçã
18/10	0,00										
22/10	94,00	297,5	9,9	0,2207	2,18	8,94E-05	0,2178	2,15	8,82E-05	7	1,72E-07
25/10	166,00	296,7	15,3	0,2154	3,29	1,35E-04	0,2135	3,26	1,34E-04	7	1,69E-07

Tabela F.34 – Taxa de respiração a partir da geração de CO₂ para o vidro 17, cultivar Fuji.

Data	Horas [h]	Temp. [K]	Q _{total} de entrada [mL/s]	y _{CO₂} entrada	Q _{CO₂} de entrada [mL de CO ₂ /s]	Q _{molar} do CO ₂ na entrada [moles de CO ₂ /s]	y _{CO₂} saída	Q _{CO₂} de saída [mL de CO ₂ /s]	Q _{molar} do CO ₂ na saída [moles de CO ₂ /s]	Número de maçãs	J [moles/s] por maçã
18/10	0,00										
22/10	94,00	297,5	9,9	0,000621	0,00614	2,51E-07	0,001136	0,0112	4,60E-07	7	2,98E-08
25/10	166,00	296,7	15,3	0,000582	0,00889	3,65E-07	0,000875	0,0134	5,49E-07	7	2,63E-08