**BRUNO AUGUSTO MATTAR CARCIOFI** 

# DINÂMICA DA IMPREGNAÇÃO A VÁCUO EM MEIOS POROSOS

FLORIANÓPOLIS 2009

# Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

#### Universidade Federal de Santa Catarina Centro Tecnológico Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos

#### DINÂMICA DA IMPREGNAÇÃO A VÁCUO DE MEIOS POROSOS

Tese submetida ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Alimentos. Área de concentração: Desenvolvimento de Processos da Indústria de Alimentos.

#### **BRUNO AUGUSTO MATTAR CARCIOFI**

Orientador: Prof. Dr. João Borges Laurindo Co-orientador: Dr. Marc Prat

Florianópolis, Agosto de 2009.

Dedico às minhas avós.

#### AGRADECIMENTOS

Ao Professor João Borges Laurindo, meus mais sinceros agradecimentos pela confiança e pelas oportunidades sem igual. Obrigado por toda dedicação, pela amizade, pelos ensinamentos minuciosos e pacientes, por permitir e promover meu crescimento pessoal e profissional ao longo de mais de uma década de convivência harmoniosa e sinérgica.

Ao Dr. Marc Prat pela oportunidade concedida e pelos valorosos e imprescindíveis ensinamentos, sempre transmitidos com muita paciência e bom humor.

Aos membros das bancas de qualificação e de defesa da tese: Professora Sandra Regina Salvador Ferreira, Professor José Antônio Ribeiro de Souza, Professor Vivaldo Silveira Júnior, Professor Kil Jin Park, Professor José Antônio Bellini da Cunha Neto, Professor Paulo Cesar Phillipi, Professora Florência Cecília Menegalli e Professora Alcilene Rodrigues Monteiro Fritz. Agradeço ao tempo e atenção despendidos nas correções e sugestões.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da UFSC por todo auxílio ao longo desses anos de convivência. Em especial às professoras Alcilene, Sandra e Glaucia. Também agradeço aos demais professores e funcionários do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos e de toda a UFSC.

Ao Vinícius Bertelli, que diretamente contribuiu para o sucesso deste trabalho. Sua dedicação, capacidade intelectual e comprometimento foram essenciais.

À direção e aos funcionários da UTFPR que não mediram esforços para me auxiliar na conclusão da tese.

Aos amigos e colegas do dia-a-dia: do PROFI, do EQA, do IMFT, da UTFPR, da UFSC, do Daniel Faucher, da praia, da igreja, do futebol, dos filmes, das risadas... Dádivas na minha jornada.

Às amigas da alma, Carmen e Fran, pelo carinho, pela motivação e apoio, sempre que preciso.

À Jaqueline, pela parceria, cumplicidade e dedicação, pela paciência interminável. Muitíssimo obrigado por tornar tudo mais fácil.

Aos meus familiares, pelo amor e zelo ao longo de toda minha vida. Em especial aos meus pais, verdadeiros merecedores das glórias de qualquer sucesso que eu tenha alcançado. Sua dedicação e sacrifício são exemplo e motivação. Seu abraço, meu eterno lar.

À Deus, por tudo.

#### RESUMO

A impregnação a vácuo (IV) é a técnica que consiste em remover o ar presente em um meio poroso, pela aplicação de vácuo em um recipiente hermético contendo o meio imerso em um líquido impregnante, e substituí-lo por esse líquido através da recuperação da pressão do ambiente. Aos alimentos, aplica-se a IV buscando: acelerar a desidratação osmótica, o enriquecimento de alimentos com vitaminas, probióticos ou prebióticos, acelerar a salga e os processos de extração. Os modelos matemáticos comumente aplicados à IV abrangem apenas as condições de equilíbrio, não contemplando avaliações ou а influência paramétrica sobre a cinética do processo. O objetivo principal deste trabalho foi avaliar os fenômenos envolvidos neste mecanismo de transporte de matéria e apresentar um modelo físico-matemático que descreva a cinética do processo de IV. Formulou-se matematicamente o problema de impregnação utilizando-se o modelo homogêneo e o método Volume of Fluid (VOF). Programou-se uma rotina computacional para a solução numérica do modelo e aprimorou-se um dispositivo experimental capaz de fornecer dados cinéticos da IV. Os experimentos foram realizados utilizando-se um meio poroso modelo não deformável (amostras de uma cerâmica refratária) e um meio poroso alimentício (macã var. Fuji), sujeito às alterações de volume variacões da pressão devido às do ambiente Experimentalmente, determinou-se a deformação relativa das amostras de maçãs, a massa incrementada devido à embebição espontânea das amostras cerâmicas, a massa drenada do fluido presente no meio anteriormente à IV, os tempos mínimos necessários para as etapas de evacuação e impregnação e a evolução temporal da fração volumétrica da amostra impregnada pelo líquido. Através da IV com água e com glicerol, verificou-se a influência do comprimento característico e da viscosidade da solução impregnante na dinâmica do processo. Os resultados experimentais foram comparados aos resultados preditos pelos modelos de equilíbrio existentes e a etapa dinâmica foi comparada ao modelo desenvolvido. O excelente resultado do modelo homogêneo/VOF em relação às soluções de referência valida a sua utilização na predição da cinética da IV. O modelo

permitiu acompanhar a interface, a qual se manteve bem definida, tanto para simulações de geometrias clássicas quanto para as não-clássicas, indicando grande robustez do modelo. O dispositivo e a estratégia experimental mostraram-se úteis na determinação da cinética de impregnação, eles foram precisos e obtiveram valores bem próximos aos estimados por uma balança e calculados pelos modelos teóricos. Como esperado, a cinética foi dependente da viscosidade do fluido e do comprimento característico da amostra. Os dados cinéticos permitiram estimar os parâmetros relevantes do processo, possibilitando a compreensão e a melhoria dos processos de IV.

**Palavras-chave**: Impregnação a vácuo de alimentos, VOF, modelagem e simulação, escoamento bifásico, meio poroso.

#### ABSTRACT

Vacuum impregnation technology (VI) is a process that consists of removing internal air of a porous medium, through the application of vacuum in a hermetic container with the sample immersed in an impregnating solution, followed the recovery of the atmospheric pressure, leading to the solution penetratation into the sample porous space. In food processing, VI is useful to accelerate osmotic dehydration, addition of vitamins, probiotic and prebiotic compounds in foods, to accelerate salting and to improve solid-liquid extraction processes. The mathematical models often applied to VI of foods are "equilibrium models", i.e., they do not allow determining the dynamics of the VI process. In this way, the main goal of this study was to evaluate the phenomena related to this "mass transfer" mechanism and to propose a physical-mathematical model to describe VI dynamics of porous foods. Homogeneous model and volume of fluid (VOF) methods were used to formulate the VI model. In order to solve numerically the model, a computational routine was implemented. Besides, an experimental device was built in order to supply data on the dynamics of VI. The experiments were carried out using two different kinds of porous medium, a non-deformable model (refractory ceramics samples) and a porous food (apple samples, var. Fuji), which can undergo small volume variations with pressure variations observed during VI processes. The experimental device allowed determining the apple samples deformation, sample mass variations through the VI experiments, the times necessary for evacuation and impregnation, and the time evolution of sample volumetric fraction impregnated by the liquid. From experiments of VI performed with water and with glycerol, it was verified the influence of the characteristic length and of the viscosity of the impregnating solution on the process dynamics. The equilibrium experimental results were compared to the results predicted by a literature model, while the dynamics of VI determined experimentally was compared with the developed model. This model allowed to follow the interface, which was well defined, for simulations of classic geometries and for the nonclassic ones, showing robustness. The results from the mathematical model agreed well with the experimental results, including the prediction of the dynamics of the VI process. On the other hand, the experimental device was a very useful tool for investigating VI dynamics. As waited, the kinetic was fluid viscosity and sample characteristic length dependent. The kinetic data allowed esteeming the relevant process parameters that can be used to improve VI processes.

**Keywords:** Foods, Porous media, Vacuum impregnation, Modeling, VOF, Two-phase flow, Dynamics.

# SUMÁRIO

IN	ITRODUÇÃC	)							1
1.	REVISÃO	DA LITE	RAT	URA.					6
	1.1. IMP	REGNAÇA	ÃΟ	Α	VÁCU	O DI	E AL	IMEN7	OS
	POROSOS								6
	1.1.1.	Modelo H	lidroc	dinâm	ico (HE	ЭМ)			9
	1.1.2.	Fenômen	o de	Defo	rmação	-Relax	ação (	DRP)	. 13
	1.1.3.	Influência	da da	viscos	sidade	do fluid	do sob	re o Hl	DM-
	DRP								.17
	1.1.4.	Aplicaçõe	es da	impre	egnaçã	o a vá	cuo		. 18
	1.2. ESC	OAMENT	O EI	I ME	IOS PO	ROSC	)S		.21
	1.2.1.	Dinâmica	da	invas	ão uni	direcio	nal en	n um t	ubo
	capilar								.22
	1.2.2.	Dinâmiça	da ii	nvasâ	io radia	l em u	m disco		.26
2.	MATERIA	ais e met	ODC	DS					.27
	2.1. DISI	POSITIVO		Ę.	XPERII	MENT	4 <i>L</i>	PA	RA
	DETERMIN	AÇAO D	4 C	INET	ICA D	e imf	PREGN	IAÇAO	<b>A</b>
	VACUO DE	MEIOS P	ORO	SOS					.27
	2.2. AMC	STRAS A	VAL	.IADA	IS		·····		.30
	2.2.1.	Preparo	e de	etermi	nação	das p	propried	dades	das
	amostras	de maçã .							30
	2.2.2.	Preparo	e de	etermi	nação	das p	propried	dades	dos
	meios pol	rosos mod	elos.						. 31
	2.3. FLU	IDOS IMP	REG	NAN	TES				.35
	2.3.1.	Soluçao (	de sa	caros	se				.36
	2.4. EXP	PERIMENT	OS I		IPREGI	NAÇA	O A VA	<i>CUO</i>	.36
	2.4.1.	Amostras	de r	naça.					.36
	2.4.2.	Amostras	cera	amica	S				.37
	2.5. DEI	ERIMINAÇ	AU	EXP	ERIME	NIAL	DAS	IROC	20
	DE MASSA	A (				•••••	•••••	•••••	. 38
	2.5.1.	Amostras	ae r	naça.	 ~				. 38
	2.3.2.	Amostras		amica DA	Sân				.41
		(WULAÇA	0	DA	DINAI	/IICA	DE	INVAS	AU
		UNAL	 ão d			dial am	um di	 	.43
	2.0.1.		au di <b>A</b>	a 111V6 <b>DA</b>	13a0 7a0	ulai en MCA			.44 ño
		CIONA Y	0	DA	DINAI	MCA	DE	INVAS	AU
		Dofinicão		into m			•••••		.43
	2.7.1.	Denniçao	<i>uo</i> s	sistem	ia	•••••	•••••	•••••	. 40

2.7.2.	Formul	ação VOI	F (Volume	Of Fluid)		. 48
2.8. TÉ	<b>ECNICAS</b>	ŃUMÉRI	CÀS	, ,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,		. 56
2.8.1.	O códio	o JADIM	1			. 56
2.8.2.	A equa	, ção da fra	ação volum	nétrica		. 57
2.8.3.	A equa	ção do ca	ampo de pr	essão		. 58
2.9. PA	ARÂMĖTĘ	OS EST	ATÍSTICOS	5		. 59
3. RESUL	TADOS E	DISCUS	SÃO			. 60
3.1. ES	SCOAME	ITO LÍQU	JIDO-GÁS	EM MEIC	D POROS	<b>)60</b>
3.2. IN	FLUÊNCI	A DA DII	MENSÃO (	CARACT	ERÍSTICA	DA
AMOSTR	A E	DA V	<b>ISCOSIDA</b>	DE D	O FLU	IDO
IMPREGN	IANTE N	IA CINÉ	TICA DE	: IMPRE	<b>EGNAÇÃO</b>	) <b>A</b>
VÁCUO D	E MEIOS	POROS	OS MODEL	.0		. 69
3.3. DI	NÂMICA	DE IM	PREGNAÇ	ÂO A	VÁCUO	DE
MAÇÃS			-			. 79
4. CONCL	.USÕES					. 85
REFERÊNC	IAS BIBLI	OGRÁFI	CAS			. 87

## LISTA DE FIGURAS

- Figura A. Fluxograma esquemático da estratégia de investigação usada para compreender os mecanismos e parâmetros que controlam a impregnação a vácuo de meios porosos. 5
- Figura 1.1. Esquema de atuação do Mecanismo Hidrodinâmico (HDM) em um poro ideal (adaptado de Fito (1994)).......10
- Figura 1.2. Esquema de atuação do acoplamento dos Mecanismos Hidrodinâmico (HDM) e Deformação-Relaxação (DRP) em um poro ideal (adaptado de Fito et al. (1996))......14

Figura 1.3. Formação da interface e dos meniscos entre dois fluidos, promovendo o aparecimento da pressão capilar  $P_c$  =  $P_{nw} - P_w$  (adaptado de Løvoll et al., 2005).....22

- Figura 2.2. Esquematização das amostras porosas nãodeformáveis utilizadas. a) amostra com 5 faces impermeabilizadas pela resina epóxi e de comprimento característico para a penetração do fluido impregnante de aproximadamente 3 cm; b) amostra com 5 faces impermeabilizadas pela resina epóxi, de comprimento característico para a penetração do fluido impregnante de aproximadamente 7,5 cm e c) amostra com 6 faces disponíveis para a penetração do fluido impregnante......32

- Figura 3.1. Evolução temporal de  $X_L$  para um escoamento 1D cartesiano. Comparação entre a solução numérica do modelo homogêneo/VOF (malha computacional = 100 divisões espaciais) e a equação de Lucas-Washburn......61

- Figura 3.9. Dados experimentais da técnica de porosimetria de mercúrio aplica às amostras cerâmicas modelo......71

Figura 3.10. Evolução temporal da força resultante sobre o cilindro perfurado e da pressão total do sistema em ensaio de impregnação a vácuo da amostra H em água......71 Figura 3.11. Evolução temporal da fração volumétrica média impregnada durante a etapa 2 do processo de IV. Comparação entre as amostras A, B, C, D, E e F......77 Figura 3.12. Evolução temporal da fração volumétrica média impregnada durante a etapa 2 do processo de IV. Comparação entre as amostras A e P......78 Figura 3.13. Evolução temporal da fração volumétrica média impregnada durante a etapa 2 do processo de IV. Figura 3.14. Evolução temporal da força resultante e da pressão total em um processo típico de impregnação a vácuo......79 Figura 3.15. Dados experimentais e valores simulados da etapa de recuperação da pressão atmosférica na impregnação a vácuo de cilindros de maçã......83

# LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Propriedades dos meios porosos cerâmic	:0S
Utilizados	33
Tabela 2.2. Propriedades físicas da agua destilada e do glice	
PA, a 25 °C (LIDE, 2004).	30
Tabela 3.1. Parametros utilizados nas simulações apresentad	as
nas Figuras 3.1 e 3.2	61
Tabela 3.2. Parâmetros utilizados nas simulações apresentad	as
nas Figuras 3.3 e 3.4	63
Tabela 3.3. Parâmetros utilizados nas simulações apresentad	as
nas Figuras 3.7 e 3.8	68
Tabela 3.4. Parâmetros $X_{Leb}$ , $P_c$ , $X_D$ , e $X_{L2}$ relacionados	ao
processo de IV das amostras, valores médios e coeficier	nte
de variação (CV)	72
Tabela 3.5. Parâmetros $X_L^C$ e $X_L^B$ relacionados à IV d	as
amostras, valores médios e coeficiente de variação (C)	V),
$X_L$ estimado pelo HDM (Equação 1.30) e $X_L^*$ estimado pe	əla
Equação 2.30	74
Tabela 3.6. Parâmetros de troca de massa determinad	os
experimentalmente para as amostras de maçã	81
Tabela 3.7. Parâmetros utilizado na simulação da IV dos cilindr	os
de maçã	82
Tabela 3.8. Parâmetros estatísticos comparando a simulação	) е
os resultados experimentais da impregnação a vácuo d	os
cilindros de maça	83
2	

# NOMENCLATURA

AÁrea da seção transversal $a_w$ Atividade de água(adimensi $a_w$ Atividade de água(adimensi $C$ Parâmetro adimensional(adimensi $D$ Diâmetro do poro capilar(adimensi $F$ Vetor forçaF $F_e$ Força externa $F_r$ Força resultante $F_{ro}$ Força resultante inicial registradapela célula de carga $F_{rl}$ Força resultante ao final da etapa1 $F_{r2}$ Força resultante ao final da etapa2gAceleração da gravidadegAceleração da gravidadegRazão de ganho de massa na $kg$ impregnação a vácuo determinadopela balança $GB_r$ Razão de ganho de massa total na $kg$ $mpregnação a vácuo determinadopela balançaGCRazão de ganho de massa total nakgmpregnação a vácuo determinadopela balançaGCRazão de ganho de massa total nakgmpregnação a vácuo determinadopela balançaGCRazão de ganho de massa total nakgmpregnação a vácuo determinadopela balançaGCRazão de ganho de massa total nakgmpregnação a vácuo determinadopela célula de cargaGCRazão de ganho de massa total nampregnação a vácuo determinadopela célula de carga$	m <sup>2</sup> onal) onal) M N N N N N N
$a_w$ Atividade de água(adimensi $C$ Parâmetro adimensional(adimensi $D$ Diâmetro do poro capilar(adimensi $F$ Vetor força(adimensi $F_e$ Força externa(adimensi $F_r$ Força externa(adimensi $F_r$ Força resultante(adimensi $F_rorca$ Força resultante(adimensi $F_rorca$ Força externa(adimensi $F_r$ Força resultante(adimensi $F_{ro}$ Força resultante(adimensi $F_{rl}$ Força resultante ao final da etapa(adimensi $1$ $F_{r2}$ Força resultante ao final da etapa(adimensi $g$ Aceleração da gravidade(adimensi $g$ Razão de ganho de massa na(adimensi $g_{eb}$ Razão de ganho de massa na(adimensi $g_{eb}$ Razão de ganho de massa total na(adimensi $g_{eb}$ Razão de ganho de massa total na(adimensi $g$ G $G$ Razão de ganho de massa total na(adimensi $g$ G $G$ Razão de ganho de massa total na(adimensi $g$ G $G$ Razão de ganho de massa total na(adimensi $g$ G $G$ Razão de ganho de massa total na(adimensi <td>onal) onal) M N N N N N N N</td>	onal) onal) M N N N N N N N
CParâmetro adimensional Diâmetro do poro capilar(adimensi DDDiâmetro do poro capilar(adimensiFVetor força $F_e$ Força externa $F_r$ Força resultante $F_ro$ Força resultante $F_{ro}$ Força resultante inicial registrada pela célula de carga $F_{r1}$ Força resultante ao final da etapa 2gAceleração da gravidade ggAceleração da gravidade ggRazão de ganho de massa na embebição de ganho de massa na determinado pela balança $GB_{eb}$ Razão de ganho de massa total na impregnação a vácuo determinado pela balança $GC$ Razão de ganho de massa total na impregnação a vácuo determinado pela balança $GC$ Razão de ganho de massa total na impregnação a vácuo determinado pela balança	onal) m N N N N N N N
$D$ Diâmetro do poro capilar $F$ Vetor força $F_e$ Força externa $F_r$ Força resultante $F_rorca$ Força resultante $F_{ro}$ Força resultante inicial registrada pela célula de carga $F_{r1}$ Força resultante ao final da etapa 1 $F_{r2}$ Força resultante ao final da etapa 2 $g$ Aceleração da gravidade g $g$ Vetor aceleração da gravidade GB $GB_{eb}$ Razão de ganho de massa na embebição de ganho de massa total na impregnação a vácuo determinado pela balança $GB_T$ Razão de ganho de massa total na impregnação a vácuo determinado pela balança $GC$ Razão de ganho de massa total na impregnação a vácuo determinado pela balança	M N N N N N N N
FVetor força $F_e$ Força externa $F_r$ Força resultante $F_r$ Força resultante inicial registrada $pela célula de carga$ $F_{ro}$ Força resultante ao final da etapa1Força resultante ao final da etapa2Força resultante ao final da etapa2g $g$ Aceleração da gravidade $g$ Vetor aceleração da gravidade $g$ Vetor aceleração da gravidade $GB$ Razão de ganho de massa na $embebição$ espontânea $determinado$ pela balança $GB_{rb}$ Razão de ganho de massa total na $embebição$ espontânea $determinado$ pela balança $GB_T$ Razão de ganho de massa total na $eachforganção a vácuo determinadopela balançaGCRazão de ganho de massa total naeachforganção a vácuo determinadopela balançaGCRazão de ganho de massa total naeach$	N N N N N m s <sup>-2</sup>
$F_e$ Força externa $F_r$ Força resultante $F_roreForça resultante inicial registradapela célula de cargaF_{ro}Força resultante ao final da etapa11F_{r2}Força resultante ao final da etapa2ggAceleração da gravidadegVetor aceleração da gravidadeGBRazão de ganho de massa naimpregnação a vácuo determinadopela balançaGB_{eb}Razão de ganho de massa total naGB_TRazão de ganho de massa total naimpregnação a vácuo determinadopela balançaGCRazão de ganho de massa total naimpregnação a vácuo determinadopela balançaGCRazão de ganho de massa total naimpregnação a vácuo determinadopela balançaGCRazão de ganho de massa total naimpregnação a vácuo determinadopela balançaGCRazão de ganho de massa total naimpregnação a vácuo determinadopela célula de carga$	N N N N m s <sup>-2</sup>
$F_r$ Força resultante $F_{ro}$ Força resultante inicial registrada pela célula de carga $F_{rl}$ Força resultante ao final da etapa 1 $F_{r2}$ Força resultante ao final da etapa 2 $g$ Aceleração da gravidade g $g$ Vetor aceleração da gravidade $GB$ Razão de ganho de massa na impregnação a vácuo determinado pela balança $GB_{eb}$ Razão de ganho de massa na embebição de ganho de massa total na impregnação a vácuo determinado pela balança $GB_T$ Razão de ganho de massa total na impregnação a vácuo determinado pela balança $GC$ Razão de ganho de massa total na impregnação a vácuo determinado pela balança	N N N m s <sup>-2</sup>
$F_{ro}$ Força resultante inicial registrada pela célula de carga $F_{r1}$ Força resultante ao final da etapa 1 $F_{r2}$ Força resultante ao final da etapa 2 $g$ Aceleração da gravidade g $g$ Aceleração da gravidade $g$ Razão de ganho de massa na impregnação a vácuo determinado pela balança $GB_{eb}$ Razão de ganho de massa na embebição de ganho de massa total na impregnação a vácuo determinado pela balança $GB_T$ Razão de ganho de massa total na impregnação a vácuo determinado pela balança $GC$ Razão de ganho de massa total na impregnação a vácuo determinado pela balança $GC$ Razão de ganho de massa total na impregnação a vácuo determinado 	N N N m s <sup>-2</sup>
$F_{r1}$ Força resultante ao final da etapa1 $F_{r2}$ $F_{r2}$ $g$ Aceleração da gravidade $g$ $g$ $GB$ $Razão$ de ganho de massa na $kg$ impregnação a vácuo determinado $pela balança$ $GB_{eb}$ $Razão$ de ganho de massa na $kg$ $embebição$ $espontânea$ $determinado$ pela balança $GB_T$ $Razão$ de ganho de massa total na $kg$ $impregnação$ a vácuo determinado $pela balança$ $GC$ $Razão$ de ganho de massa total na $kg$ $impregnação$ a vácuo determinado $pela balança$ $GC$ $Razão$ de ganho de massa total na $kg$ $impregnação a vácuo determinadopela balançaGCRazão de ganho de massa total nakgimpregnação a vácuo determinadopela célula de carga$	N N m s <sup>-2</sup>
$F_{r2}$ Força resultante ao final da etapa 2gAceleração da gravidadegVetor aceleração da gravidade $GB$ Razão de ganho de massa na impregnação a vácuo determinado pela balança $GB_{eb}$ Razão de ganho de massa na embebição determinado pela balança $GB_{T}$ Razão de ganho de massa total na impregnação a vácuo determinado pela balança $GB_T$ Razão de ganho de massa total na impregnação a vácuo determinado pela balança $GC$ Razão de ganho de massa total na impregnação a vácuo determinado pela balança $GC$ Razão de ganho de massa total na impregnação a vácuo determinado pela balança $GC$ Razão de ganho de massa total na impregnação a vácuo determinado pela balança	N m s <sup>-2</sup>
g       Aceleração da gravidade         g       Vetor aceleração da gravidade         GB       Razão de ganho de massa na kompregnação a vácuo determinado pela balança         GB_eb       Razão de ganho de massa na kompregnação a vácuo determinado pela balança         GB_eb       Razão de ganho de massa na kompregnação a vácuo determinado pela balança         GB_T       Razão de ganho de massa total na kompregnação a vácuo determinado pela balança         GC       Razão de ganho de massa total na kompregnação a vácuo determinado pela balança         GC       Razão de ganho de massa total na kompregnação a vácuo determinado pela balança	m s⁻²
gVetor aceleração da gravidadeGBRazão de ganho de massa nakgimpregnação a vácuo determinadopela balançaGB_{eb}Razão de ganho de massa nakgembebiçãoespontâneadeterminado pela balançade ganho de massa total nakgGB_TRazão de ganho de massa total nakgimpregnação a vácuo determinadopela balançaGCRazão de ganho de massa total nakgimpregnação a vácuo determinadopela balançaGCRazão de ganho de massa total nakgimpregnação a vácuo determinadopela balançaGCRazão de ganho de massa total nakgimpregnação a vácuo determinadopela balançaGCRazão de ganho de massa total nakgimpregnação a vácuo determinadopela balança	
$ {GB}$ Razão de ganho de massa na ko impregnação a vácuo determinado pela balança $ {GB}_{eb}$ Razão de ganho de massa na ko embebição espontânea determinado pela balança $ {GB}_T$ Razão de ganho de massa total na ko impregnação a vácuo determinado pela balança $ {GC}$ Razão de ganho de massa total na ko impregnação a vácuo determinado pela balança	m s⁻²
pela balança $GB_{eb}$ Razão de ganho de massa nakg $embebição$ espontâneadeterminado pela balança $GB_T$ Razão de ganho de massa total nakgimpregnação a vácuo determinadopela balança $GC$ Razão de ganho de massa total nakgimpregnação a vácuo determinadopela balança $GC$ Razão de ganho de massa total nakgimpregnação a vácuo determinadopela célula de carga	ı kg⁻¹
<ul> <li>GB<sub>eb</sub> Razão de ganho de massa na ko embebição espontânea determinado pela balança</li> <li>GB<sub>T</sub> Razão de ganho de massa total na ko impregnação a vácuo determinado pela balança</li> <li>GC Razão de ganho de massa total na ko impregnação a vácuo determinado pela balança</li> </ul>	
GBTRazão de ganho de massa total nakgGBTRazão de ganho de massa total nakgimpregnação a vácuo determinadopela balançaGCRazão de ganho de massa total nakgimpregnação a vácuo determinadopela celula de carga	ı kg⁻¹
GBTRazão de ganho de massa total nakgimpregnação a vácuo determinadopela balançaGCRazão de ganho de massa total nakgimpregnação a vácuo determinadopela célula de carga	
impregnação a vácuo determinado pela balança GC Razão de ganho de massa total na ko impregnação a vácuo determinado pela célula de carga	j kg⁻¹
pela balança GC Razão de ganho de massa total na ko impregnação a vácuo determinado pela célula de carga	
impregnação a vácuo determinado pela célula de carga	n ka <sup>-1</sup>
pela célula de carga	јку
$GC_1$ Razão de ganho de massa na ko	1 ka <sup>-1</sup>
etapa 1 da impregnação a vácuo	<i>,</i>
determinado pela célula de carga	-
$GC_2$ Razão de ganho de massa na ko	2
etapa 2 da impregnação a vácuo	1 ka <sup>-1</sup>
determinado pela célula de carga	y kg⁻¹
H Espessura axial	<b>)</b> kg⁻¹
j Indicador de passo de tempo (adimensi	y kg⁻¹ m
j <sub>G</sub> Fluxo volumétrico de flutuação da	y kg <sup>-1</sup> m onal)

	fase dasosa	
<b>j</b> l	Fluxo volumétrico de flutuação da	m s⁻¹
	fase líquida	
k	Fase fluida qualquer ( $k = G$ : fase	(adimensional)
ŀ	Parâmetro empírico do modelo de	(In(Pa s)) <sup>-1</sup>
ĸ	Saurel (2004)	(11(1 & 3))
K	Permeabilidade	m <sup>2</sup>
$L_{\mathrm{I}}$	Dimensão da amostra na direção x	m
$L_{ m II}$	Dimensão da amostra na direção y	m
$L_{ m III}$	Dimensão da amostra na direção z	m
$M_L$	Massa de líquido	kg
$\overline{M}$	Massa molar	kg mol⁻¹
$M_a$	Massa da amostra	kg
$M_{ao}$	Massa inicial da amostra	kg
$M_{a1}$	Massa da amostra ao final da etapa 1	kg
$M_{a2}$	Massa da amostra ao final da	kg
	etapa 2	
$M_{as}$	Massa da amostra seca	kg
$M_{at}$	Massa da amostra em um dado	kg
	instante	
$M_d$	Massa de líquido drenada durante	kg
14	a aplicação do vacuo (etapa 1)	l en
$M_h$	perfurada	кд
п	Número de mols	mols
n	Vetor normal à interface	m
$n_o$	Número de mols inicial	mols
$n_1$	Número de mols ao final da etapa	mols
	1	
Р	Pressão	Pa
$P_1$	Pressão da etapa 1 da	Pa
	impregnação a vácuo	
$P_2$	Pressão da etapa 2 da	Pa
	impregnação a vácuo	_
$P_{atm}$	Pressão atmosférica	Pa
$P_c$	Pressão capilar	Pa
$P_{e}$	Pressão externa ao poro ou ao	Pa
л	nielo poroso Drogoão do fogo ganção	De
$P_G$	Fressau da lase gasosa	Pa

$P_{Go}$	Pressão da fase gasosa no	Ра
<b>P</b> .	Pressão interna ao poro	Pa
$P_{i}$	Pressão interna ao poro inicial	Pa
$\mathbf{P}$	Pressão do fluido não-molhante	Pa
1 nw	iunto à interface com o fluido	iα
	molhante	
Р.	Pressão na fase líquida	Pa
Г <u></u> Р.	Pressão na fase líquida no instante	Pa
I Lo	inicial	iα
Р.	Pressão na fase líquida na posição	Pa
∎ L,r	r	1 a
$P_{L,ro}$	Pressão na fase líquida na posição	Pa
*	$r_o$	
$P_L^{\pi}$	Pressão na fase líquida corrigida	Pa
$P_w$	Pressão do fluido molhante junto à	Pa
	interface com o fluido não-	
	molhante	3_1
Q	Fluxo volumétrico	m° s⁻'
r	Posição na direção radial	m
$r_{eq}$	Posição radial do menisco no	m
	equilibrio	
$r_o$	Posição inicial na direção radial	m
R	Constante universal dos gases	J mol ' K '
D		
$R_1$	Raio de curvatura da equação de	m
D	Young-Lapiace	
$R_2$	Raio de curvatura da equação de	m
D	Young-Laplace	
$\mathbf{K}_{c}$	Tompo	
l +,	Tempo Tempo final da otana 1A	5
l +	Tempo final da etapa 1A	5
1] t-	Tempo final da etapa 1	5
$\frac{\iota_2}{T}$	Temperatura	S K
	Vetor velocidade de flutuação da	m s <sup>-1</sup>
uG	fase dasosa	111 3
11,	Vetor velocidade de flutuação da	m s <sup>-1</sup>
αL	fase líquida	
U	Vetor velocidade da mistura	m s <sup>-1</sup>
÷	bifásica	

$\mathbf{U}_{\mathrm{G}}$	Vetor velocidade da fase gasosa	m s⁻¹
$\mathbf{U}_{\mathrm{L}}$	Vetor velocidade da fase líquida	m s⁻¹
$\mathbf{U}_{\Gamma}$	Vetor velocidade da interface	m s⁻¹
v	Vetor velocidade	m s⁻¹
V	Volume	m <sup>3</sup>
V	Volume do domínio de cálculo	m <sup>3</sup>
$\overline{V}$	Volume parcial molar	m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>
$V_{a}$	Volume da amostra	m <sup>3</sup>
Vao	Volume inicial da amostra	m <sup>3</sup>
$V_{a2}$	Volume da amostra ao final da	m <sup>3</sup>
42	etapa 2	
$V_{Go}$	Volume inicial do gás na amostra	m <sup>3</sup>
$V_h$	Volume da haste rígida e da caixa	m <sup>3</sup>
	perfurada	
Х	Direção cartesiana	m
X	Vetor posição	m
x'	Vetor raio ao redor do ponto x,	m
	determinante de $\vartheta$	
$x_c$	Variação da fração volumétrica do	m <sup>3</sup> m <sup>-3</sup>
	poro ocupada pelo gás	
$x_{c1}$	Aumento da fração volumétrica do	$m^{3} m^{-3}$
	poro ocupada pelo gás na etapa 1	
$x_{c2}$	Redução da fração volumétrica do	m <sup>3</sup> m <sup>-3</sup>
	poro ocupada pelo gás na etapa 2	0 0
$X_G$	Fração volumétrica do poro	m³ m⁻³
	ocupado pelo gás	
$x_{Go}$	Fração volumétrica do poro	m³ m⁻³
	ocupada pelo gás anterior à	
	aplicação do vácuo	2 2
$x_{GIA}$	Fração volumétrica do poro	m° m⁻°
	ocupada pelo gás ao final da etapa	
	1A	3 -3
$x_{G1B}$	Fração volumétrica do poro	m° m⁻°
	ocupada pelo gas ao final da etapa	
		3-3
$x_{G2}$	Fração volumetrica do poro	m°m°
	ocupada pelo gas apos a etapa 2	. 33
$x_L$	Fração Volumetrica do poro	m°m°
$x_{Lo}$	Fração volumetrica do poro	m°m°
	ocupada pelo líquido anterior a	

	aplicação do vácuo	
$x_{L1}$	Fração volumétrica do poro	m <sup>3</sup> m <sup>-3</sup>
	ocupada pelo líquido devido à	
	etapa 1	
$x_{L2}$	Fração volumétrica do poro	m <sup>3</sup> m <sup>-3</sup>
	ocupada pelo líquido devido à	
	etapa 2	
$X_D$	Fração volumétrica do meio	m <sup>3</sup> m <sup>-3</sup>
	poroso drenada pela aplicação de	
	vácuo	2 2
$X_G$	Fração volumétrica do meio	m° m⁻°
	poroso ocupada pelo gás	2 2
$X_L$	Fração volumétrica do meio	m° m <sup>-</sup> °
*	poroso ocupada pelo líquido	3 -3
$X_L$	Fração volumétrica do meio	m°m°
	poroso ocupada pelo líquido	
17	considerando $\varepsilon_e$	
$X_{L1}$	Fração Volumetrica do meio	m°m°
	poroso ocupado pelo líquido	
V C	durante a etapa 1	
$\Lambda_{L2}$	paração volumetrica do meio	
	durante a etana 2 determinada	
	pelos dados da célula de carga	
X.	Fração volumétrica aparente do	m <sup>3</sup> m <sup>-3</sup>
ALa	meio poroso ocupada pelo líquido	
	impregnante	
$X_I^B$	Fração volumétrica do meio	m <sup>3</sup> m <sup>-3</sup>
L	poroso ocupada pelo líquido	
	determinada pelos dados da	
	balança	
$X_L^C$	Fração volumétrica do meio	m <sup>3</sup> m <sup>-3</sup>
	poroso ocupada pelo líquido	
	determinada pelos dados da célula	
	de carga	
$X_{Le}$	Fração volumétrica efetiva do meio	$m^{3} m^{-3}$
	poroso ocupada pelo líquido	
	impregnante	3 3
$X_{Leb}$	Fração volumétrica do meio	m° m⁻°
	poroso ocupada pelo liquido	
	impregnante devido a embebição	

	espontânea	
$X_{Lt}$	Fração volumétrica do meio	m <sup>3</sup> m <sup>-3</sup>
	poroso ocupada pelo líquido em	
	um dado instante	
У	Direção cartesiana	m
Y	Operador para filtragem espacial	(adimensional)
Z	Direção cartesiana	m
z	Posição na direção axial	m
$z_{o}$	Posição na direção axial inicial	m
$z_1$	Posição na direção axial ao final	m
	da etapa 1	
Z.2	Posição na direção axial ao final	m
	da etapa 2	
Z	Comprimento do poro	m
α	Agrupamento de parâmetros do	s <sup>-1</sup>
	modelo de invasão radial	
	bidimensional	
α	Fração volumétrica local da fase	m <sup>3</sup> m <sup>-3</sup>
	gasosa	
$\alpha_G$	Fração volumétrica local da fase	m <sup>3</sup> m <sup>-3</sup>
	gasosa	
$\alpha_{Go}$	Fração volumétrica local da fase	m <sup>3</sup> m <sup>-3</sup>
	gasosa em um instante inicial	
$lpha_k$	Fração volumétrica local da fase	m <sup>3</sup> m <sup>-3</sup>
	fluida k	
$\alpha_L$	Fração volumétrica local da fase	$m^{3} m^{-3}$
	líquida	
β	Razão posição final e inicial do	(adimensional)
	menisco	0.00
γ	Deformação relativa da amostra	m³ m⁻³
<i>γ1</i>	Deformação relativa da amostra	m <sup>3</sup> m <sup>-3</sup>
	devido à etapa 1	2 2
$\gamma_2$	Deformação relativa da amostra	m <sup>3</sup> m <sup>-3</sup>
	devido à etapa 2	
Г	Interface	(adimensional)
$\delta$	Espessura da camada limite	m
$\Delta$	Variação de uma propriedade (final	(adimensional)
	– inicial)	0 0
З	Porosidade	m, m_, m_,
$\mathcal{E}_{e_{u_{u_{u_{u_{u_{u_{u_{u_{u_{u_{u_{u_{u_$	Porosidade efetiva	m, m_,
$\mathcal{E}_{e}^{*}$	Porosidade efetiva corrigida devido	m <sup>3</sup> m <sup>-3</sup>

	à embebição espontânea	
$\varepsilon_{e1}$	Porosidade efetiva corrigida para a	m³ m⁻³
	etapa 1	
$\phi$	Parâmetro adimensional	(adimensional)
$\phi_o$	Parâmetro adimensional	(adimensional)
$\theta$	Angulo de contato	rad
θ	Volume local característico do filtro	m³
	espacial de raio x'	
η	Parâmetro adimensional	(adimensional)
$\eta_o$	Parâmetro adimensional	(adimensional)
μ	Potencial químico	J mol⁻¹
μ	Viscosidade dinâmica do fluido	Pa s
$\mu_G$	Viscosidade dinâmica do gás	Pa s
$\mu_L$	Viscosidade dinâmica do líquido	Pa s
$\mu_w$	Potencial químico da água	J mol <sup>-1</sup>
ρ	Massa específica	kg m⁻³
ρ	Massa específica da mistura	kg m⁻³
$\rho_a$	Massa específica aparente da	kg m⁻³
<i>,</i>	amostra porosa	· ·
$\rho_G$	Massa específica da fase gasosa	kg m⁻³
ρ.	Massa específica da fase líquida	kg m⁻³
Dr.	Massa específica real da amostra	kq m⁻³
<i>F</i> ′	porosa	0
$\sigma$	Tensão superficial	N m⁻¹
$\sigma_{LG}$	Tensão interfacial entre as fases	N m⁻¹
20	líquida e gasosa	
τ	Tempo limite entre o regime	S
	inercial de escoamento e o	
	escoamento viscoso	
γ	Razão entre as posições	m m <sup>-1</sup>
	instantânea e inicial do menisco	
$\varphi_G$	Função indicadora da fase gasosa	(adimensional)
$\varphi_k$	Função indicadora de fase (fase	(adimensional)
	fluida k qualquer)	
$\varphi_L$	Função indicadora da fase líquida	(adimensional)
${oldsymbol{\varPhi}}_k$	Variável genérica qualquer	(adimensional)
$\Psi_w$	Potencial hídrico	Pa
$\Omega_G$	Fase gasosa	(adimensional)
$\Omega_L$	Fase líquida	(adimensional)
$\Omega_S$	Fase sólida	(adimensional)

$\nabla$	Operador gradiente	m <sup>-1</sup>
$ abla \cdot$	Operador divergente	m <sup>-1</sup>
< >	Indicação de média espacial local de uma variável ou de uma propriedade	(adimensional)

-

# INTRODUÇÃO

Impregnação a vácuo é o processo de incorporação de líquidos nos poros de um substrato em substituição ao ar existente. Nesse processo, o meio poroso é imerso em um líquido sob pressão atmosférica, submetido à redução da pressão (aplicação de vácuo) durante um determinado período, seguido do restabelecimento da pressão inicial. Mais precisamente, a impregnação do sólido poroso pelo líquido ocorre a partir do momento em que a pressão inicial é restabelecia ao sistema. O restabelecimento da pressão atmosférica conduz a uma embebição forcada do meio poroso até que o reequilíbrio das pressões, resultante da compressão do gás remanescente, cesse a invasão dos poros pelo líquido.

Os meios porosos são frequentemente encontrados no cotidiano, podendo ser de várias origens diferentes: geológica (solos, rochas, aqüíferos), artificial (filtros, tecidos, concreto, cerâmicas, esponjas, barreiras) e biológica (cartilagens, ossos, alvéolos pulmonares, frutas, legumes, carnes). São meios de grande interesse em diversos setores: na indústria petrolífera, nas ciências do solo e do meio ambiente, na medicina, na indústria química e alimentícia, no setor de construção civil e na ciência dos materiais, entre outros.

Os alimentos sólidos, em geral, podem ser descritos como meios porosos. A matriz porosa que constitui o alimento possui regiões que podem estar preenchidas por líquidos e/ou gases. No processamento de alimentos, define-se impregnação a vácuo o método de processamento pelo qual grande parte do ar e da solução nativa é removida do espaço poroso, presente no interior do alimento, e substituídos por uma solução externa (FITO, 1994; ZHAO e XIE, 2004).

A impregnação a vácuo de alimentos pode ser utilizada para acelerar o processo de desidratação osmótica, o enriquecimento de alimentos com vitaminas, sais minerais, probióticos e prebióticos, a aceleração da salga e de processos de extração. Uma desidratação osmótica mais rápida pode ser alcançada em pressões subatmosféricas e, ao mesmo tempo, compostos ativos, tais como ácidos, conservantes, depressores de atividade de água ou agentes de textura, podem ser impregnados nos alimentos, de forma controlada e diretamente no interior da estrutura do produto (FITO e PASTOR, 1994; SAUREL, 2004). Nos processos de salga de grandes peças alimentícias (tais como carnes e queijos), os quais geralmente são lentos, agravados pelos baixos valores da difusividade do sal para as baixas temperaturas requeridas para garantir a segurança do alimento durante a operação, a impregnação a vácuo é uma excelente alternativa. Desta forma, a aplicação de vácuo tem sido reportada para reduzir o tempo de salga, além de promover uma melhor distribuição do sal no produto (CHIRALT et al., 2001b; DEUMIER et al., 2003ab; HOFMEISTER, SOUZA e LAURINDO, 2005; SCHMIDT, CARCIOFI e LAURINDO, 2008). Além das aplicações em alimentos, a impregnação a vácuo pode ser útil em situações diversas em que envolvam a transferência de matéria de um meio líquido externo a uma matriz porosa qualquer.

Processos em meios porosos podem ser estudados e avaliados através de diferentes abordagens. De maneira simples, podemos dividir as abordagens aos meios porosos em dois grupos: a abordagem contínua e a abordagem discreta (LAURINDO e PRAT, 1996). A primeira é baseada sobre a representação do meio poroso como um meio contínuo fictício (SAHIMI, 2007). Esta abordagem é baseada na noção do Volume Elementar Representativo, permitindo definir as grandezas como médias espaciais (WHITAKER, 1977). Na abordagem discreta, o meio poroso é idealizado como uma rede de poros capilares interconectados e os fenômenos de transporte no interior destes tubos capilares servem como base para a modelagem (LAURINDO e PRAT, 1996; CAMASSEL et al., 2005).

Fito (1994) e Fito e Pastor (1994) propõem um modelo de descrição e predição das transformações sofridas pelos alimentos durante o processo de impregnação a vácuo com uma abordagem do contínuo. O modelo, chamado pelos autores de Mecanismo Hidrodinâmico (HDM), considera a pressão capilar e o gradiente macroscópico de pressão imposto ao sistema durante as etapas de aplicação do vácuo e recuperação da pressão atmosférica como as forças motrizes do processo. Em complemento a este modelo, Fito et al. (1996) apresentam um modelo denominado Deformação-Relaxação (DRP), no qual os

autores propuseram correções ao modelo HDM devido às deformações dos alimentos durante a aplicação do vácuo e à relaxação dos mesmos durante o restabelecimento da pressão. Saurel (2004) propôs uma correção do modelo HDM, através da inclusão de um termo empírico que contempla a influência da viscosidade do fluido impregnante, fato este não considerado no modelo HDM-DRP.

Os autores acima citados apresentam modelos que determinam apenas a condição de equilíbrio final do sistema, ou seja, as equações resultantes destes trabalhos não apresentam qualquer relação explícita com o tempo de contato e/ou imersão. Neste contexto, o objetivo desta tese é avaliar os fenômenos envolvidos neste mecanismo de transporte de matéria e apresentar um modelo que descreva a cinética do processo de impregnação a vácuo em meios porosos.

Os objetivos específicos desta tese são:

- Consolidar um dispositivo experimental para a realização de testes de impregnação a vácuo, registrando a evolução temporal das trocas de massa.
- Obter dados experimentais sobre a cinética de impregnação a vácuo em função de variáveis importantes para o processo, quais sejam:
  - Viscosidade dinâmica do fluido impregnante;
  - Dimensões globais das amostras.
- Propor um modelo físico-matemático para a descrição da cinética do processo de impregnação a vácuo de meios porosos rígidos.
- Desenvolver um programa computacional que permita a simulação da impregnação a vácuo de meios porosos em até três dimensões espaciais.

O estudo da impregnação a vácuo em meios porosos foi realizado através de experimentos específicos, da modelagem físico-matemática e da simulação numérica do fenômeno.

Na abordagem experimental, a primeira etapa foi a montagem de um dispositivo que permitiu avaliar a cinética de impregnação de amostras porosas submetidas ao tratamento de impregnação a vácuo. Versões deste dispositivo vêm sendo desenvolvidas e aprimoradas por um grupo de pesquisadores espanhóis, Fito e colaboradores (ANDRÉS, 1995; FITO et al., 1996) e por um grupo de pesquisadores brasileiros, Laurindo e colaboradores (PAES, 2005; PAES, STRINGARI e LAURINDO, 2006, LAURINDO et al., 2007). Por meio destas avaliações, é possível verificar como determinados parâmetros (viscosidade e tensão superficial do fluido impregnante, diferença de pressão aplicada ao sistema, taxa de variação da pressão, comprimento característico da amostra impregnada, entre outros) influenciam no processo de impregnação a vácuo. Assim, a via experimental fornece dados referentes à cinética de impregnação a vácuo, possibilitando avaliações temporais das trocas de massa entre o meio poroso e o fluido que o envolve.

via teórica. modelos físico-matemáticos foram Pela baseados nos parâmetros de processo e nas propostos. características e propriedades da matriz porosa e do fluido impregnante. Eles permitem a previsão da dinâmica do processo de impregnação do meio poroso (evolução temporal da fração da amostra impregnada), até se alcançar o equilíbrio mecânico. equações resolvidas numérica Estas podem ser ou analiticamente. permitindo análises sensibilidade de dos parâmetros envolvidos, quais sejam: viscosidade e tensão superficial do líquido impregnante, gradiente macroscópico de pressão, comprimento característico e função distribuição de poros das amostras.

Estruturadas estas duas abordagens, permitiu-se comparar os resultados dos modelos matemáticos propostos aos resultados experimentais e, assim, avaliar as considerações e deduções realizadas para a obtenção dos modelos teóricos. A Figura A apresenta-se um fluxograma esquemático da estratégia de investigação científica adotada neste trabalho.



Figura A. Fluxograma esquemático da estratégia de investigação usada para compreender os mecanismos e parâmetros que controlam a impregnação a vácuo de meios porosos.

## 1. REVISÃO DA LITERATURA

Este primeiro capítulo apresenta os aspectos teóricos encontrados na literatura, que serviram de fundamento às análises, aos desenvolvimentos e às discussões apresentadas neste trabalho. Subdividido em dois itens, este capítulo apresenta uma breve discussão sobre aspectos do processo de impregnação a vácuo e alguns exemplos de estudos realizados sobre o assunto, assim como os principais modelos existentes para a impregnação a vácuo. Por fim, aborda os conceitos e fenômenos físicos relevantes observados em meios porosos, assim como alguns dos modelos matemáticos existentes para a embebição e impregnação destes meios.

## 1.1. IMPREGNAÇÃO A VÁCUO DE ALIMENTOS POROSOS

Ao final dos anos 60, Zozulevich e D'yachenko (1969) (apud PAES, 2005) demonstraram que uma cinética de desidratação osmótica mais rápida era obtida quando se submetia o sistema a pressões subatmosféricas. Pode-se utilizar o termo desidratação osmótica a vácuo para referir-se ao processo de desidratação osmótica combinado à impregnação a vácuo (CHÁFER et al. 2001; SCHMIDT, 2006).

Denominam-se como desidratação osmótica com pulso de vácuo os processos de desidratação osmótica precedidos da aplicação de um curto período de vácuo, com posterior restabelecimento da pressão atmosférica. Este pulso de vácuo afeta positivamente o processo e a qualidade do produto final em muitas frutas, alterando de maneira significativa o comportamento da transferência de massa na amostra (CHÁFER et al. 2001; CHÁFER et al., 2002; SCHMIDT, 2006).

A força motriz para a transferência de massa neste tipo de tratamento é a diferença de potencial químico ( $\mu$ ) entre o alimento e a solução externa, para cada componente presente no sistema. Esta diferença está diretamente relacionada à diferença de concentração de soluto entre o produto e a solução osmótica externa, aos gradientes macroscópicos de pressão, às forças capilares e às interações moleculares. Assim, o equilíbrio termodinâmico do sistema será atingido quando os  $\mu$  de cada um

dos componentes se igualarem (BARBOSA-CANOVAS e VEGA-MERCADO, 2000). Para a água, se pode escrever a Equação 1.1 a seguir.

$$\mu_{w}^{produto} = \mu_{w}^{solução} \tag{1.1}$$

A uma dada temperatura, o potencial químico da água na fase líquida de um meio poroso, conforme expresso pela Equação 1.2, é a soma das contribuições do potencial associado com a presença de solutos (potencial osmótico,  $RT \ln a_w$ ), do potencial de pressão ( $\overline{V} P$ ) e do potencial matricial do meio em relação à água (interação da água com a matriz, através de forças capilares, forças de sorção e forças elétricas,  $\overline{V} \Psi_w$ ) (REICHARDT, 1985).

$$\mu_{w} = RT \ln a_{w} + \overline{V}P + \overline{V}\Psi_{w}$$
(1.2)

onde *R* é a constante universal dos gases ideais, *T* é a temperatura absoluta do sistema,  $a_w$  é a atividade de água,  $\overline{V}$  é o volume parcial molar da água, *P* é a pressão do sistema e  $\Psi_w$  é o potencial hídrico.

Em sistemas onde um sólido poroso está imerso em um fluido, a impregnação a vácuo tem sido considerada como promotora da aceleração do mecanismo de transferência de matéria. O gradiente de pressão gerado influi diretamente no termo do potencial de pressão da Equação 1.2.

O processo de impregnação a vácuo é caracterizado pela substituição dos fluidos aprisionados dentro dos poros por um líquido externo, devido aos gradientes de pressão promovidos pela aplicação de vácuo seguida da recuperação da pressão inicial. Assim, na impregnação a vácuo, o produto submerso na solução de interesse é submetido ao abaixamento de pressão por um determinado intervalo de tempo suficiente para a degaseificação parcial (e/ou eliminação parcial de líquido) do alimento. Após este período, a pressão inicial é restabelecida, permanecendo o alimento submerso por outro intervalo de tempo. O fluido impregnante infiltra na matriz sólida até o estabelecimento do equilíbrio das pressões interna ( $P_i$ ) e externa ( $P_e$ ) à matriz porosa (FITO, 1994; FITO e PASTOR, 1994; FITO et al., 1996; MARTÍNEZ-MONZÓ et al., 1998).

Durante o período de aplicação de vácuo, os gases presentes nos poros se expandem, fluindo para fora do alimento

até o momento em que a  $P_i$  se iguala à  $P_e$ . Então, a ação das forças capilares promove a entrada de certa quantidade da solução impregnante para dentro do poro. Após o retorno à pressão inicial, o gás que ainda permaneceu no interior do poro é comprimido, com a impregnação dos poros do produto pela solução externa, até uma nova condição de equilíbrio de pressões. Este mecanismo implica numa rápida modificação da composição do produto, alterando as condições para a transferência de massa (FITO et al., 1996; MARTÍNEZ-MONZÓ et al., 1998; BARAT, FITO e CHIRALT, 2001).

Uma das principais vantagens da impregnação a vácuo é permitir a introdução das substâncias dissolvidas ou dispersas uma fase líquida diretamente estrutura em na porosa. promovendo mudanças na composição e estrutura dos mesmos de forma rápida e controlada (SÁLVATORI et al., 1998). A impregnação a vácuo pode ser aplicada em inúmeros processos nos quais as interações entre um sólido poroso e um líquido estão presentes, tais como: a salga (de presunto, aves, peixes, queijos), a desidratação osmótica de frutas, a acidificação, a adição de conservantes, a adição de probióticos e prebióticos, a adicão reforçadores estruturais, atenuação de а do escurecimento enzimático, a valorização de resíduos de frutas, a adição de componentes nutricionais, entre outros (ANDRÉS, 1995; FITO et al., 1996; GUAMIS et al., 1997; MARTÍNEZ-MONZÓ et al., 1998; SALVATORI et al., 1998; GONZALEZ et al., 1999; PAVIA et al., 1999; MARTÍNEZ-MONZÓ, et al., 2000; BARAT, FITO e CHIRALT, 2001; CHÁFER et al., 2001; CHIRALT et al., 2001ab; FITO et al., 2001b; CHÁFER et al., 2002; BARAT et al., 2003; BETORET et al., 2003; CHÁFER, PÉREZ e CHIRALT, 2003; DEUMIER et al., 2003ab; GIRALDO et al., 2003; GRAS et al., 2002; HOFMEISTER, 2003; MÚJICA-PAZ et al., 2003ab; DEUMIER, 2004; BARAT et al., 2005; HOFMEISTER, SOUZA e LAURINDO, 2005; PAES, 2005; PEZANTES, 2006; SCHMIDT, 2006; SCHMIDT, CARCIOFI e LAURINDO, 2008).

Visando compreender este fenômeno e as implicações da aplicação de vácuo na impregnação de alimentos, Fito e Pastor (1994) propuseram um modelo para a descrição dos mecanismos de degaseificação e de infiltração da solução impregnante em um alimento poroso. A este modelo foi dado o nome de Mecanismo Hidrodinâmico (HDM).

O aumento da velocidade da transferência de massa durante a impregnação a vácuo é resultado da sobreposição do mecanismo difusivo (ou pseudo-difusivo) e do HDM. Em casos onde este segundo ocorre muito rapidamente e ambos os mecanismos citados podem ser desacoplados, considera-se que o HDM influencia o processo nos primeiros instantes e o mecanismo difusivo provoca alterações progressivamente ao longo do tempo (CHIRALT et al., 2001b).

alterações promovidas As na amostra durante а impregnação a vácuo são resultado não só do preenchimento dos poros pela solução externa, mas também da deformação da amostra, provocada pela variação da pressão sobre o sistema (FITO et al., 2001a). Este preenchimento dos poros implica: a) no aumento da área de contato entre as células e a solução osmótica; b) numa abrupta mudança na força motriz do processo de transferência de massa, já que a composição total da amostra se modifica intensamente com a impregnação da solução, c) num aumento da área disponível para a transferência de massa por difusão para água e solutos (PAES, 2005).

Apresentam-se a seguir as bases teóricas e os modelos conhecidos para descrever a impregnação a vácuo.

## 1.1.1. Modelo Hidrodinâmico (HDM)

Fito e Pastor (1994) e Fito (1994) apresentaram o denominado Modelo Hidrodinâmico (HDM). Neste, a fração volumétrica da amostra impregnada foi modelada como uma função da porosidade efetiva do produto e de uma relação entre as pressões aplicadas sobre o sistema nas diferentes etapas do processo. Assim, o HDM permite o cálculo da fração volumétrica da amostra impregnada, ocasionada por gradientes macroscópicos de pressão e pela ação das forças capilares.

Consideremos a existência de poros ou espaços intercelulares, conforme esquematizado na Figura 1.1, como cilindros de seção constante, cujo diâmetro e comprimento são dados por D e Z, respectivamente, e ocupado inicialmente por um gás. Suponhamos, também, que este sólido poroso está submerso em um líquido e que inicialmente todo o sistema se encontra sob uma determinada pressão,  $P_2$ . A força motriz da invasão no poro pelo líquido será o gradiente de pressão ocasionado pela aplicação do vácuo  $(P_1)$  e pela pressão capilar.
Sejam  $P_i$  e  $P_e$  as pressões interna e externa ao poro, respectivamente. Esta última é dada pela soma de  $P_2$  (pressão aplicada sobre sistema) e  $P_c$  (pressão capilar, calculada através da Equação 1.3, equação de Young-Laplace).

$$P_c = \sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \tag{1.3}$$

onde  $\sigma$  é a tensão superficial do líquido,  $R_1$  e  $R_2$  são os raios de curvatura.



Figura 1.1. Esquema de atuação do Mecanismo Hidrodinâmico (HDM) em um poro ideal (adaptado de Fito (1994)).

De maneira simplificada, a penetração do líquido no espaço intercelular (poros) devido ao gradiente de pressão pode ser calculada pela equação de Poiseuille (Equação 1.4), assumindo um escoamento laminar.

$$-\Delta P + \frac{32\mu Z^2}{D^2} x_L \frac{dx_L}{dt} = 0$$
(1.4)

onde  $\Delta P$  é a diferença de pressão imposta ao sistema,  $\mu$  é a viscosidade dinâmica do líquido impregnante,  $x_L$  é a fração volumétrica do poro ocupado pelo líquido devido à ação do HDM e  $dx_L/dt$  representa a velocidade de invasão do líquido no poro. Note que  $x_L$  representa a profundidade de penetração do líquido

no espaço intercelular em função da fração de volume ocupada pelo líquido impregnante.

A diferença de pressão (força motriz) irá diminuir em conseqüência do aumento de  $P_i$  com a compressão do gás. Assumindo que com o restabelecimento da pressão atmosférica ocorra uma compressão isotérmica, e utilizando-se a lei dos gases ideais (Equação 1.5), obtém-se a Equação 1.6.

$$PV = nRT$$
 (1.5)  
onde V é o volume ocupado pelo gás, n é o número de mols do  
gás, R é a constante dos gases ideais e T é a temperatura em  
que se encontra o gás.

$$-\Delta P = P_e - \frac{P_{io}}{\left(1 - x_L\right)} \tag{1.6}$$

onde *P*<sub>io</sub> é o valor inicial da pressão do gás.

Das Equações 1.4 e 1.6:

$$P_{e} - \frac{P_{io}}{(1 - x_{L})} + \frac{32\mu Z^{2}}{D^{2}} x_{L} \frac{dx_{L}}{dt} = 0$$
(1.7)

A condição de equilíbrio é atingida quando as pressões se igualam,  $P_i = P_e$ , promovendo a estabilização do menisco e a partir deste instante tem-se que:

$$\frac{dx_L}{dt} = 0 \tag{1.8}$$

E importante salientar que, ao considerar a velocidade do menisco nula (Equação 1.8), é retirada do HDM a contribuição dinâmica da equação de Poiseuille, tornando este modelo válido apenas para a condição de equilíbrio, independentemente de como este equilíbrio foi alcançado.

Combinando as Equações 1.7 e 1.8 pôde-se obter, no equilíbrio, o valor referente  $x_L$ :

$$x_L = \frac{P_e - P_{io}}{P_e} \tag{1.9}$$

Sendo que:

$$P_e = P_2 + P_c \tag{1.10}$$

$$P_{io} = P_1 \tag{1.11}$$

Substituindo as Equações 1.10 e 1.11 em 1.9, tem-se:

$$x_{L} = \frac{P_{2} + P_{c} - P_{1}}{P_{2} + P_{c}}$$
(1.12)

Quando  $P_c$  for significativamente inferior a  $P_2$ , e a Equação 1.12 pode ser reescrita como:

$$x_L = \frac{P_2 - P_1}{P_2}$$
(1.13)

A razão entre o volume total de gás na amostra no instante inicial ( $V_{Go}$ ) e o volume inicial da amostra ( $V_{ao}$ ) é definida como a porosidade efetiva ( $\varepsilon_e$ , definida ainda como a fração volumétrica da amostra disponível para ação do HDM), conforme Equação 1.14.

$$\varepsilon_e = \frac{V_{Go}}{V_{ao}} \tag{1.14}$$

A partir do produto entre o valor  $x_L$  e  $\varepsilon_e$ , conforme Equação 1.15, obtém-se a fração volumétrica total de líquido transferido a toda amostra através do HDM.

 $X_L = \mathcal{E}_e x_L \tag{1.15}$ 

Embora a pressão capilar possa ser negligenciada quando a pressão absoluta imposta ao sistema é suficientemente grande (FITO, 1994), em alguns sistemas o fenômeno capilar é significativo. Isto ocorre em: i) sistemas sob pressões mais elevadas de vácuo , ii) matrizes porosas que possuem os diâmetros dos poros mais estreitos, iii) sistemas que possuem uma maior tensão superficial entre as fases. Estes dois últimos são facilmente evidenciados observando-se a equação de Young-Laplace (Equação 1.3), onde  $P_c$  é diretamente proporcional à  $\sigma$  e inversamente proporcional ao raio de curvatura do menisco formado no tubo capilar.

A modelagem matemática do HDM tem incorporada em sua concepção a equação de Poiseuille, a qual descreve um processo dinâmico e considera o valor da viscosidade do fluido. Porém, durante o desenvolvimento deste modelo, denominado "dinâmico", o termo de velocidade foi anulado pelos autores.

A equação desenvolvida pelos conceitos propostos no HDM mostra que o estágio final da impregnação não depende da etapa dinâmica. Assim, as restrições assumidas para a dedução da equação de Poiseuille (WELTY, WICKS e WILSON, 1984): fluido newtoniano, incompressível e de comportamento contínuo; escoamento a fluxo laminar, em estado estacionário, completamente desenvolvido (sem influência dos efeitos de entrada) e desconsiderado os efeitos da força gravitacional, e secção transversal circular e constante, que por conseqüência seriam restrições da validade das equações do HDM, não são necessárias e não são, verdadeiramente, restrições da Equação 1.12.

### 1.1.2. Fenômeno de Deformação-Relaxação (DRP)

Em materiais biológicos, as mudanças de pressão podem causar, além dos fluxos de gás e líquido, a deformação seguida da relaxação da matriz sólida. Fito et al. (1996) propuseram um modelo matemático considerando esta possibilidade da deformação da matriz porosa, relacionada às propriedades viscoelásticas dos alimentos sólidos, denominado Fenômeno de Deformação-Relaxação (DRP).

A pressão de vácuo imposta ao sistema conduz ao aumento do volume do produto, promovido pela expansão do gás dentro dos poros. Quando as pressões interna e externa se igualam, a amostra relaxa e ocorre uma entrada de líquido nos poros devido às forças capilares. Na etapa seguinte, a compressão pode ocasionar a deformação do volume da amostra, juntamente com a penetração do líquido nos poros, igualmente descrito no HDM (Figura 1.2, adaptada de Fito et al. (1996)). As propriedades mecânicas da matriz sólida e as propriedades de escoamento do líquido que penetra nos poros irão definir os tempos característicos de penetração e de deformação resultante das amostras no equilíbrio (FITO et al., 1996).

O volume de gás preso dentro do poro, antes de qualquer interação sólido-líquido (situação inicial, t = 0), é selecionado como base para os cálculos. Define-se a variável  $x_G$  como a fração volumétrica de gás ocluso no poro com relação ao seu volume inicial. Portanto, no instante inicial:

$$x_G = x_{Go} = 1 \tag{1.16}$$

Na impregnação a vácuo, o sistema é submetido à pressão de vácuo  $P_1$  durante um tempo  $t_1$ . Esta situação resulta em uma expansão do gás ocluso no interior do poro (que sai

parcialmente) e, com alguma extensão, a matriz sólida pode ser deformada (Passo 1A na Figura 1.2) aumentando o valor de  $x_G$ . Quando  $P_i$  se iguala a  $P_e$  (t = t') o fluxo de gás que deixa o poro cessa. Então, o volume de gás dentro do poro terá sido aumentado em  $x_{c1}$ , como conseqüência da deformação da matriz sólida (DRP), e a fração de gás que permanece no poro ao fim do passo 1A ( $x_{GIA}$ ) será dada pela Equação 1.17.



Figura 1.2. Esquema de atuação do acoplamento dos Mecanismos Hidrodinâmico (HDM) e Deformação-Relaxação (DRP) em um poro ideal (adaptado de Fito et al. (1996)).

$$x_{G1A} = x_{Go} + x_{c1} \tag{1.17}$$

Em seguida, o líquido externo começa a entrar no poro em resposta aos efeitos capilares (Passo 1B, Figura 1.2). O gás remanescente é comprimido pelo líquido que penetra nos poros e

uma situação de equilíbrio é alcançada no instante  $t_1$ , quando  $P_i$  se iguala à soma de  $P_1$  e  $P_c$ . Assume-se que nenhuma manifestação do DRP existe entre t' e  $t_1$ . No equilíbrio, o volume de gás que permanece dentro do poro diminui na mesma proporção em que o líquido impregnante penetra. Ao final do período de vácuo (Passo 1, Figura 1.2), a fração volumétrica do gás que permanece no poro, com relação ao volume inicial de gás, é dada pela Equação 1.18.

$$x_{G1B} = x_{Go} + x_{c1} - x_{L1} \tag{1.18}$$

onde  $x_{L1}$  é a fração volumétrica do poro ideal ocupado por líquido ao final da etapa 1.

Quando a pressão inicial  $P_2$  é restabelecida no sistema, as forças ocasionadas pela diferença entre a  $P_i$  e a  $P_e$  podem produzir tanto deformações na matriz sólida (DRP) quanto a impregnação do meio poroso (Passo 2, Figura 1.2). Nesta etapa, considera-se novamente que qualquer mudança no volume da amostra é resultado de mudanças no volume interno de gás. No equilíbrio ( $t = t_2$ ), a mudança de volume e a penetração de líquido no poro, durante o passo 2, serão  $x_{c2}$  e  $x_{L2}$ , respectivamente.

A fração volumétrica do poro, em relação ao volume inicial do poro, que é preenchida de líquido devido à impregnação a vácuo  $(x_L)$  e a deformação relativa total da matriz sólida  $(x_c)$ , nos passos 1 e 2 do processo de impregnação a vácuo, podem ser calculadas como:

$$x_L = x_{L1} + x_{L2} \tag{1.19}$$

$$x_c = x_{c1} - x_{c2} \tag{1.20}$$

O valor da fração volumétrica de gás dentro do poro ao final do passo 2 pode ser expresso como:

$$x_{G2} = x_{Go} + x_c - x_L \tag{1.21}$$

Qualquer variável que se refere ao poro ideal é estendida para o volume total da amostra multiplicando-se por  $\varepsilon_e$ :

$$\gamma = \mathcal{E}_{e} x_{c} \tag{1.22}$$

onde  $\gamma$  é a deformação relativa da amostra ao fim do processo.

Quando a mudança de pressão ocorre sobre o sistema sólido-líquido, até o estabelecimento de uma situação de equilíbrio, o modelo proposto assume uma compressão isotérmica do gás dentro do poro, e, portanto, pela equação dos gases ideais,

$$\frac{x_G(t_{j+1})}{x_G(t_i)} = \frac{P_i(t_j)}{P_i(t_{j+1})}$$
(1.23)

Esta equação só pode ser aplicada quando nenhuma perda de gás ocorre entre os tempos  $t_n$  e  $t_{n+1}$ . Este critério também pode ser usado para determinar as relações entre a fração volumétrica da amostra impregnada ( $X_L$ ),  $\gamma$  e as variáveis de operação, em cada um dos passos apresentados na Figura 1.2.

Para o intervalo de tempo entre t' e  $t_l$ , a Equação 1.23 pode ser aplicada, resultando em

$$\frac{x_{G1A}}{x_{G1B}} = \frac{P_1}{P_1 + P_c} = \frac{x_{Go} + x_{c1}}{x_{Go} + x_{c1} - x_{L1}}$$
(1.24)

Utilizando a relação com a  $\varepsilon_e$ , chega-se a:

$$X_{L1} = \varepsilon_{e1} \left( 1 - \frac{P_1}{P_1 + P_c} \right)$$
(1.25)

onde  $X_{L1}$  é a fração da amostra impregnada pelo líquido ao final da etapa 1,  $\gamma_1$  é a deformação relativa da amostra neste mesmo instante e  $\varepsilon_{e1}$  é o valor corrigido da porosidade efetiva em t = t', definido como:

$$\mathcal{E}_{e1} = \mathcal{E}_e + \gamma_1 \tag{1.26}$$

Assim, a equação de equilíbrio para o Passo 1 pode ser expressa como:

$$X_{L1} - \gamma_1 = \varepsilon_e \left( 1 - \frac{P_1}{P_1 + P_c} \right) - \gamma_1 \frac{P_1}{P_1 + P_c}$$
(1.27)

Analogamente, utilizando-se a Equação 1.23 para o intervalo de tempo entre t' e  $t_2$ , chega-se à Equação 1.28.

$$\frac{x_{G2}}{x_{G1A}} = \frac{P_1}{P_2 + P_c} = \frac{x_{Go} + x_c - x_L}{x_{Go} + x_{c1} - x_{L1}}$$
(1.28)

Multiplicando-se por  $\varepsilon_e$ , resulta em:

$$X_{L} - \gamma = \mathcal{E}_{e} \left( 1 - \frac{P_{1}}{P_{2} + P_{c}} \right) - \gamma_{1} \frac{P_{1}}{P_{2} + P_{c}}$$
(1.29)

A Equação 1.29 é a equação de equilíbrio para o HDM acoplado ao modelo DPR para operações de impregnação sólido-líquido a vácuo. Ela relaciona a fração volumétrica da amostra impregnada ( $X_L$ ) e a fração volumétrica da amostra deformada ( $\gamma$ ) com a porosidade efetiva ( $\varepsilon_e$ ) da amostra, a taxa de compressão no período de relaxação (relação entre  $P_1$ ,  $P_2$  e  $P_c$ ) e a deformação ao fim do período de vácuo ( $\gamma_1$ ).

Dificuldades da utilização prática do modelo proposto de acoplamento HDM-DRP são apresentadas por Paes (2005):

(a) O modelo foi desenvolvido para soluções isotônicas, pois apenas os mecanismos hidrodinâmicos são considerados.

(b) O modelo se baseia nas condições de equilíbrio do processo, entretanto, os tempos para se chegar ao equilíbrio tanto no passo 1 (vácuo) quanto no passo 2 (relaxação) não são conhecidos e a variável tempo não é tratada no modelo.

(c) O modelo apresenta uma boa capacidade de predição somente quando não ocorre deformação, o que não acontece em muitos alimentos, que, em sua maioria, se comportam como sólidos viscoelásticos.

Também fica evidente uma grande limitação deste modelo no que diz respeito à determinação dos parâmetros de deformação relativa da amostra.

1.1.3. Influência da viscosidade do fluido sobre o HDM-DRP

Saurel (2004) apresenta uma correção ao modelo HDM, na qual o autor insere um fator de ajuste da equação em função da viscosidade da solução impregnante. Apresentam-se, a seguir, as limitações, conforme apresentado por Saurel (2004), do modelo HDM-DRP proposto por Fito e Pastor (1994) e complementado por Fito et al. (1996).

Como o modelo HDM-DRP é derivado estritamente da teoria de fluxos capilares e para soluções isotônicas. Isto conduz a duas limitações distintas.

O primeiro deles é que estas restrições impedem o modelo de ser utilizado para o caso de uma invasão da matriz porosa por um fluido não-newtoniano ou de soluções altamente viscosas que conduzem a significantes perdas de pressão no escoamento. A influência da viscosidade é particularmente importante porque a dissolução de agentes geleificantes conduz a formação de fluidos muito viscosos, limitando o fluxo nos capilares. Considerando casos em que a soma de  $P_2$  e  $P_c$  é muito maior que  $P_1$  e, assim, pode ser desconsiderado o valor da deformação final  $\gamma$ , tem-se:

$$X_{L} = \mathcal{E}_{e} \left( 1 - \frac{P_{1}}{P_{2} + P_{c}} \right)$$
(1.30)

A partir da Equação 1.30 (combinação entre as Equações 1.12 e 1.15), foi proposta uma equação empírica que contempla correções devido à influência da viscosidade do fluido, apresentada a seguir, pela Equação 1.31.

$$X_{L} = \varepsilon_{e} \left( 1 - \frac{P_{1}}{P_{2} + P_{c}} \right) \left( 1 - k \ln \mu \right)$$
(1.31)

onde  $\mu$  é a viscosidade do fluido impregnante e k é um parâmetro empírico específico para o sistema avaliado.

A segunda limitação do modelo HDM-DRP é que este não é apropriado para descrever diretamente o fenômeno de transferência de massa quando são utilizadas soluções hipertônicas. Nestes casos, o efeito da transferência de massa, recorrente dos efeitos osmóticos promovidos por esta solução, devem ser considerados juntamente aos efeitos hidrodinâmicos. O fenômeno osmótico diminui o ganho de massa do produto após a impregnação a vácuo porque a perda de água devido à plasmólise das células leva a um bloqueio parcial do escoamento do líquido nos poros devido ao colapso da estrutura.

Muitas variáveis das quais o processo de impregnação a vácuo depende (temperatura da solução impregnante, tempo para atingir o vácuo, tempo mantido sob pressão subatmosférica, tempo de despressurização, entre outros) não têm recebido grande importância nos estudos existentes.

## 1.1.4. Aplicações da impregnação a vácuo

Dentre os vários trabalhos que têm relatado a aplicação de vácuo em processos de desidratação osmótica de vegetais, alguns estão apresentados a seguir.

Merlin (2007) trabalhou com a impregnação a vácuo de diferentes frutas (maçã var. fuji, pera var. d'água, pera var. d'anjou e manga var. tommy atkins) e comparou os valores experimentais aos previstos pelo HDM. Em diferentes pressões de vácuo, o modelo comparado apresentou boa predição apenas dos dados relativos às maçãs. O modelo corrigido por Saurel (2004), o qual considera em sua formulação a influência da viscosidade dinâmica do fluido impregnante, ajustou-se bem aos

dados experimentais da impregnação a vácuo de maçãs utilizando-se fluidos de diferentes viscosidades. Os resultados apontaram uma redução da fração impregnada em função do aumento da viscosidade do fluido.

Paes (2005) avaliou a influência dos períodos de vácuo e sob pressão atmosférica na impregnação a vácuo de uma solução isotônica de sacarose em cilindros de maçã (Var. Gala). Os resultados obtidos indicaram que existe um valor ideal para duração desses períodos, que compreende o tempo necessário para se atingir a condição de equilíbrio na degaseificação e na impregnação.

Saurel (2004) avalia transformações provocadas em vegetais que tenham sido submetidos à impregnação a vácuo. O autor avalia a manutenção da firmeza de frutas através da impregnação destas por soluções contendo cálcio ou poliamidas, as modificações da textura pela impregnação de soluções adicionadas de enzimas e também pela impregnação de agentes geleificantes para manter a firmeza de frutas processadas.

Gras et al. (2002) estudaram a resposta de diversos vegetais à impregnação a vácuo. Os autores observaram que o DRP é relevante na impregnação a vácuo, afetando a fração final da amostra impregnada. O processo sob vácuo possibilitou o acesso aos espaços da matriz intercelular vegetal. Este estudo mostrou a possibilidade da aplicação da impregnação a vácuo em estruturas com menor porosidade.

A utilização de vácuo também tem sido estudada para reduzir o tempo dos processos de salga aplicados a queijos (ANDRÉS, 1995; GUAMIS et al., 1997; GONZALEZ et al., 1999; HOFMEISTER, SOUZA e LAURINDO, 2005), presunto (BARAT et al., 2005), peixe (CHIRALT et al., 2001b; BARAT et al., 2003; PEZANTES, 2006) e carne de ave (DEUMIER et al., 2003ab, SCHMIDT, 2006, SCHMIDT, CARCIOFI e LAURINDO, 2008). Na salga a vácuo, o ganho de sal é acelerado pela combinação do Mecanismo Hidrodinâmico (HDM) com os fenômenos difusivos promovidos pelos gradientes de concentração entre o produto e a solução (CHIRALT et al., 2001b).

À eficiência da impregnação a vácuo nos processos de salga é afetada por muitos fatores, tais como a microestrutura do alimento (porosidade, tamanho e forma do poro e tipo de fluido que ocupa os poros), as propriedades de escoamento da solução externa e as variáveis de operação: gradientes de pressão impostos, período da matriz sob vácuo e temperatura (CHIRALT, et al., 2001b).

Schmidt (2006) estudou a troca de massa entre cortes de peito de frango e uma solução salina (10 % em massa, a 5 °C), avaliando a influência do pulso de vácuo no ganho de água, no ganho de sal e no ganho total de massa. Foi avaliada também a influência da pressão final de vácuo (1,33 a 26,7 kPa) sobre estes parâmetros. O autor verificou que a aplicação do pulso de vácuo aumentou os ganhos de sal, água e o ganho de massa total. O ganho de água também foi influenciado pela intensidade do vácuo aplicado, porém o ganho de sal não apresentou mudanças significativas. O autor apresenta curvas características da cinética de impregnação a vácuo, obtendo, através destas, o tempo mínimo necessário para cada etapa do processo.

Hofmeister, Souza e Laurindo (2005) realizaram um estudo comparativo entre a salga convencional e a salga a vácuo de queijo tipo Minas, utilizando soluções de salmoura a 22% em massa de NaCl, coloridas com azul de metileno. Após os processos de salga, os queijos foram secionados e fotografados para observação e registro do avanço do processo de penetração da solução salina, evidenciado pelo corante. Os autores relataram que o processo de salga a vácuo foi muito mais eficaz para a impregnação da solução salina colorida que o processo convencional. Além disso, as fotografias evidenciaram claramente grande influência da intensidade do vácuo e do tempo de contato na eficácia da impregnação da solução.

Gonzalez et al. (1999) analisaram o ganho de sal durante a salga de queijo tipo Manchego, através do processo de salga por imersão convencional e do processo com a utilização de um período inicial a vácuo (5 kPa por 15 min). Os autores relataram que o processo a vácuo proporcionou um maior ganho de sal pelas amostras. A realização do processo de salga 1 dia após a prensagem diminuiu os efeitos da impregnação a vácuo se comparado ao processo realizado logo após a prensagem. Essa observação pode ser justificada pelo aumento do grau de compactação das amostras com o tempo de maturação, ou seja, o processo a vácuo foi diretamente afetado pela microestrutura do queijo.

## 1.2. ESCOAMENTO EM MEIOS POROSOS

Os fluxos envolvendo duas fases em meios porosos são relacionados a muitas aplicações industriais e geológicas importantes, tais como a impregnação a vácuo de alimentos, extração e recuperação de petróleo, separação de minérios ou mesmo o fluxo da água no solo.

Para escoamentos multifásicos imiscíveis, diferentes comportamentos são observados, dependendo das propriedades de molhabilidade dos dois fluidos presentes, das relações entre as viscosidades e das massas específicas e da velocidade de deslocamento. O papel das forças capilares é de importância especial em um meio poroso, onde a interface entre os dois fluidos conduz à formação de um menisco. As forças capilares agem na escala deste menisco, isto é, na escala do poro e podem ser significativas com respeito às outras forças que governam o deslocamento (PAPON e LEBLOND, 1990; LØVOLL et al., 2005).

As forcas capilares são o resultado da tensão interfacial. A capilaridade é o estudo da interface entre dois fluidos imiscíveis. Essas interfaces são deformáveis, sendo livres para mudar sua forma buscando minimizar sua energia superficial. A avaliação do contato entre três fases é o estudo de uma propriedade chamada molhabilidade, que é, em outras palavras, como um líquido se espalha sobre um substrato (sólido ou líquido) (DE GENNES, BROCHARD-WYART e QUÉRÉ, 2003). Assim, os fenômenos envolvendo a capilaridade são relacionados com a tensão superficial (ou interfacial) dos fluidos, os diâmetros dos poros e a afinidade dos fluidos com a superfície, caracterizada pelo ângulo de contato (DE GENNES, BROCHARD-WYART e QUÉRÉ, 2003). A capilaridade pode ser quantificada através da pressão capilar, que é a diferença entre a pressão na fase molhante  $(P_w)$ e na fase não-molhante ( $P_{nw}$ ) em um ponto da interface entre estas fases (Figura 1.3), e é definida pela bem conhecida lei de Young-Laplace, anteriormente apresentada (Equação 1.3).

Para tubos de diâmetro bastante pequeno, admitindo-se molhabilidade perfeita, pode-se aproximar a curvatura da interface à curvatura de uma esfera reduzindo assim a Equação 1.3 para:

$$P_c = \frac{2\sigma}{R_c} \tag{1.32}$$



Figura 1.3. Formação da interface e dos meniscos entre dois fluidos, promovendo o aparecimento da pressão capilar  $P_c = P_{nw} - P_w$  (adaptado de Løvoll et al., 2005).

1.2.1. Dinâmica da invasão unidirecional em um tubo capilar

Considere um tubo capilar de raio  $R_c$  colocado em contato com um reservatório de líquido, a invasão do tubo pelo líquido ocorre se a energia de superfície da matriz sólida diminui com o contato com o líquido (DE GENNES, BROCHARD-WYART e QUÉRÉ, 2003).

Muitos trabalhos trataram a problemática da invasão capilar de um poro, dentre os quais se destacam os clássicos trabalhos de Lucas (1918) e de Washburn (1921), que propuseram uma equação largamente utilizada. Bosanquet (1923) modificou a equação de Lucas-Washburn a fim de introduzir os termos inerciais associados à aceleração do fluido e de obter uma solução mais geral. Para superar as limitações da formulação de Lucas-Washburn, o trabalho de Szekely, Neumann e Chuang (1971) utilizou uma abordagem baseada no balanço de energia mecânica para obter uma equação ainda mais geral que a equação de Bosanquet. Aquela que pode ser considerada como *a mais completa* foi proposta por Levine et al. (1976), na qual os autores elaboraram uma análise mais refinada, baseada nas equações de balanço de energia mecânica e quantidade de movimento para o sistema tuboreservatório. Todas estas equações foram elaboradas para escoamento unidirecional (1D), em um tubo capilar cilíndrico, de seção constante. A seguir apresentam-se estes modelos.

Equação de Lucas-Washburn

A equação de Lucas (1918) e Washburn (1921) é um balanço de forças entre aquelas que favorecem a invasão, como as forças capilares (relacionadas à curvatura do menisco entre a fase invasora e a fase residente) e aquelas que se opõem ao movimento, como as forças viscosas (baseadas na lei de Poiseuille para um escoamento laminar). Em casos onde o escoamento tubo não posicionado ocorre em um horizontalmente, existe a forca gravitacional que pode agir a favor ou contra a invasão do capilar, além da possível existência de forcas de outras naturezas.

Para a invasão de um líquido incompressível em um tubo capilar cilíndrico de raio  $R_c$  e de seção transversal constante, inicialmente saturado em ar (cuja viscosidade é muito inferior à do líquido impregnante), a equação de Lucas-Washburn é apresentada pela Equação 1.33:

$$8\mu_L z \frac{dz}{dt} = 2R_c \sigma_{LG} \cos\theta \pm F_e$$
(1.33)

onde *z* é a posição do menisco dentro do tubo em função de *t*,  $\mu_L$  é a viscosidade dinâmica do líquido (muito maior que a viscosidade da fase gasosa residente),  $\sigma_{LG}$  é a tensão interfacial entre as duas fases e  $\theta$  é o ângulo de contato entre o menisco e a parede do tubo capilar. O termo  $F_e$  corresponde a uma força externa que pode agir sobre o sistema, como por exemplo, a gravidade ou uma diferença de pressão imposta entre as duas extremidades da fase invasora.

Segundo De Gennes, Brochard-Wyart e Quéré (2003), essa equação descreve bem resultados experimentais onde a taxa de invasão do líquido no capilar inicialmente é alta e vai se reduzindo ao longo do processo.

Entretanto, essa equação diferencial é insuficiente para descrever a invasão para tempos muito curtos porque ela não considera a influência dos efeitos de inércia sobre o escoamento. Assim, a Equação 1.33 não pode descrever o fenômeno na posição inicial (z = 0), pois ela prevê uma velocidade infinita, o que é fisicamente impossível.

#### Equação de Bosanquet

Bosanquet (1923) modificou a equação de Lucas-Washburn com a introdução de termos inerciais, de acordo com a segunda lei de Newton. Considere o tubo (ou meio poroso) conectado ao recipiente contendo o líquido em repouso, líquido este que irá resistir aos movimentos repentinos (inércia, associada à variação da quantidade de movimento). A equação da segunda lei de Newton para este sistema pode escrita como:

$$\frac{d\left(M_{L}\mathbf{v}\right)}{dt} = \sum \mathbf{F}$$
(1.34)

onde  $\Sigma \mathbf{F}$  é o vetor força resultante que age sobre o sistema e pode ser considerada a força motriz ao deslocamento,  $M_L$  é a massa de líquido e v é o vetor velocidade média deste líquido.

Assumindo, tal qual para a equação de Lucas-Washburn, a existência da força de atrito e da força capilar, além de possíveis forças externas (forças gravitacionais ou forças de pressão), para um escoamento 1D, chega-se a:

$$R_c^2 \rho_L z \frac{d^2 z}{dt^2} + R_c^2 \rho_L \left(\frac{dz}{dt}\right)^2 + 8\mu_L z \frac{dz}{dt} = 2R_c \sigma_{LG} \cos\theta \pm F_e (1.35)$$

onde  $\rho_L$  é a massa específica da fase líquida (assumida constante).

Desde que esta primeira etapa ocorra em tempos curtos, assim como para pequenas alturas do deslocamento ( $z \rightarrow 0$ ), pode-se negligenciar a força de atrito viscoso e a força peso. O termo inercial presente na Equação 1.35 eliminou a condição não física e então a velocidade inicial (em z = 0) é a velocidade de Bosanquet, dada pela Equação 1.36.

$$\frac{dz}{dt} = \sqrt{\frac{2\sigma_{LG}\cos\theta}{\rho_L R_c}} \pm \frac{F_e}{\rho_L R_c^2}$$
(1.36)

O tempo necessário para que o termo viscoso não seja mais desprezível frente ao termo de inércia pode ser definido como  $\tau$ . Este tempo pode ser interpretado como o necessário para que o escoamento viscoso esteja estabelecido em todo diâmetro do tubo. Isto se dará quando a influência difusiva (proporcional a  $\mu/\rho$ ) atingir todo este diâmetro. A espessura do escoamento que é atingida por esta influência ( $\delta$ , camada limite hidrodinâmica) pode ser dada pela Lei de Prandtl:  $\delta \approx (\mu t/\rho)^{1/2}$  (DE GENNES, BROCHARD-WYART e QUÉRÉ, 2003). Assim, para

que se tenha  $\delta = R_c$ , em  $t = \tau$ , resulta em  $R_c \approx (\mu \tau / \rho)^{1/2}$ . Rearranjando, tem-se o tempo do processo governado pelo regime inercial descrito como  $\tau \approx R_c^2 \rho / \mu$ .

#### Equação de Szekely-Neumann-Chuang

Szekely, Neumann e Chuang (1971) corrigiram a equação de Lucas-Washburn utilizando o balanço de energia mecânica. Assim, foi obtida a Equação 1.37 para descrever o avanço do menisco dentro do tubo capilar.

$$R_{c}^{2}\rho_{L}\left(z+\frac{7}{6}R_{c}\right)\frac{d^{2}z}{dt^{2}}+1,225R_{c}^{2}\rho_{L}\left(\frac{dz}{dt}\right)^{2}+8\mu_{L}z\frac{dz}{dt}=2R_{c}\sigma_{LG}\cos\theta\pm F_{e}$$
(1.37)

Ao lado esquerdo da Equação 1.37, o primeiro termo representa a contribuição da energia cinética (efeitos inerciais internos e externos ao tubo capilar), o segundo é associado à formação de uma *vena contracta* à entrada do tubo e o terceiro termo é associado à dissipação viscosa. Ao lado direito da equação, existe o termo relacionado às forças capilares e, se necessário, o termo gravitacional ou qualquer outra força externa podem ser considerados.

Sorbie, Wu e Mcdougall (1995, apud WOLF, 2006) fizeram estudos sobre a equação de Szekely-Neumann-Chuang e derivaram, por outro caminho, uma equação similar, onde o fator 1,225 foi substituído por 0,225. Entretanto, os autores afirmam que esta diferença não afeta de maneira significativa os resultados numéricos obtidos.

### Equação de Levine-Reed-Watson-Neale

O modelo considerado *mais completo* foi proposto por Levine et al. (1976). Este modelo considera o escoamento externo e os efeitos de dissipação devido à *vena contracta* na entrada do tudo. A equação de Levine-Reed-Watson-Neale (Equação 1.38) foi obtida por uma análise mais elaborada que as anteriormente apresentadas, baseada nas equações de equilíbrio para a energia mecânica e a quantidade de movimento do sistema composto pelo tubo e o reservatório.

$$R_{c}^{2}\rho_{L}\left(z+\frac{37}{36}R_{c}\right)\frac{d^{2}z}{dt^{2}}+\frac{7}{6}R_{c}^{2}\rho_{L}\left(\frac{dz}{dt}\right)^{2}+\left(8z+2R_{c}\right)\mu_{L}\frac{dz}{dt}=2R_{c}\sigma_{LG}\cos\theta\pm F_{e}$$
(1.38)

Comparando ao modelo de Szekely-Neumann-Chuang, esta equação apresenta diferentes valores para as constantes e um termo suplementar,  $2R_c$ , ligado à dissipação viscosa na entrada do tubo capilar.

#### 1.2.2. Dinâmica da invasão radial em um disco

A embebição radial de um meio poroso (disco ou cilindro infinito) inicialmente saturado em ar e em contato, em todo seu contorno, com uma fonte de líquido foi modelada a partir da lei de Darcy em coordenadas cilíndricas (Equação 1.39), conforme mostrado por Hyväluoma et al. (2006).

$$\frac{Q}{A} = -\frac{K}{\mu_L} \frac{dP}{dr}$$
(1.39)

onde Q é o fluxo volumétrico através de uma seção transversal de área A, K é a permeabilidade,  $\mu_L$  é a viscosidade; P é a pressão e r é a coordenada radial. Neste caso de penetração radial do líquido,  $A = 2\pi r H$ , onde H é a espessura axial do meio.

A integração da Equação 1.39 resulta em:

$$\frac{Q}{2\pi H} \ln\left(\frac{r}{r_o}\right) = \frac{K}{\mu_L} \left(P_{L,r_o} - P_{L,r}\right)$$
(1.40)

onde *r* é o raio correspondente à posição da interface (ou seja, da frente de embebição);  $r_o$  é o raio correspondente à posição inicial da interface;  $P_{L,r}$  e  $P_{L,ro}$  são as pressões no líquido correspondentes aos dois raios citados, respectivamente.

Da definição do fluxo volumétrico, admitindo-se a velocidade média e  $\varepsilon$  a porosidade do meio:  $Q = 2\pi r H\varepsilon dr/dt$ . Obtêm-se, assim, a Equação 1.41, que explicita a velocidade da interface para este sistema.

$$\frac{dr}{dt} = \frac{K}{\mu_L r\varepsilon} \left( P_{L,r_o} - P_{L,r} \right) \left[ \ln \left( \frac{r}{r_o} \right) \right]^{-1}$$
(1.41)

# 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo apresentam-se o dispositivo experimental especialmente desenvolvido para estudos da cinética de impregnação a vácuo de alimentos, as amostras e os fluidos impregnantes utilizados, assim como a abordagem experimental adotada. Também são apresentados os modelos matemáticos elaborados para o equilíbrio e para a dinâmica de invasão capilar e as técnicas numéricas utilizadas para a solução das equações desenvolvidas.

### 2.1. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL PARA DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE IMPREGNAÇÃO A VÁCUO DE MEIOS POROSOS

Construiu-se um dispositivo experimental destinado ao registro da variação temporal da massa de amostras porosas durante as etapas de degaseificação e impregnação, bem como da pressão total sobre o sistema durante estas etapas. Este aparato, esquematizado na Figura 2.1, é uma modificação do dispositivo apresentado por Andrés (1995) e Fito et al. (1996), tendo sido construído no Laboratório de Propriedades Físicas de Alimentos (PROFI), no Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

O aparato é constituído de uma câmara de vácuo em aço inoxidável, de aproximadamente 50 litros, uma bomba de vácuo (VEB, modelo AD230, Alemanha), um sensor digital de pressão (Altem Tecnologia, Florianópolis, Brasil) com exatidão de 2 mmHg e um sistema de aquisição de dados e controle da pressão (Altem Tecnologia, Florianópolis, Brasil) especialmente desenvolvido para este fim. O controle da temperatura da câmara foi realizado através de uma camisa alimentada por água proveniente de um banho termostático (Microquímica, modelo MQBMP-01, Brasil). No interior da câmara, mantida suspensa por um suporte metálico, posicionou-se uma célula de carga *single point* (Alfa Instrumentos, Modelo GL1, Brasil) com capacidade máxima de 1000,0 g e exatidão de 0,1 g.



Figura 2.1. Esquematização do dispositivo experimental usado para investigar a cinética do processo de impregnação a vácuo e detalhe das forças atuando sobre o sistema formado pela haste rígida e pela caixa perfurada contendo as amostras.

Através de uma haste rígida em aço inoxidável, uma caixa cilíndrica perfurada de aço inoxidável foi conectada à célula de carga por meio de um sistema de roscas. Dispunha-se de duas caixas cilíndricas de diferentes dimensões (diâmetro x altura de 4,5 cm x 6,5 cm e 7,0 cm x 10,0 cm), que foram selecionadas de acordo com o volume das amostras. A caixa perfurada foi posicionada na câmara do vácuo de tal modo a manter as amostras porosas, contidas nestas caixas, submersas na solução impregnante.

Uma interface eletrônica (Alfa Instrumentos, modelo 3102, Brasil) conectou a célula de carga a um computador, permitindo a coleta instantânea (frequência máxima de 4 medidas por segundo) da força resultante ( $F_r$ ) sobre a caixa perfurada. Esta força é a diferença entre a força peso e a força de empuxo, dependentes, respectivamente, da massa e do volume do sistema haste, caixa perfurada e amostra porosa, como esquematizado no detalhe colocado do lado esquerdo da Figura 2.1.

Possíveis expansões de volume das amostras durante a aplicação do vácuo aumentam a força de empuxo, enquanto a impregnação da amostra com a solução externa, ocorrida após o restabelecimento da pressão inicial, aumenta a força peso. Em processos de impregnação a vácuo nos quais as amostras não se deformam, ou as variações de volume são desprezíveis em relação ao volume total da amostra, a evolução da força resultante representa diretamente a massa perdida (etapa de degaseificação) massa acrescentada (etapa ou а de impregnação) à amostra, ou seja, a cinética da variação de massa durante a impregnação a vácuo. O equacionamento do problema, relacionando o valor  $(F_r/g)$  medido pela célula de carga com as constantes do sistema e com as variáveis de processo, é apresentado na Equação 2.1.

$$\frac{F_r}{g} = \left(M_a + M_h\right) - \rho_L \left(V_a + V_h\right)$$
(2.1)

onde *g* é a aceleração da gravidade,  $\rho_L$  é a massa específica da solução impregnante,  $M_a$  é a massa da amostra em um dado instante,  $M_h$  é a massa da haste rígida e da caixa perfurada,  $V_a$  é o volume da amostra em um dado instante e  $V_h$  é o volume da haste rígida e da caixa perfurada imersos na solução externa.

O sistema de controle de pressão atuou sobre duas válvulas solenóides de vácuo (Ascoval, modelo TLP 584127, Brasil) acopladas à câmara. A primeira das válvulas foi instalada na linha de sucção da bomba de vácuo e atuou de maneira *on-off*, permitindo a sucção do ar do interior da câmara quando aberta. A outra válvula, atuando por modulação de largura de pulso (PWM - *Pulse-Width Modulation*), conectou a câmara ao ambiente externo, permitindo a entrada de ar.

# 2.2. AMOSTRAS AVALIADAS

Submeteu-se à impregnação a vácuo amostras de um tijolo refratário cerâmico (selecionadas na condição de meio modelo, não deformável e não destrutível, permitindo a sua reutilização após a remoção do líquido impregnado) e amostras de maçãs, alimento de grande interesse comercial, produzido e consumido em larga escala no Brasil, e bastante estudado com relação a este processo.

2.2.1. Preparo e determinação das propriedades das amostras de maçã

A maçã (variedade *Fuji*) foi escolhida devido às suas características de alta porosidade (cerca de 20%), baixa deformação sob condições de vácuo e abundância de dados disponíveis na literatura (FITO et al., 1996; SALVATORI et al., 1998, LAURINDO et AL., 2007). Fito et al. (1996) relataram que amostras de maçã submetidas ao processo de impregnação a vácuo usando soluções isotônicas apresentaram expansões volumétricas inferiores a 2,7%, enquanto a fração volumétrica da amostra impregnada pela solução foi próxima a 20%.

Cortaram-se as amostras de maçã na forma cilíndrica (valor médio  $\pm$  desvio padrão), obtendo amostras isentas da casca e com dimensões: 18,0  $\pm$  0,7 mm de comprimento e 15,1  $\pm$ 0,1 mm de raio, determinados através de um paquímetro (Mitutoyo Sul Americana, Modelo Calibre, Brasil).

Acondicionaram-se as amostras em uma câmara a 25 °C até o momento de sua utilização. Determinou-se a umidade, a atividade de água, a fração de sólidos solúveis e as massas específicas real (das partículas de maçã após desintegração) e aparente (de amostras de pedaços de maçãs). Cada propriedade das amostras foi determinada em triplicata, obtendo-se os valores médios. Todas as medidas de massa foram realizadas em balança semi-analítica (Tecnal, linha 6k, Brasil).

Determinou-se o conteúdo de umidade das amostras por secagem em estufa a 105 °C até massa constante.

Através de um higrômetro (Decagon Devices Inc., Aqualab modelo Series 3, Estados Unidos), determinou-se a atividade de água das frutas *in natura*, com exatidão de 0,001.

O percentual de sólidos solúveis, em <sup>o</sup>Brix, foi determinado através de refratômetro digital (Reichert, modelo AR200, Estados Unidos) com exatidão de 0,1 <sup>o</sup>Brix.

As massas específicas, real ( $\rho_r$ ) e aparente ( $\rho_a$ ), das amostras de maçã *in natura* foram determinadas pela técnica de picnometria, conforme descrito por Salvatori et al. (1998). Determinou-se  $\rho_r$  utilizando-se a maçã triturada, homogeneizada e desaerada, e o valor de  $\rho_a$  foi determinado pelo volume deslocado por uma porção íntegra da amostra, ambos em um picnômetro previamente calibrado.

Desses valores encontrados, pôde-se calcular a porosidade ( $\varepsilon$ ) da fruta *in natura*, conforme mostrado na Equação 2.2.

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_r}{\rho_a} \tag{2.2}$$

2.2.2. Preparo e determinação das propriedades dos meios porosos modelos

Como meio poroso modelo não-deformável e reutilizável, foi selecionado um bloco de material cerâmico refratário, as amostras foram cortadas em paralelepípedos utilizando-se uma serra de diamantes (Buehler, Isomet 650, EUA) localizada no Laboratório de Materiais do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC. As superfícies selecionadas de algumas amostras foram vedadas utilizando-se uma resina epóxi (Brascola, Araldite, Brasil) recoberta por uma camada de silicone (Brascola, Brascoved, Brasil).

As diferentes dimensões e a vedação das superfícies com a resina serviram para a avaliação das influências do comprimento característico da amostra no processo de impregnação a vácuo. A Figura 2.2 mostra esquema alusivo às amostras cerâmicas utilizadas.



Esquematização Figura 2.2. das amostras porosas nãodeformáveis utilizadas. amostra 5 faces a) com impermeabilizadas pela resina epóxi e de comprimento característico para a penetração do fluido impregnante de aproximadamente 3 cm; b) amostra com faces 5 impermeabilizadas resina epóxi, pela de comprimento característico para a penetração do fluido impregnante de aproximadamente 7,5 cm e c) amostra com 6 faces disponíveis para a penetração do fluido impregnante.

Fixando-se a origem do sistema de coordenadas cartesianas em um dos vértices da amostra, define-se: aresta  $L_{\rm I}$  aquela orientada na direção cartesiana arbitrada como x; aresta  $L_{\rm II}$  aquela orientada na direção cartesiana arbitrada como y e aresta  $L_{\rm III}$  aquela orientada na direção cartesiana arbitrada como z.

Utilizou-se 16 blocos, identificados de A a Q, cujas impermeabilizadas dimensões. massa faces são а е apresentadas na Tabela 2.1. As dimensões das amostras foram determinadas através de paquímetro (Mitutoyo Sul Americana, Modelo Calibre, Brasil) e a massa seca (M<sub>s</sub>) determinada em balanca analítica (Shimadzu, AY220, Filipinas). Realizaram-se todas as determinações em triplicata e a Tabela 2.1 apresenta os valores médios dessas. Estimou-se o V<sub>a</sub> através do produto entre as dimensões das arestas da amostra, conforme mostrado na Equação 2.3.

 $V_a = L_{\rm I} L_{\rm II} L_{\rm III} \tag{2.3}$ 

Para a caracterização do meio poroso quanto à distribuição de tamanhos de poros, área superficial e porosidade utilizou-se a técnica de porosimetria de mercúrio, apresentada a seguir.

utili	zados								
Bloco	Arestas (10 <sup>-2</sup> m)			<i>M</i> ₅ (10 <sup>-3</sup> kg)	V <sub>a</sub> (10⁻ <sup>6</sup> m³)	$ ho_a$ (10 $^3$ kg m $^{-3}$ )	Faces fechadas perpendi- culares ao eixo:		
	$L_{\mathrm{I}}$	$L_{ m II}$	$L_{ m III}$				х	У	Z
А	3,15	2,93	7,31	129,3526	67,5	1,92	2	2	1
В	3,19	2,88	7,35	128,3090	67,5	1,90	2	2	0
С	3,09	2,87	7,50	126,4586	66,5	1,90	1	2	0
D	3,07	3,10	7,34	133,8790	69,9	1,92	1	1	0
Е	3,10	3,05	7,89	133,9746	74,6	1,80	1	0	0
F	2,76	3,07	7,86	120,9848	66,6	1,82	0	0	0
G	3,12	2,74	3,02	46,9465	25,8	1,82	0	0	0
Н	3,16	2,96	2,94	50,5281	27,5	1,84	0	0	0
Ι	3,24	3,11	2,97	56,0339	29,9	1,87	0	0	0
J	3,02	3,03	3,06	50,5780	28,0	1,81	1	0	0
L	3,11	3,38	3,07	56,0576	32,3	1,74	1	1	0
Μ	3,28	3,05	3,00	51,5280	30,0	1,72	1	1	1
Ν	3,29	3,18	3,02	55,4428	31,6	1,75	2	2	0
0	3,28	3,23	3,05	56,0250	32,3	1,73	2	2	1
Ρ	3,22	2,85	3,13	51,1940	28,7	1,78	2	2	1
Q	3,00	2,75	8,92	139,1803	73,6	1,89	0	0	0

Tabela 2.1. Propriedades dos meios porosos cerâmicos utilizados.

#### 2.2.2.1 Porosimetria de mercúrio

A utilização da intrusão de mercúrio para obter informação sobre a estrutura porosa dos materiais, nomeadamente a distribuição de tamanhos de poros, a área de superfície, a massa específica e a porosidade, remonta aos anos vinte e foi da autoria de Washburn (WEBB e ORR, 1997).

A porosimetria de mercúrio é realizada através de medidas do volume de mercúrio introduzido em um meio poroso em função da pressão externa aplicada. Em geral, as amostras são pré-evacuadas e submetidas a pressões crescentes de mercúrio. O mercúrio é um fluido não-molhante e sua penetração nos poros é promovida à medida que a pressão imposta pelo porosímetro aumenta, vencendo a pressão capilar. Para cada valor de pressão, tem-se um volume de mercúrio injetado, podendo este ser considerado o volume de poros impregnado. Para se obter uma distribuição acumulada de volume de poros em função do seu raio ( $R_c$ ), utiliza-se a equação de Laplace (Equação 2.4).

$$P_c = \frac{2\sigma\cos\theta}{R_c} \tag{2.4}$$

onde  $P_c$  é a pressão capilar a ser vencida,  $\sigma$  é a tensão superficial do fluido impregnante,  $\theta$  é o angulo de contato entre o mercúrio e a matriz sólida no interior do poro. Em geral, adota-se  $\sigma$  = 0,48 N m<sup>-1</sup> e  $\theta$  = 2,44 rad (MEROUANI, 1987 apud MENDES, 1997).

A porosimetria de mercúrio é interpretada, por modelos capilares, como um preenchimento de poros, em ordem crescente de raio, independentemente da posição relativa do poro dentro da matriz porosa. Logo, erros de interpretação ocorrem quando há configurações topológicas em que há o estreitamento condicionado a entrada em uma larga cavidade porosa, pois o mercúrio só penetrará na cavidade com pressão associada ao raio do estreitamento. Assim, o volume associado à cavidade será erroneamente atribuído à poros de raio igual ao da constrição. Nestes casos, o volume atribuído aos poros de menores diâmetros é superestimado em detrimento ao dos maiores diâmetros (MENDES, 1997).

Neste trabalho, utilizou-se o porosímetro de mercúrio (Micromeritics, Poresizer 9320 V2.05, EUA) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC. Durante a intrusão, a pressão de trabalho variou desde 0,0012 MPa até 201,1035 MPa. Na retração os valores de pressão aplicados foram desde 141,2017 MPa até 0,0992 MPa. Essa faixa de operação permitiu identificar poros de 1000 a 0,0062 µm.

# 2.3. FLUIDOS IMPREGNANTES

Os fluidos impregnantes utilizados foram água destilada, glicerol PA e solução de sacarose em água. Buscou-se, através dos dois primeiros fluidos, estudar a influência da viscosidade na cinética de impregnação a vácuo, pois, como observado na Tabela 2.2, o glicerol a 25 °C possui a viscosidade mais que 100

vezes superior a da água na mesma temperatura. A solução de sacarose foi preparada de modo a minimizar os possíveis fenômenos de transferência de massa entre a solução impregnante e a fruta *in natura* que não fossem provenientes dos gradientes macroscópicos de pressão. As propriedades físicas (massa específica,  $\rho$ ; viscosidade dinâmica,  $\mu$ ; e tensão superficial,  $\sigma$ ) da água destilada e do glicerol extraídos de Lide (2004) são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2.2.	Propriedades	físicas	da	água	destilada	е	do	glicero	J
PA, a 25 °C	(LIDE, 2004).			•				•	

Fluido	ho (kg m <sup>-3</sup> )	μ (mPa s)	$\sigma$ (mN m <sup>-1</sup> )
Água	997,05	0,890	72,0
Glicerol	1257,8	934	62,5

### 2.3.1. Solução de sacarose

Com o intuito de evitar ou minimizar os fenômenos de transferência de massa difusionais, preparou-se soluções aquosas de sacarose comercial (União, Brasil) com 19,5 °Brix, obtendo-se aproximadamente o mesmo valor de  $a_w$  (ou seja, aproximadamente o mesmo potencial químico da água) nas amostras de maçã *in natura* utilizadas. Assim, pôde-se creditar toda a massa transferida entre a maçã e o meio externo aos gradientes macroscópicos de pressão, ou seja, aos fenômenos de embebição espontânea (devidos apenas efeitos capilares) e à impregnação e drenagem devidos às variações macroscópicas de pressão no interior da câmara. A concentração desta solução foi determinada por um refratômetro digital (Reichert, modelo AR200, Estados Unidos) com exatidão de 0,1 °Brix. A massa específica da solução de sacarose foi determinada por picnometria a 25 °C (LEWIS, 1993).

Todas as determinações foram realizadas em triplicatas.

# 2.4. EXPERIMENTOS DE IMPREGNAÇÃO A VÁCUO

### 2.4.1. Amostras de maçã

As amostras de maçã em formato cilíndrico foram acondicionadas na cesta perfurada e submersas na solução de sacarose que se encontrava no interior da câmara de vácuo do dispositivo apresentado no item 2.1 deste documento. As amostras e a solução foram mantidas a 25 °C anteriormente e durante os ensaios, realizados em triplicata. Em todos os experimentos, a massa de frutas foi de 65,000  $\pm$  2,500 g, determinados em balança semi-analítica (Tecnal, linha 6k, Brasil).

Inicialmente sob pressão atmosférica, submeteram-se as amostras à pressão de vácuo ( $P_1 = 3,3$  kPa) durante 900 s (aproximadamente 350 s para redução desde  $P_{atm}$  até  $P_1$ ), ao passo que a etapa 2 (sob  $P_{atm}$ ) foi de 1500 s. O valor de pressão de vácuo foi selecionado suficientemente acima da pressão de ebulição da água na temperatura de realização dos experimentos.

Com objetivo de corrigir os efeitos da aplicação de vácuo sobre o sistema e sobre a célula de carga, realizaram-se ensaios com a caixa perfurada, sem amostras em seu interior, submersa na solução impregnante.

### 2.4.2. Amostras cerâmicas

Nestes testes, avaliaram-se as influências da viscosidade do fluido impregnante e do comprimento característico na cinética do processo. Como fluido impregnante, utilizou-se, separadamente, água e glicerol, ambos mantidos a 25 °C.

Anteriormente à impregnação, conduziram-se as amostras, previamente secas, ao processo de embebição espontânea. Nesta embebição, as amostras foram submersas no fluido impregnante durante as 24 h anteriores à impregnação a vácuo. Permitiu-se, desta maneira, um incremento de massa devido ao potencial matricial da amostra, neste caso, predominantemente, devido à ação das forças capilares.

No processo de impregnação a vácuo, utilizou-se o dispositivo apresentado no item 2.1 deste documento. Foram realizados 10 ciclos de impregnação para cada amostra, sempre procedendo a remoção de todo líquido impregnado anteriormente a um novo ensaio. Impregnou-se com água as amostras denominadas de A a P (item 2.2.2 desse documento). Com glicerol, impregnaram-se as amostras denominadas de F a I e Q (item 2.2.2 desse documento).

Cada ciclo de impregnação a vácuo caracterizou-se pela aplicação da pressão de vácuo  $P_1 = 46,7$  kPa durante 240 s, sendo os primeiros 45 s, aproximadamente, o tempo necessário

para a redução da pressão desde  $P_{atm}$  até  $P_1$  (redução de aproximadamente 54% da  $P_{atm}$ ). Em seguida, recuperou-se a pressão atmosférica, permanecendo a amostra submersa por 420 s.

Com objetivo de corrigir os efeitos da aplicação de vácuo sobre o sistema e sobre a célula de carga, realizaram-se ensaios com a caixa perfurada, sem amostras em seu interior, submersa na solução impregnante.

# 2.5. DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DAS TROCAS DE MASSA

A fração  $X_L$  foi determinada experimentalmente e comparada aos valores preditos pelos modelos matemáticos anteriormente apresentados. Utilizaram-se dois métodos de determinação experimental de  $X_L$ , um que considerava a deformação do material e a drenagem da solução nativa da fruta, e outro aplicado ao material cerâmico não deformável.

## 2.5.1. Amostras de maçã

Determinou-se a massa das frutas em balança semianalítica (Tecnal, linha 6k, Brasil) antes ( $M_{ao}$ ) e após a impregnação a vácuo ( $M_{a2}$ ). Assim, calculou-se a razão de ganho de massa durante a impregnação a vácuo através da balança (*GB*), conforme a Equação 2.5. Analogamente, pela Equação 2.6, calculou-se a razão de ganho de massa durante a impregnação a vácuo (*GC*) através dos valores registrados pela célula de carga ao início ( $F_{ro}/g$ ) e ao final ( $F_{r2}/g$ ) do processo. Calcularam-se *GB* e *GC* pela razão da massa ganha em relação à massa anterior à imersão na solução impregnante,  $M_{ao}$ . O valor do *GC* pôde ser considerado um valor aparente, pois, neste parâmetro, estão embutidos os efeitos relativos à variação da força de empuxo e da possível drenagem da solução nativa presente na fruta *in natura*.

$$GB = \frac{M_{a2} - M_{ao}}{M_{ao}}$$
(2.5)

$$GC = \frac{F_{r2} - F_{ro}}{gM_{ao}}$$
(2.6)

Embora pouco deformável (FITO et al., 1996; SALVATORI et al., 1998; PAES, 2005), a maçã pôde ser analisada quanto à

variação de seu volume devido às diferentes pressões às quais a fruta foi submetida. O valor de  $\gamma$  (definido pela Equação 2.7) é estimado experimentalmente através da diferença dos valores medidos pela balança e pela célula de carga para a variação de massa da amostra durante o processo de impregnação a vácuo, conforme proposto por Laurindo et al. (2007) (Equação 2.8, obtida pela combinação das Equações 2.1, 2.5, 2.6 e 2.7). Creditou-se esta diferença às deformações irreversíveis da amostra, as quais não influenciam a massa determinada pela balança, porém, alterações no volume promovem alteração na força de empuxo e, consequentemente, alteram a  $F_r$  registrada pela célula de carga.

$$\gamma = \frac{V_{a2} - V_{ao}}{V_{ao}} \tag{2.7}$$

onde  $V_{ao}$  e  $V_{a2}$  são o volume inicial e o volume final da amostra, respectivamente.

$$\gamma = \frac{\rho_a}{\rho_L} (GB - GC) \tag{2.8}$$

onde  $\rho_L$  é a massa específica do líquido impregnante.

Determinaram-se dois valores experimentais referentes à fração da amostra impregnada pelo líquido externo: a fração volumétrica aparente de líquido impregnada,  $X_{La}$ , e a fração volumétrica efetiva de líquido impregnada,  $X_{Le}$ .

Pela diferença entre a massa ganha indicada pela balança e o volume inicial da amostra calculou-se  $X_{La}$ , conforme a Equação 2.9.

$$X_{La} = \frac{M_{a2} - M_{ao}}{V_{ao}\rho_L}$$
(2.9)

Combinadas as Equações 2.5 e 2.9, chegou-se a:

$$X_{La} = \frac{\rho_a}{\rho_L} GB \tag{2.10}$$

No cálculo de  $X_{Le}$  considerou-se o valor de líquido drenado durante a etapa de degaseificação. Assim, define-se a variável  $M_d$  como a massa de líquido drenada da amostra, durante a etapa 1, devido à expansão dos gases contidos em seus poros, conforme apresentado na Equação 2.11.

$$M_{d} = M_{ao} - M_{a1}$$
 (2.11)

onde  $M_{a1}$  é a massa da amostra ao final da etapa 1.

Assim, para a determinação de  $X_{Le}$  tem-se:

$$X_{Le} = \frac{\left(M_{a2} - M_{ao}\right) + M_{d}}{V_{ao}\rho_{L}}$$
(2.12)

Experimentalmente, determinou-se  $M_d$  por unidade de massa inicial da amostra conforme a Equação 2.13 (Equação 2.8 aplicada entre o início do processo e o final da etapa 1).

$$M_{d} = \frac{\left(F_{ro} - F_{r1}\right)}{gM_{ao}} - \gamma_{1}\frac{\rho_{L}}{\rho_{a}}$$
(2.13)

onde  $F_{r1}/g$  é a medida da célula de carga ao final da etapa 1 (imediatamente antes à recuperação da pressão atmosférica) e  $\gamma_1$  é a deformação relativa da amostra ao final da etapa 1.

Combinando as Equações 2.5, 2.12 e 2.13, tem-se:

$$X_{Le} = \frac{\rho_a}{\rho_L} GB + \frac{(F_{ro} - F_{r1})}{V_{ao}\rho_L g} - \gamma_1$$
(2.14)

Assumiu-se que durante a etapa 1 as amostram sofreram apenas expansão e que durante a recuperação da pressão atmosférica as amostram sofreram apenas compressão, tal qual esquematizado pelo acoplamento HDM-DRP (Figura 1.2). Assim, o valor de  $\gamma$  é a diferença entre os valores da fração volumétrica incrementada na etapa 1 ( $\gamma_1$ ) e da fração volumétrica reduzida na etapa 2 ( $\gamma_2$ ). Como comprovado por outros trabalhos (FITO et al., 1996; SALVATORI et al., 1998), a diferença entre  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  para frutas é, geralmente, positiva.

Dessa maneira, pôde-se concluir que o valor  $\gamma_1$  pertence ao intervalo descrito pela inequação a seguir:

$$\gamma \le \gamma_1 \le \frac{\left(F_{ro} - F_{r1}\right)}{gV_{ao}\rho_L} \tag{2.15}$$

Ou seja, o valor máximo de  $\gamma_1$  é a diferença da medida fornecida pela célula de carga entre os instantes inicial e final da etapa 1, considerando que não exista líquido drenado durante a expansão dos gases ( $M_d = 0$ ), obtêm-se  $X_{Le} = X_{La}$ . De outro lado, a deformação ao final da etapa 1 é, no mínimo, igual ao valor da deformação ao final da impregnação a vácuo, ou seja, supõe-se que  $\gamma_2 = 0$ .

### 2.5.2. Amostras cerâmicas

Determinou-se a massa das amostras cerâmicas em balança semi-analítica (Tecnal, linha 6k, Brasil) antes ( $M_{ao}$ ) e após a impregnação a vácuo ( $M_{a2}$ ), determinou-se também a massa das amostras secas ( $M_{as}$ ), ou seja, anteriormente à embebição espontânea. Assim, calculou-se a razão de ganho de massa durante a impregnação a vácuo através da balança (GB) (Equação 2.16) e a razão de ganho determinado pela balança devido à embebição espontânea ( $GB_{eb}$ ) (Equação 2.17), sendo ambos determinados em relação à  $M_{as}$ . A razão de ganho total de massa ( $GB_T$ ) foi determinado pela soma entre GB e  $GB_{eb}$ , resultando na Equação 2.18.

$$GB = \frac{M_{a2} - M_{ao}}{M_{as}} \tag{2.16}$$

$$GB_{eb} = \frac{M_{ao} - M_{as}}{M_{as}}$$
(2.17)

$$GB_{T} = \frac{M_{a2} - M_{as}}{M_{as}}$$
(2.18)

Calculou-se a razão de ganho de massa total durante a impregnação a vácuo (*GC*) através dos valores registrados pela célula de carga ao início ( $F_{ro}/g$ ) e ao final ( $F_{r2}/g$ ) do processo em relação à massa inicial ( $M_{ao}$ ) (Equação 2.6). Determinou-se a razão de ganho de massa pela célula de carga na etapa 1 (*GC*<sub>1</sub>) e na etapa 2 (*GC*<sub>2</sub>) através das Equações 2.19 e 2.20, respectivamente.

$$GC_{1} = \frac{F_{r1} - F_{ro}}{gM_{ao}}$$
(2.19)  
$$GC_{1} = \frac{F_{r2} - F_{r1}}{gM_{ao}}$$
(2.20)

$$GC_2 = \frac{\Gamma_{r2} - \Gamma_{r1}}{gM_{ao}} \tag{2.20}$$

O valor  $GC_1$  é diretamente proporcional à massa drenada devido à aplicação de vácuo na etapa 1. Assim, a massa de líquido drenado durante a aplicação de vácuo é estimada para amostras indeformáveis ( $\gamma = \gamma_1 = 0$ ) utilizando-se a Equação 2.13 combinada à Equação 2.19, resultando em:

$$M_d = GC_1 M_{ao} \tag{2.21}$$

Determinou-se a fração volumétrica de líquido drenado pela aplicação de vácuo  $(X_D)$  através da Equação 2.22.

$$X_D = \frac{M_d}{V_{ao}\rho_L} \tag{2.22}$$

A força de empuxo  $(gV_{ao}\rho_L)$  sobre a amostra cerâmica pôde ser estimada pela diferença entre a força resultante registrada pela célula de carga  $(F_{ro})$  e o peso inicial da amostra  $(gM_{ao})$ . Assim, com a força de empuxo pôde-se estimar o volume ocupado pela amostra, conforme mostrado pela Equação 2.23.

$$V_{ao} = \frac{M_{ao} - F_{ro}/g}{\rho_L}$$
(2.23)

Determinou-se a fração volumétrica impregnada devido à embebição espontânea pela Equação 2.24.

$$X_{Leb} = \frac{GB_{eb}M_{as}}{V_{ao}\rho_L}$$
(2.24)

Calculando-se o valor de  $X_{Leb}$ , estima-se o valor efetivo de  $P_c$  através da equação dos gases ideais.

$$P_{c} = \frac{X_{Leb}}{\left(\varepsilon_{e} - X_{Leb}\right)} P_{2}$$
(2.25)

Através do dados obtidos pela balança, a fração volumétrica da amostra impregnada ao final de todo o processo  $(X_L^B)$  é dada pela Equação 2.26.

$$X_{L}^{B} = \frac{GB_{T}M_{as}}{V_{ao}\rho_{L}}$$
(2.26)

Pela Equação 2.27, utilizando-se os valores obtidos pela célula de carga, calcula-se a fração impregnada na etapa 2 do processo de impregnação ( $X_{L2}^{C}$ ), promovida exclusivamente pela recuperação da pressão.

$$X_{L2}^{C} = \frac{GC_2 M_{ao}}{V_{ao} \rho_L}$$
(2.27)

A fração volumétrica impregnada determinada pela célula de carga  $(X_L^C)$  é obtida pela contribuição da fração impregnada pela embebição espontânea, descontada do liquído drenado durante a aplicação de vácuo e acrescida da fração impregnada durante a etapa 2 do processo de IV, conforme a Equação 2.28.

$$X_{L}^{C} = X_{Leb} + X_{D} + X_{L2}^{C}$$
(2.28)

No presente trabalho, realizou-se a IV das amostras cerâmicas inicialmente preenchidas pelo líquido impregnante devido à embebição espontânea. Deste modo, pôde-se corrigir a porosidade efetiva, descontando o volume de ar substituído pelo líquido, definindo uma nova variável:  $\varepsilon_e^*$  (porosidade efetiva corrigida), calculada pela Equação 2.29. Assim,  $X_L^*$  é a fração volumétrica calculada considerando  $\varepsilon_e^*$  e, consequentemente, não considerando o valor de  $P_c$ . Os efeitos relativos à  $P_c$  foram incorporados aos cálculos quando descontou-se de  $\varepsilon_e$  o volume preenchido durante embebição espontânea do meio poroso, resultado do potencial matricial do meio em relação à água. A Equação 2.30 é a equação de equilíbrio do HDM adaptada para o cálculo de  $X_L^*$ .

$$\varepsilon_e^* = \varepsilon_e - X_{Leb} \tag{2.29}$$

$$X_{L}^{*} = \varepsilon_{e}^{*} \left( 1 - \frac{P_{1}}{P_{2}} \right)$$
 (2.30)

### 2.6. FORMULAÇÃO DA DINÂMICA DE INVASÃO UNIDIRECIONAL

Como apresentado no capítulo 1, a dinâmica da invasão unidirecional de um capilar pôde ser representada através de modelos mais simples, como o de Lucas-Washburn, ou utilizando-se modelos mais completos, como a equação de Levine-Reed-Watson-Neale. Para a dinâmica radial em um disco (ou cilindro infinito), apresenta-se a seguir um desenvolvimento a partir da equação apresentada por Hyväluoma et al. (2006) (Equação 1.41). Baseou-se neste mesmo desenvolvimento para a elaboração da formulação para a invasão radial em uma esfera.

Embora consagrados, estes modelos são limitados, pois descrevem apenas o escoamento em uma direção, mesmo quando se trata de geometrias tridimensionais, como no caso da esfera. Assim, os modelos unidirecionais foram considerados como referências para a validação da formulação desenvolvida neste trabalho para o fenômeno de escoamento multidirecional (cartesiano, cilíndrico ou esférico). 2.6.1. Formulação da invasão radial em um disco

Retomando-se a equação desenvolvida por Hyväluoma et al. (2006):

$$\frac{dr}{dt} = \frac{K}{\mu_L r\varepsilon} \left( P_{L,r_o} - P_{L,r} \right) \left[ \ln \left( \frac{r}{r_o} \right) \right]^{-1}$$
(1.41)

Considerando a compressão do gás regida pela lei dos gases ideais, obtêm-se uma expressão para a pressão do gás em função do raio da interface, *r*:

$$P_G = P_{Go} \left(\frac{r_o}{r}\right)^2 \tag{2.31}$$

onde  $P_{Go}$  e  $P_G$  são as pressões da fase gasosa no instante inicial e em um instante *t* qualquer, respectivamente.

Pela equação de Laplace para P<sub>c</sub>, têm-se:

$$P_c = P_G - P_{L,r} \tag{2.32}$$

Considerando que a pressão em  $r_o$  é a pressão do líquido externo ao meio (pressão externa imposta ao sistema,  $P_e$ ) e substituindo as Equações 2.31 e 2.32 na Equação 1.41 têm-se:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{K}{\mu_L r \varepsilon} \left( P_e + P_c - P_{Go} \left( \frac{r_o}{r} \right)^2 \right) \left[ \ln \left( \frac{r}{r_o} \right)^2 \right]^{-1}$$
(2.33)

Para a posição do equilíbrio ao final do processo de embebição, dr/dt = 0, obtêm-se:

$$P_{Go} = \left(P_e + P_c\right) \left(\frac{r_{eq}}{r_o}\right)^2 \tag{2.34}$$

onde  $r_{eq}$  é a posição da frente de embebição no equilíbrio.

Substituindo a Equação 2.34 na Equação 2.33, têm-se:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{K\left(P_e + P_c\right)}{\mu_L r\varepsilon} \left(1 - \left(\frac{r_{eq}}{r}\right)^2\right) \left[\ln\left(\frac{r}{r_o}\right)\right]^{-1}$$
(2.35)

Considerando-se a embebição em tempos curtos. Nesta condição,  $r \gg r_{eq}$  e a Equação 2.35 pôde ser simplificada para:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{K(P_e + P_c)}{\mu_L r\varepsilon} \left[ \ln\left(\frac{r}{r_o}\right) \right]^{-1}$$
(2.36)

A integração, utilizando a condição inicial:  $r(t = 0) = r_o$ , resulta em:

$$\left(\frac{r}{r_o}\right)^2 \left[\ln\left(\frac{r}{r_o}\right) - \frac{1}{2}\right] + \frac{1}{2} = 2\alpha t$$
(2.37)

Sendo:

$$\alpha = \frac{K(P_e + P_c)}{\mu_L r^2 \varepsilon}$$
(2.38)

Para a análise em tempos longos,  $r \cong r_{eq}$  (válido somente se  $r_o \gg r$ ). Assim, a adequação da Equação 2.35 conduz a:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{K\left(P_e + P_c\right)}{\mu_L r\varepsilon} \left(1 - \left(\frac{r_{eq}}{r}\right)^2\right) \left[\ln\left(\frac{r_{eq}}{r_o}\right)\right]^{-1}$$
(2.39)

A integração, para a condição inicial:  $r(t = 0) = r_o$ , resulta:

$$\left(\frac{2\alpha}{\beta^2 \ln \beta}\right)t = \frac{r^2 - r_o^2}{r_{eq}^2} + \ln\left(\frac{r - r_{eq}}{r_o - r_{eq}}\right) + \ln\left(\frac{r + r_{eq}}{r_o + r_{eq}}\right) \quad (2.40)$$

onde  $\beta = r_{eq}/r_o$ .

### 2.7. FORMULAÇÃO DA DINÂMICA DE INVASÃO MULTIDIRECIONAL

Neste item apresenta-se a formulação da impregnação de um meio poroso, inicialmente saturado de ar, por um líquido molhante existente ao redor deste. A impregnação é tipicamente realizada a partir de uma situação de equilíbrio perturbada por um brusco aumento da pressão do líquido. Isto conduz a uma embebição forcada do meio poroso até uma nova condição de equilíbrio das pressões, resultante da compressão do gás, cesse a invasão do meio pelo líquido. Sendo o líquido mais viscoso que o ar, este deslocamento é estável e caracterizado por uma frente de invasão bem marcada entre a zona gasosa, presente nos espaços ainda não invadidos, e a zona impregnada, que é, em geral, razoável de se supor completamente saturada pelo líguido. A abordagem contínua do meio poroso tridimensional (3D) é desenvolvida através de uma nova formulação do problema de impregnação baseado em um método do tipo VOF (Volume Of Fluid), utilizando-se o modelo homogêneo.
# 2.7.1. Definição do sistema

O sistema em análise consiste em um meio poroso homoaêneo. propriedades isotrópico е com as Κ (permeabilidade) e  $\varepsilon$  (porosidade – definida pela fração do volume dos fluidos pelo volume total do meio) constantes, e onde os poros são representados por um raio médio R<sub>c</sub>. O meio poroso é constituído de três fases: gasosa ( $\Omega_G$ ), líquida ( $\Omega_L$ ) e sólida  $(\Omega_s)$ , e a interface entre os dois fluidos é indicada por  $\Gamma$ , como esquematizado na Figura 2.3. A fase gasosa é circundada pela fase líquida, enquanto que a fase sólida é igualmente distribuída em todo o domínio. Os poros têm um raio médio representativo do meio poroso  $R_c$ .



Figura 2.3. Esquema representativo bidimensional de um meio poroso composto de 3 fases: sólida, líquida e gasosa e da interface.

As demais hipóteses assumidas são: o sistema é isotérmico, a tensão interfacial é constante, os dois fluidos são newtonianos e imiscíveis, as viscosidades dos dois fluidos são constantes, o líquido é incompressível, o gás comporta-se como um gás ideal, o sólido é completamente inerte.

A distribuição espacial do gás no meio poroso durante a invasão do líquido pode ser equacionada como uma evolução quase-estacionária, implicando que a massa específica é espacialmente uniforme na fase gasosa. Em outras palavras, assume-se que a relaxação da pressão nessa fase é quaseinstantânea em relação ao tempo característico do deslocamento da interface. Sob essas considerações, pode-se assumir que a massa específica da fase gasosa é constante em um determinado instante, sendo corrigida a cada passo de evolução da interface, em um processo *quasi*-estacionário.

As Equações 2.41 e 2.42 são, respectivamente, as leis da conservação da massa e da quantidade de movimento para  $\Omega_{\rm L}$ . Para  $\Omega_{\rm G}$ , as Equações 2.43 e 2.44 representam, respectivamente, a conservação da massa (em regime *quasi*-estacionário) e da quantidade de movimento e a Equação 2.45 é a lei dos gases ideais. As Equações 2.46 e 2.47 são aplicadas sobre a interface e são a equação de Laplace para a pressão capilar ( $P_c$ ) e a continuidade da velocidade à interface, respectivamente.

$$\nabla \cdot \mathbf{U}_{\mathrm{L}} = 0 \tag{2.41}$$

$$\nabla P_L + \rho_L \mathbf{g} + \frac{\mu_L}{K} \mathbf{U}_L = 0 \tag{2.42}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{U}_{\mathrm{G}} = 0 \tag{2.43}$$

$$\nabla P_G + \rho_G \mathbf{g} + \frac{\mu_G}{K} \mathbf{U}_G = 0 \tag{2.44}$$

$$P_G = \rho_G \frac{RT}{\overline{M}} \tag{2.45}$$

$$P_G - P_L = \frac{2\sigma_{LG}\cos\theta}{R_c} = P_c \tag{2.46}$$

$$\frac{\mathbf{U}_{\mathrm{G}}}{\varepsilon} \cdot \mathbf{n} = \frac{\mathbf{U}_{\mathrm{L}}}{\varepsilon} \cdot \mathbf{n} = \mathbf{U}_{\mathrm{\Gamma}} \cdot \mathbf{n}$$
(2.47)

onde  $\mathbf{U}_L$ ,  $P_L$ ,  $\rho_L \in \mu_L$  são, respectivamente, o vetor velocidade, a pressão, a massa específica e a viscosidade da fase líquida;  $\mathbf{U}_G$ ,  $P_G$ ,  $\rho_G \in \mu_G$  são, respectivamente, o vetor velocidade, a pressão, a massa específica e a viscosidade para a fase gás;  $\mathbf{g}$  é o vetor aceleração da gravidade; R é a constante dos gases ideais; T é a temperatura do sistema;  $\overline{M}$  é a massa molecular média da fase gás;  $\sigma_{LG}$  é a tensão interfacial entre a fase gás e a fase líquida;  $\theta$  é o ângulo de contato;  $\mathbf{n}$  é o vetor normal à interface e  $\mathbf{U}_{\Gamma}$  é o vetor velocidade da interface.

Como condição inicial deste modelo, tem-se valores da pressão pré-fixados em todo o domínio, dados pela Equação

2.48 para a região inicialmente ocupada pelo líquido e pela Equação 2.49 para a região ocupada pelo gás.

$$P_L = P_{Lo} \tag{2.48}$$

$$P_G = P_{Go} \tag{2.49}$$

onde  $P_{Go}$  é a pressão do sistema até o instante em que tem início a embebição e  $P_{Lo}$  é a pressão imposta ao sistema como força motriz ao início da embebição.

Nos limites do domínio, ou seja, nas extermidade do meio poroso, considera-se a existência de uma fonte de pressão, resultando em uma condição de contorno do primeiro tipo (condição de Dirichlet):

$$P_L = P_2 \tag{2.50}$$

Definindo-se uma nova variável  $P_L^* = P_L + P_c$ , as Equações 2.42, 2.46, 2.48 e 2.50 são reescritas como:

$$\nabla P_L^* + \rho_L \mathbf{g} + \frac{\mu_L}{K} \mathbf{U}_L = 0$$
(2.51)

$$P_G - P_L^* = 0 (2.52)$$

$$P_L^* = P_{Lo}^* = P_{Lo} + P_c \tag{2.53}$$

$$P_L^* = P_2 + P_c \tag{2.54}$$

## 2.7.2. Formulação VOF (Volume Of Fluid)

Quando o meio poroso tem forma mais complexa que um cilindro ou uma esfera, ou ainda quando as condições nos limites não são uniformes na fronteira do domínio poroso, não se pode recorrer uma equação diferencial 1D е deve-se. а necessariamente, utilizar a solução das equações governantes da impregnação para seguir a interface. Para tal tarefa, classicamente se distinguem dois tipos de métodos: os métodos lagrangianos (que seguem a interface ao longo do tempo) e os métodos eulerianos (que observam os fluidos que passam em um ponto fixo e pré-determinado do domínio) (BONOMETTI, 2005).

Os métodos lagrangeanos permitem acesso a todos do detalhes da hidrodinâmica de um escoamento e as interfaces podem ser seguidas com precisão. No entanto, estes métodos são difíceis de empregar para os casos onde existe a ruptura e/ou reconexão das interfaces e, mais generalizadamente,

quando os tamanhos das interfaces variam. Os métodos eulerianos, técnicas que utilizam uma função escalar para definir a localização da interface, tornam possível o tratamento do problema utilizando uma malha fixa, sobre a qual se deslocam as interfaces (BONOMETTI, 2005; BONOMETTI e MAGNAUDET, 2007).

Entre os métodos numéricos de seguir a interface sobre malha fixa, é possível fazer uma classificação em dois principais grupos (BONOMETTI, 2005):

- Os métodos que seguem explicitamente a interface. Por exemplo, os métodos conhecidos como *Front Tracking* e os métodos de seguir em volume com reconstrução da interface (VOF *Interface Tracking*);

- Os métodos que capturam a interface. Como os métodos utilizando uma "função de distância assinada" (*Level Set Methods*) e os métodos de seguir em volume sem reconstrução da interface (VOF *Interface Capturing*).

Uma estratégia que utiliza o método VOF é a abordagem utilizada no código denominado JADIM, desenvolvido no Instituto de Mecânica de Fluidos de Toulouse (IMFT). Ele utiliza uma combinação do método VOF e do método *Level Set* e calcula a fração volumétrica (resolução da equação de transporte) de uma das fases sem precisar passar pela etapa de reconstrução da interface (BONOMETTI, 2005).

Com a fração volumétrica local de um dos fluidos calculada, a qual varia bruscamente de 0 a 1 à interface, é possível atualizar a posição da interface. A principal vantagem dos métodos VOF é que eles conservam a massa, pois eles utilizam diretamente a fração volumétrica. Em contrapartida, o inconveniente principal deste método é a complexidade do procedimento de reconstrução em três dimensões (BONOMETTI e MAGNAUDET, 2007).

A abordagem euleriana não permite a solução numérica das equações de balanço local apresentadas anteriormente, pois uma única célula de cálculo pode conter diferentes fluidos simultaneamente, como discutido por Bonometti (2005). Assim, é necessário utilizar uma formulação das equações de conservação mais refinada que aquela resultante diretamente da mecânica dos meios contínuos para simular os escoamentos multifásicos. Esta formulação é denominada *modelo homogêneo*. Neste caso, não são mais consideradas as diferentes fases fluidas, mas sim um só fluido onde as propriedades físicas podem variar bruscamente em função da presença de cada fase.

A seguir, apresenta-se a função indicadora de fase para o método VOF.

### Função indicadora de fase

Considerando que em um escoamento bifásico ( $\Omega_L \in \Omega_G$ ), para todo instante *t* e em todos os pontos do domínio **x**, as fases podem ser identificadas por uma *função indicadora de fase*,  $\varphi_k(t, \mathbf{x})$ , onde k = L, *G*, tal que:

$$\begin{cases} \varphi_k(t, \mathbf{x}) = 1 \text{ se a fase } k \text{ está presente em } t \in \mathbf{x}; \\ \varphi_k(t, \mathbf{x}) = 0 \text{ senão.} \end{cases}$$
(2.55)

A função indicadora de fase possui as seguintes propriedades para o caso de do escoamento bifásico  $\Omega_L$ - $\Omega_G$ :

$$\varphi_{k}\left(t,\mathbf{x}\right)\varphi_{k}\left(t,\mathbf{x}\right) = \varphi_{k}\left(t,\mathbf{x}\right)$$
(2.56)

$$\varphi_{L}(t,\mathbf{x})\varphi_{G}(t,\mathbf{x}) = 0$$
(2.57)

$$\varphi_{L}(t,\mathbf{x}) + \varphi_{G}(t,\mathbf{x}) = 1$$
(2.58)

Como  $\varphi_k(t, \mathbf{x})$  é uma função ligada ao fluido, sua derivada seguindo o movimento da interface (derivada substantiva) é necessariamente nula, o que implica que:

$$\frac{\partial \varphi_k}{\partial t} + \mathbf{U}_{\Gamma} \cdot \nabla \varphi_k = 0 \tag{2.59}$$

# 2.7.2.1 Modelo homogêneo para a impregnação de um meio

poroso

O modelo denominado *homogêneo* consiste em representar um escoamento de dois fluidos imiscíveis como o de um único fluido. Este é caracterizado por apresentar suas propriedades físicas (por exemplo: a massa específica e a viscosidade) variando através da interface de acordo com as propriedades físicas de cada fluido puro.

#### Conservação da massa

Multiplicando o balanço de massa para  $\Omega_L$  (Equação 2.41) por  $\varphi_L$ :

$$\boldsymbol{\varphi}_{\mathrm{L}} \nabla \cdot \mathbf{U}_{\mathrm{L}} = 0 \tag{2.60}$$

Rearranjando:

$$\nabla \cdot (\boldsymbol{\varphi}_{L} \mathbf{U}_{L}) = \mathbf{U}_{L} \cdot \nabla (\boldsymbol{\varphi}_{L})$$
(2.61)

Multiplicando a Equação 2.59 para  $\Omega_{L}$  por  $\epsilon$  e somando com a Equação 2.61:

$$\varepsilon \frac{\partial \varphi_{L}}{\partial t} + \nabla \cdot (\varphi_{L} \mathbf{U}_{L}) = (\mathbf{U}_{L} - \varepsilon \mathbf{U}_{\Gamma}) \cdot \nabla \varphi_{L}$$
(2.62)

Pela Equação 2.47:  $U_L = \varepsilon U_{\Gamma}$ , assim:

$$\varepsilon \frac{\partial \varphi_L}{\partial t} + \nabla \cdot \left( \varphi_L \mathbf{U}_L \right) = 0 \tag{2.63}$$

Pelo mesmo desenvolvimento para  $\Omega_G$ , obtêm-se:

$$\varepsilon \frac{\partial \varphi_G}{\partial t} + \nabla \cdot \left( \varphi_G \mathbf{U}_G \right) = 0 \tag{2.64}$$

Enfim, através da soma das Equações 2.63 e 2.64, utilizando-se a propriedade da Equação 2.58, obtêm-se:

$$\nabla \cdot \left( \boldsymbol{\varphi}_{G} \mathbf{U}_{G} + \boldsymbol{\varphi}_{L} \mathbf{U}_{L} \right) = 0 \tag{2.65}$$

### Conservação da quantidade de movimento

Do balanço da quantidade de movimento para  $\Omega_{\rm G}$  (Equação 2.44) multiplicado por  $\varphi_{\rm G}$ , têm-se:

$$\varphi_{G}\left(\nabla P_{G} + \rho_{G}\mathbf{g} + \frac{\mu_{G}}{K}\mathbf{U}_{G} = 0\right)$$
(2.66)

Rearranjando:

$$\nabla \left( P_G \varphi_G \right) + \rho_G \mathbf{g} \varphi_G + \frac{\mu_G}{K} \mathbf{U}_G \varphi_G = P_G \nabla \varphi_G$$
(2.67)

De maneira análoga, originando-se do balanço de quantidade de movimento para  $\Omega_L$  (Equação 2.51):

$$\nabla \left( P_L^* \varphi_L \right) + \rho_L \mathbf{g} \varphi_L + \frac{\mu_L}{K} \mathbf{U}_L \varphi_L = P_L^* \nabla \varphi_L$$
(2.68)

Através da soma da Equação 2.59 para ambas as fases e utilizando a propriedade apresentada na Equação 2.58:

$$\nabla \varphi_G = -\nabla \varphi_L \tag{2.69}$$

Substituindo a Equação 2.69 na Equação 2.68, obtêm-se:

$$\nabla \left( P_L^* \varphi_L \right) + \rho_L \mathbf{g} \varphi_L + \frac{\mu_L}{K} \mathbf{U}_L \varphi_L = -P_L^* \nabla \varphi_G$$
(2.70)

Somando as Equações 2.67 e 2.70 tem-se:

$$\nabla \left( P_G \varphi_G + P_L^* \varphi_L \right) + \left( \rho_G \varphi_G + \rho_L \varphi_L \right) \mathbf{g} + \frac{1}{K} \left( \mathbf{U}_G \mu_G \varphi_G + \mathbf{U}_L \mu_L \varphi_L \right) = \left( P_G - P_L^* \right) \nabla \varphi_G$$
(2.71)

Finalmente, substituindo a Equação 2.52 na Equação 2.71:  $\nabla (P_G \varphi_G + P_L^* \varphi_L) + (\rho_G \varphi_G + \rho_L \varphi_L) \mathbf{g} +$ 

$$+\frac{1}{K} \left( \mathbf{U}_{G} \boldsymbol{\mu}_{G} \boldsymbol{\varphi}_{G} + \mathbf{U}_{L} \boldsymbol{\mu}_{L} \boldsymbol{\varphi}_{L} \right) = 0$$
(2.72)

# Filtragem das equações

Seguindo o procedimento apresentado por Benkenida (1999), adotou-se a filtragem espacial ao redor de um ponto x qualquer. Esta filtragem é caracterizada por um operador Y tal que:

$$Y(\mathbf{x}-\mathbf{x}') \ge 0, \ \forall \mathbf{x} \ \mathbf{e} \ \forall \mathbf{x}'$$
 (2.73)

Verifica-se também a condição de normalização:

$$\int_{\vartheta} \mathbf{Y}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') d\mathbf{x}' = 1$$
(2.74)

onde  $\vartheta$  é o volume característico do filtro cuja dimensão é da ordem das células de cálculo utilizadas na solução matemática das equações.

Define-se o valor filtrado da função característica  $\varphi_k$  por:

$$\int_{\vartheta} \mathbf{Y}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \varphi_k(t, \mathbf{x}') d\mathbf{x}' = \langle \varphi_k \rangle(t, \mathbf{x}) = \alpha_k(t, \mathbf{x})$$
(2.75)

A nova função  $\alpha_k(t, \mathbf{x})$ , conhecida como *taxa de presença* da fase k, é a fração volumétrica ocupada por uma fase k, num raio  $\mathbf{x}'$  ao redor do ponto  $\mathbf{x}$ , em um instante t. Da Equação 2.75, para uma variável qualquer  $\Phi_k(t, \mathbf{x}')$ , a definição do valor filtrado da variável,  $\langle \Phi_k \rangle(t, \mathbf{x})$ , denominado *média local*:

$$\int_{\vartheta} \mathbf{Y}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \varphi_k(t, \mathbf{x}') \Phi_k(t, \mathbf{x}') d\mathbf{x}' = \alpha_k(t, \mathbf{x}) \langle \Phi_k \rangle(t, \mathbf{x}) (2.76)$$

Aplicando a definição da Equação 2.76 à Equação 2.65 têm-se:

$$\nabla \cdot \left( \alpha_G \langle \mathbf{U}_G \rangle + \alpha_L \langle \mathbf{U}_L \rangle \right) = 0 \tag{2.77}$$

Considerando que as viscosidades dinâmicas de ambas as fases ( $\mu_G = \mu_L$ ) são constantes no volume  $\vartheta$  (consideração

bastante razoável para um sistema assumido isotérmico) e que a massa específica do líquido ( $\rho_L$ ) também o é, a aplicação do filtro sobre a Equação 2.72 resulta em:

$$\nabla \left( \langle P_G \rangle \alpha_G + \langle P_L^* \rangle \alpha_L \right) + \left( \langle \rho_G \rangle \alpha_G + \rho_L \alpha_L \right) \mathbf{g} + \frac{1}{K} \left( \langle \mathbf{U}_G \rangle \mu_G \alpha_G + \langle \mathbf{U}_L \rangle \mu_L \alpha_L \right) = 0$$
(2.78)

Define-se a velocidade (Equação 2.79), a pressão (Equação 2.80), a viscosidade (Equação 2.81) e a massa específica (Equação 2.82) para a mistura bifásica, presente no volume  $\vartheta$ , por:

$$\langle \mathbf{U} \rangle = \alpha_G \langle \mathbf{U}_G \rangle + \alpha_L \langle \mathbf{U}_L \rangle \tag{2.79}$$

$$\langle P \rangle = \alpha_G \langle P_G \rangle + \alpha_L \langle P_L^* \rangle$$
 (2.80)

$$\langle \mu \rangle = \alpha_G \mu_G + \alpha_L \mu_L \tag{2.81}$$

$$\langle \rho \rangle = \alpha_G \langle \rho_G \rangle + \alpha_L \rho_L$$
 (2.82)

Assim, utilizando estas definições, as Equações 2.77 e 2.78 podem ser escritas como:

$$\nabla \cdot \langle \mathbf{U} \rangle = 0 \tag{2.83}$$

$$\nabla \langle P \rangle + \langle \rho \rangle \mathbf{g} + \frac{1}{K} \left( \langle \mathbf{U}_{\mathrm{G}} \rangle \mu_{G} \alpha_{G} + \langle \mathbf{U}_{\mathrm{L}} \rangle \mu_{L} \alpha_{L} \right) = 0 \qquad (2.84)$$

Aplicando o filtro sobre a equação dos gases ideais (Equação 2.45), obtêm-se:

$$\langle \rho_G \rangle = \langle P_G \rangle \frac{M}{RT}$$
(2.85)

É necessário salientar que, mesmo considerando a massa específica em  $\Omega_G$  uniforme, a Equação 2.85 deve ser utilizada para atualizar a pressão da fase gasosa após cada deslocamento da interface, utilizando-se a Equação 2.95.

$$\langle P_G \rangle = \langle P_{Go} \rangle \frac{\int_V \alpha_{Go} dV}{\int_V \alpha_G dV}$$
 (2.86)

onde  $\langle P_{Go} \rangle$  e  $\langle P_{Go} \rangle$  são respectivamente as pressões da fase gás no instante inicial e em um instante qualquer;  $\alpha_{Go}$  e  $\alpha_G$  são as frações volumétricas locais do gás em um instante inicial e em um instante qualquer e *V* é o volume do domínio de cálculo. A fração volumétrica ocupada pelo gás  $(X_G)$  no meio poroso e aquela ocupada pelo líquido  $(X_L)$  são dadas pelas Equações 2.87 e 2.88, respectivamente:

$$X_{G} = \varepsilon \frac{\int_{V} \alpha_{G} dV}{V}$$

$$X_{L} = \varepsilon \left( 1 - \frac{\int_{V} \alpha_{G} dV}{V} \right)$$
(2.87)
(2.88)

A utilização do filtro sobre as Equações 2.63 e 2.64 resulta em:

$$\varepsilon \frac{\partial \alpha_L}{\partial t} + \nabla \cdot \left( \alpha_L \langle \mathbf{U}_L \rangle \right) = 0$$
(2.89)

$$\varepsilon \frac{\partial \alpha_{G}}{\partial t} + \nabla \cdot \left( \alpha_{G} \langle \mathbf{U}_{G} \rangle \right) = 0$$
(2.90)

No sistema formado pelas Equações 2.83, 2.84, 2.89 e 2.90 aparecem as velocidades individuais para as duas fases fluidas ( $\langle U_G \rangle e \langle U_L \rangle$ ). Assim, um novo desenvolvimento é necessário para obter as equações em função da velocidade local da mistura,  $\langle U \rangle$ , como apresentado a seguir no "fechamento" do problema.

## Fechamento

Utilizou-se, para o fechamento do problema, o desenvolvimento apresentado por Benkenida (1999). Iniciando pelas definições apresentadas a seguir, válidas para as duas fases fluidas. Exemplificado a seguir para a fase gasosa:

$$\langle \mathbf{U}_{\mathrm{G}} \rangle = \langle \mathbf{U} \rangle + \langle \mathbf{u}_{\mathrm{G}} \rangle \tag{2.91}$$

onde  $\langle u_G \rangle$  é a velocidade de flutuação da  $\Omega_G$  em relação à velocidade baricêntrica local da mistura bifásica,  $\langle U \rangle$ .

Por definição, o fluxo volumétrico de flutuação é:

$$\langle \mathbf{j}_{\mathrm{G}} \rangle = \alpha_{\mathrm{G}} \langle \mathbf{u}_{\mathrm{G}} \rangle$$
 (2.92)

Assim, pela utilização das Equações 2.83, 2.91 e 2.92, a Equação 2.90 resulta em:

$$\varepsilon \frac{\partial \alpha_G}{\partial t} + \langle \mathbf{U} \rangle \cdot \nabla \alpha_G = -\nabla \cdot \langle \mathbf{j}_G \rangle$$
(2.93)

Utilizando-se a relação para um sistema bifásico:  $\alpha_G + \alpha_L = 1$ , a soma da Equação 2.93 com a equação análoga para  $\Omega_L$  permite obter:

$$\langle \mathbf{j}_{\mathrm{G}} \rangle + \langle \mathbf{j}_{\mathrm{L}} \rangle = 0 \tag{2.94}$$

Entre outras possibilidades para seguir-se o desenvolvimento do modelo, impõe-se aqui a hipótese que as velocidades de flutuação ( $\langle u_G \rangle e \langle u_L \rangle$ ) são nulas. Isto implica que  $\langle U \rangle = \langle U_G \rangle = \langle U_L \rangle e \langle j_G \rangle = \langle j_L \rangle = 0$ . Assim, as Equações 2.84 e 2.93 resultam nas Equações 2.95 e 2.96, respectivamente. Esta hipótese é forte e deve ser revista em casos em que são estudados problemas mais complexos, como, por exemplo, os casos com mudança de fase. Assim, conduzi-se, finalmente, ao seguinte sistema de equações a ser resolvido:

$$\langle P \rangle = \alpha_G \langle P_G \rangle + \alpha_L \langle P_L^* \rangle$$
 (2.80)

$$\langle \mu \rangle = \alpha_G \mu_G + \alpha_L \mu_L \tag{2.81}$$

$$\langle \rho \rangle = \alpha_G \langle \rho_G \rangle + \alpha_L \rho_L \tag{2.82}$$

$$\nabla \cdot \langle \mathbf{U} \rangle = 0 \tag{2.83}$$

$$\langle \rho_G \rangle = \langle P_G \rangle \frac{M}{RT}$$
(2.85)

$$\langle P_G \rangle = \langle P_{Go} \rangle \frac{\int_V \alpha_{Go} dV}{\int_V \alpha_G dV}$$
 (2.86)

$$\nabla \langle P \rangle + \langle \rho \rangle \mathbf{g} + \frac{1}{K} \langle \mu \rangle \langle \mathbf{U} \rangle = 0$$
(2.95)

$$\varepsilon \frac{\partial \alpha_G}{\partial t} + \langle \mathbf{U} \rangle \cdot \nabla \alpha_G = 0$$
(2.96)

Para simplificar a notação, o símbolo  $\langle \rangle$  será omitido no seguimento do texto para as variáveis e parâmetros filtrados. Também, a fração volumétrica da fase gasosa,  $\alpha_G$ , será substituída por  $\alpha$  e a fração volumétrica da fase líquida,  $\alpha_L$ , será substituída por  $(1 - \alpha)$ .

# 2.8. TÉCNICAS NUMÉRICAS

# 2.8.1. O código JADIM

A resolução do sistema de equações, desenvolvidas pelo modelo homogêneo e pelo método VOF (Equações 2.80 a 2.83, 2.85, 2.86, 2.95 e 2.96), foi realizada a partir de um código de programação existente, com a implementação de um novo módulo. Éste programa de cálculo (denominado JADIM) é desenvolvido no Instituto de Mecânica de Fluidos de Toulouse há mais de 15 anos e possibilitou a realização de diversas publicações científicas (MAGNAUDET, RIVERO e FABRE, 1995; CALMET e MAGNAUDET 1997; LEGENDRE e MAGNAUDET, 1998; LEGENDRE, BOREE e MAGNAUDET, 1998; CLIMENT e MAGNAUDET, 1999; CALMET MAGNAUDET 2003; е LEGENDRE. MAGNAUDET e MOUGIN, 2003; MERLE. MAGNAUDET, LEGENDRE 2005: BONOMETTI е MAGNAUDET, 2007) e teses (RIVERO, 1991; CALMET, 1995; CLIMENT, 1996; LEGENDRE, 1996; BENKENIDA, 1999; CRANGA, 2002; MERLE, 2004; BONOMETTI, 2005).

Este código realiza a resolução numérica das equações de tridimensionais, não estacionárias. Navier-Stokes incompressíveis e em coordenadas curvilíneas ortogonais. Ele possui alguns módulos adaptados aos diferentes tipos de problemas hidrodinâmicos (BONOMETTI, 2005). No caso aqui estudado, o modelo desenvolvido não abrange as equações de Navier-Stokes. Assim, o código JADIM existente foi utilizado unicamente para determinar a evolução de  $\alpha$  (Equação 2.96). Os cálculos do campo de velocidades (Equação 2.95) e do campo de pressão (Equação 2.83), assim como o cálculo das propriedades físicas (Equações 2.81, 2.82, 2.85 e 2.86) foram realizados por um novo módulo desenvolvido e acoplado ao JADIM.

De maneira geral, o sistema foi escrito em função das variáveis U,  $\alpha$  e *P*. Dada a configuração inicial da presença de cada fase e, consequentemente, a configuração inicial do campo de pressão, as velocidades correspondentes foram calculadas. Este campo de velocidades em seguida é utilizado para atualizar os valores de  $\alpha$ . Assim, um novo campo de pressão é calculado e uma nova iteração é inicializada. Este algoritmo está esquematizado na Figura 2.4.



Figura 2.4. Algoritmo simplificado representativo da solução numérica das equações do modelo homogêneo para a impregnação do meio poroso.

## 2.8.2. A equação da fração volumétrica

A solução da equação da fração volumétrica (Equação 2.97) pode apresentar dificuldades numéricas, como mostrado por Benkenida (1999). Este autor indicou que o método ideal

para a solução numérica deve satisfazer ao menos quatro condições: a) a estabilidade apesar da presença de variações brutais da solução; b) a conservação de  $\alpha$  e, por consequência, a conservação da massa (garantida pela condição de fluido incompressível para a fase líquida e condição pseudo-estacionária para a fase gás), tanto localmente como sobre todo o domínio de cálculo; c) a positividade da função  $\alpha$  e d) a precisão espacial, o que serve para minimizar a difusão numérica proveniente das descontinuidades da função  $\alpha$ .

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} + \frac{\mathbf{U}}{\varepsilon} \cdot \nabla \alpha = 0 \tag{2.97}$$

Na Equação 2.97,  $U/\varepsilon$  representa a velocidade intersticial média do fluido no meio poroso.

Numerosos trabalhos foram consagrados na resolução numérica das equações hiperbólicas do tipo da Equação 2.97. A técnica chamada FCT (*Flux-Corrected Transport*) é a utilizada no código de programação JADIM. Inicialmente proposta por Boris e Book (1973), o esquema FCT foi desenvolvido para resolver problemas de colisões e foi modificada por Zalesak (1979), principalmente para o tratamento da difusão numérica.

Benkenida (1999) e Bonometti (2005) realizaram trabalhos para o melhoramento da solução da equação da fração volumétrica pela utilização do método FCT no programa JADIM. A solução numérica é obtida pela utilização de uma malha à variáveis deslocadas e a discretização da Equação 2.97 foi realizada pelo método de volumes finitos de segunda ordem (MAGNAUDET, RIVERO e FABRE, 1995; BENKENIDA, 1999; BONOMETTI, 2005).

## 2.8.3. A equação do campo de pressão

Reescrevendo a equação da quantidade de movimento para o modelo homogêneo (Equação 2.95), explicitando a velocidade:

$$\mathbf{U} = -\frac{K}{\mu} \left( \nabla P + \rho \mathbf{g} \right) \tag{2.98}$$

Obtém-se a Equação 2.99 da combinação da equação da conservação da massa obtida pelo modelo homogêneo (Equação 2.83) e a Equação 2.98:

$$\nabla \cdot \left(\frac{K}{\mu} (\nabla P + \rho \mathbf{g})\right) = 0 \tag{2.99}$$

Assim, o campo de pressão é determinado por esta equação, que foi discretizada pelo método dos volumes finitos completamente implícito, conforme Patankar (1980).

# 2.9. PARÂMETROS ESTATÍSTICOS

Para a comparação dos valores das soluções de referência aos valores simulados, assim como para comparação dos resultados das simulações com diferentes refinamentos da malha, utilizaram-se dois parâmetros estatíscos. São eles o MSE e o fator Bias, definidos pelas Equações 2.100 e 2.101, respectivamente.

$$MSE = \frac{\sum (Valor Referência - Valor Simulado)^{2}}{Número de dados} (2.100)$$
  
Bias = 10 Número de dados (2.101)

Quanto menor o valor do parâmetro MSE, mais próximos entre si estarão os valores de referência e simulado. Por outro lado, capacidade preditiva de um modelo é tanto melhor quanto mais próximo da unidade for o fator Bias. Valores desse fator maiores do que a unidade indicam que o modelo subestima o valor de referência, enquanto valores de Bias menores do que a unidade indicam o contrário.

# 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e suas respectivas discussões estão divididos em 3 seções, apresentadas a seguir. A primeira delas trata puramente do escoamento líquido-

A primeira delas trata puramente do escoamento líquidogás uni e bidirecional em meio poroso não deformável, na qual se busca a validação do modelo matemático proposto e da solução numérica implementada. Na seção seguinte é apresentada a avaliação paramétrica com relação à influência na cinética do processo de impregnação a vácuo da viscosidade dinâmica do fluido impregnado e do comprimento característico da amostra. Por fim, a terceira seção desse capítulo apresenta e compara os resultados experimentais e simulados para a impregnação a vácuo de amostras de maçã.

# 3.1. ESCOAMENTO LÍQUIDO-GÁS EM MEIO POROSO

O resultado da simulação realizada para um escoamento unidirecional, considerando-se um meio poroso fechado em uma de suas extremidades, e em contato com a fase invasora (líquido impregnante com pressão constante) em sua outra extremidade, é apresentado pela Figura 3.1. Nessa figura, compara-se a fração da amostra invadida pelo líquido,  $X_L$ , determinada pela equação de Lucas-Washburn àquela determinada pelo modelo homogêneo/VOF 1D, utilizando-se uma malha computacional de espaciais. Os parâmetros utilizados 100 divisões são apresentados na Tabela 3.1 e foram selecionados de maneira a simular uma situação de impregnação a vácuo, na qual o gás apresenta-se inicialmente sob pressão subatmosférica. Como se pode observar pela Figura 3.1, foi obtido um ótimo acordo entre o modelo homogêneo/VOF e a solução de referência.

Uma análise da sensibilidade da malha está apresentada na Figura 3.2, na qual é comparada a solução de referência com a solução numérica obtida com malhas de 100 e 200 divisões espaciais. Observa-se que a malha mais refinada resulta em um melhor ajuste do modelo homogêneo/VOF aos valores da solução de referência. Em contrapartida, o grande incremento do tempo de cálculo com o aumento do número de divisões pode justificar a utilização de uma malha com menor resolução espacial, apoiada pelos parâmetros estatísticos MSE (Equação 2.100) e Bias (Equação 2.101) calculados para as duas malhas.



Figura 3.1. Evolução temporal de  $X_L$  para um escoamento 1D cartesiano. Comparação entre a solução numérica do modelo homogêneo/VOF (malha computacional = 100 divisões espaciais) e a equação de Lucas-Washburn.

Tabela 3.1.	Parâmetros	utilizados	nas	simulações	apresentada	s
nas Figuras	3.1 e 3.2.			-		

Parâmetro	Valor	Unidade
Κ	1,25 10 <sup>-11</sup>	m²
$P_L^*$	1,01325 10 <sup>5</sup>	Pa
$P_{Go}$	3,3 10 <sup>3</sup>	Pa
$\mu_G$	1,8 10 <sup>-5</sup>	Pa s
$\mu_L$	1,07	Pa s
$ ho_L$	1 10 <sup>3</sup>	kg m⁻³
$R_c$	1 10 <sup>-5</sup>	m
3	2 10 <sup>-1</sup>	
Dimensão do meio poroso	9,95 10 <sup>-3</sup>	m

Em um processador Intel<sup>®</sup> Xeon 3.06 GHz sobre a plataforma Linux<sup>®</sup>, os tempos de cálculo são aproximadamente 2,6 vezes maior quando a malha passa de 100 para 200 divisões espaciais. Em contrapartida, para simulações envolvendo 60000 iterações, o valor de MSE variou de 1,81 10<sup>-6</sup> para 1,25 10<sup>-6</sup> com o incremento da malha e o fator Bias apresentou-se muito próximo entre os dois casos: 1,008 e 1,009 para as malhas 100 e 200, respectivamente.



Figura 3.2. Evolução temporal de  $X_L$  para um escoamento 1D cartesiano. Detalhe para a comparação entre a solução numérica do modelo homogêneo/VOF em 2 diferentes malhas computacionais (100 e 200 divisões espaciais) e a equação de Lucas-Washburn.

A Figura 3.3 apresenta, para um caso 2D de impregnação a vácuo, a evolução temporal de  $\alpha_G$  em um disco (representado por ¼ do mesmo devido à simetria) e a Figura 3.4 mostra, para o mesmo caso, os valores do campo de pressão. Os parâmetros utilizados para a simulação das Figuras 3.3 e 3.4 estão apresentados na Tabela 3.2. Os resultados da simulação apresentada nestas figuras foram obtidos sobre uma malha de 400 x 400 divisões espaciais.

Pode-se observar pela Figura 3.3, que a interface líquidogás apresenta-se estável e definida, indicando que o modelo matemático e o método numérico empregados para representar o escoamento são adequados para este tipo de fenômeno. A manutenção do formato do disco, como era esperada para esse caso, foi outra importante característica apresentada pela simulação numérica.

O campo de pressão apresentado na Figura 3.4 está de acordo com o esperado, evoluindo de maneira a manter a característica curvilínea do escoamento, no qual o gás inicialmente a pressão subatmosférica é comprimido até que atinja a pressão de equilíbrio, a qual é a mesma imposta ao sistema através da fase líquida.

Tabela 3.2. Parâmetros utilizados nas simulações apresentadas nas Figuras 3.3 e 3.4.

Parâmetro	Valor	Unidade
K	1,25 10 <sup>-11</sup>	m²
$P_L^*$	1,01325 10 <sup>5</sup>	Pa
$P_{Go}$	3,3 10 <sup>3</sup>	Pa
$\mu_G$	1,8 10 <sup>-5</sup>	Pa s
$\mu_L$	1,07	Pa s
$ ho_{L}$	1 10 <sup>3</sup>	kg m⁻³
$R_c$	1 10 <sup>-5</sup>	m
З	2 10 <sup>-1</sup>	
$r_o$	9,83 10 <sup>-3</sup>	m

Os resultados da evolução temporal de  $X_L$  obtidos das simulações numéricas com o modelo homogêneo/VOF (em malha cartesiana, com 400 divisões em cada eixo do plano) estiveram bem próximos dos valores da solução de referência da invasão radial bidimensional (Equação 1.41), como mostrado pela Figura 3.5.



Figura 3.3. Evolução temporal de  $\alpha_G$  para escoamento 2D em <sup>1</sup>/<sub>4</sub> de disco. Valores para o instante inicial (*t* = 0) e após 10 (*t* = 2,7 10<sup>-4</sup> s), 50 (*t* = 2,0 10<sup>-2</sup> s), 500 (*t* = 2,1 10<sup>-1</sup> s), 5000 (*t* = 2,1 s), 10000 (*t* = 4,2 s), 13000 (*t* = 5,4 s) e 19500 (*t* = 8,0 s) iterações numéricas.



Figura 3.4. Evolução temporal da pressão para escoamento 2D em <sup>1</sup>/<sub>4</sub> de disco. Valores para o instante inicial (t = 0) e após 10 ( $t = 2,7 \ 10^{-4} \ s$ ), 50 ( $t = 2,0 \ 10^{-2} \ s$ ), 500 ( $t = 2,1 \ 10^{-1} \ s$ ), 5000 ( $t = 2,1 \ s$ ), 10000 ( $t = 4,2 \ s$ ), 13000 ( $t = 5,4 \ s$ ) e 19500 ( $t = 8,0 \ s$ ) iterações numéricas.



Figura 3.5. Evolução temporal de  $X_L$  para um escoamento 2D (disco). Comparação entre a solução numérica do modelo homogêneo/VOF (malha computacional = 400 x 400 divisões espaciais) e a equação de referência (Equação 1.41).

Uma análise da sensibilidade do modelo à malha computacional selecionada é apresentada na Figura 6, onde é possível visualizar a proximidade dos valores simulados para o disco, nas 3 diferentes malhas selecionadas (divisões do plano cartesiano em: 60 x 60; 200 x 200 e 400 x 400), aos valores da solução radial de referência (Equação 1.41). A proximidade entre as soluções simulada e de referência cresce com o refinamento da malha, porém, como esperado, o tempo de cálculo aumenta consideravelmente.

Após 5080 iterações obtêm-se valores de MSE de 1,00  $10^{-5}$ , 2,01  $10^{-6}$  e 8,34  $10^{-7}$  e fator Bias é 1,028, 1,017 e 1,021 para as malhas 60 x 60, 200 x 200 e 400 x 400, respectivamente, evidenciando por estes parâmetros estatísticos as diferenças visualmente percebidas na Figura 3.6. Entretanto, após 5080 iterações, a malha mais grosseira (60 x 60) corresponde a 5,0790 s, a malha intermediária (200 x 200) corresponde a 2,1193 s e a malha mais refinada (400 x 400) está em apenas 0,5291 s simulados.

Desta maneira, é possível comparar os valores dos parâmetros estatísticos tomando-se como base o tempo simulado. Em 5.0000 s os valores calculados de MSE são 1.02 10<sup>-5</sup>, 1,09 10<sup>-6</sup> e 3,04 10<sup>-7</sup> e para o fator Bias são 1,028, 1,009 e 1,005 para as malhas 60 x 60, 200 x 200 e 400 x 400. respectivamente. Resultados estes que evidenciam quantitativamente e corroboram ao observado na Figura 3.6. onde se observa a maior proximidade entre a solução de referência e os valores simulados com o aumento do refinamento da malha.



Figura 3.6. Evolução temporal de  $X_L$  para um escoamento 2D (disco). Detalhe para a comparação entre a solução numérica do modelo homogêneo/VOF em 3 diferentes malhas computacionais (60 x 60; 200 x 200 e 400 x 400 divisões espaciais) e a equação de referência (Equação 1.41).

As Figuras 3.7 e 3.8 apresentam, respectivamente, a evolução temporal de  $\alpha_G$  e do campo de pressão na simulação da impregnação de um meio poroso de geometria não convencional bidimensional. Os parâmetros utilizados nesta simulação são apresentados na Tabela 3.3.

Parâmetro	Valor	Unidade
K	1,25 10 <sup>-11</sup>	m²
$P_L^{*}$	1,01325 10 <sup>5</sup>	Pa
$P_{Go}$	3,3 10 <sup>3</sup>	Pa
$\mu_G$	1,8 10 <sup>-5</sup>	Pa s
$\mu_L$	1,07	Pa s
$ ho_{L}$	1 10 <sup>3</sup>	kg m⁻³
$R_c$	1 10 <sup>-5</sup>	m
З	2 10 <sup>-1</sup>	





Figura 3.7. Evolução temporal de  $\alpha_G$  para escoamento 2D em geometria não convencional. Valores para o instante inicial (*t* = 0) e após 25 (*t* = 2,4 10<sup>-1</sup> s), 100 (*t* = 1,0 s), 200 (*t* = 2,0 s), 500 (*t* = 5,0 s), 700 (*t* = 7,0 s), 1000 (*t* = 10,0 s), 1300 (*t* = 13,0 s), 1700 (*t* = 17,0 s) e 2000 (*t* = 20,0 s) iterações numéricas.



Figura 3.8. Evolução temporal da pressão para escoamento 2D em geometria não convencional. Valores para o instante inicial (t = 0) e após 25 ( $t = 2,4 \ 10^{-1}$  s), 100 (t = 1,0 s), 200 (t = 2,0 s), 500 (t = 5,0 s), 700 (t = 7,0 s), 1000 (t = 10,0 s), 1300 (t = 13,0 s), 1700 (t = 17,0 s) e 2000 (t = 20,0 s) iterações numéricas.

Pela Figura 3.7, observa-se que o modelo homogêneo/VOF permite seguir a interface, a qual esteve bem definida e estável durante toda a simulação. O modelo mostra que, ao final, a região ocupada pelo gás possui forma diferente da inicial. O campo de pressão apresentado na Figura 3.8 está de acordo ao esperado e justifica a evolução temporal da forma da região preenchida pelo gás.

### 3.2. INFLUÊNCIA DA DIMENSÃO CARACTERÍSTICA DA AMOSTRA E DA VISCOSIDADE DO FLUIDO IMPREGNANTE NA CINÉTICA DE IMPREGNAÇÃO A VÁCUO DE MEIOS POROSOS MODELO

A técnica de porosimetria de mercúrio permitiu a caracterização da amostra utilizada, a Figura 3.9 apresenta a distribuição de tamanho de poros, relacionando o diâmetro equivalente, determinado através da equação de Laplace

(Equação 2.4), e o volume de mercúrio presente na amostra durante a intrusão e a extrusão. Observa-se a presença de histerese entre a intrusão e a extrusão, principalmente em diâmetros superiores a 0,100  $\mu$ m. Esta diferença pode ser justificada pela presença de um estreitamento do poro na entrada de uma larga cavidade porosa, na qual o mercúrio só penetrará sob uma pressão associada ao raio do estreitamento. Em valores próximos de 10,000  $\mu$ m, o volume presente na amostra durante a extrusão, demonstrando que a amostra cerâmica possui a maior parte de seu volume presente em poros de diâmetro superior a 10,000  $\mu$ m, mas que cerca de metade deste volume é precedido por uma constrição no diâmetro deste poro. A porosidade estimada para a amostra foi de 0,244.

Os resultados experimentais característicos do processo de IV estão apresentados na Figura 3.10. Os dados descrevem a variação temporal da força resultante sobre o cilindro perfurado e da pressão total no interior da câmara de vácuo para a IV da amostra H durante a impregnação com água.

As Tabelas 3.4 e 3.5 apresentam os valores relativos às trocas de massa durante a IV estimados através dos dados experimentais. São apresentados os valores médios relativos às 10 repetições realizadas e o coeficiente de variação (CV, razão entre o desvio padrão e a média), além dos valores  $X_L$  (Equação 1.30) e  $X_L^*$  (Equação 2.30) estimados pelo HDM. Os valores de  $X_L$  foram calculados com valores de  $P_1$  e  $P_2$  determinados experimentalmente, valores de Pc médios estimados (Equação 2.25) para cada conjunto amostra/solução impregnante e o valor de porosidade efetiva da amostra seca determinado pela intrusão de mercúrio ( $\varepsilon_e = 0,244$ ). No cálculo de  $X_L^*$  utilizaram-se os valores de  $P_1$  e  $P_2$  determinados experimentalmente e  $\varepsilon_e^*$ calculada pela Equação 2.29. Os valores médios apresentados nas Tabelas 3.4 e 3.5 foram analisados com relação à diferença significativa entre eles através do teste de Tukey com nível de confiança de 95%.



Figura 3.9. Dados experimentais da técnica de porosimetria de mercúrio aplica às amostras cerâmicas modelo.



Figura 3.10. Evolução temporal da força resultante sobre o cilindro perfurado e da pressão total do sistema em ensaio de impregnação a vácuo da amostra H em água.

Tabela 3.4. Parâmetros  $X_{Leb}$ ,  $P_c$ ,  $X_D$ , e  $X_{L2}^{\ C}$  relacionados ao processo de IV das amostras, valores médios e coeficiente de variação (CV).

ပ္ စု		$X_{Leb}$		$P_c$ (kPa)		$X_D$		$X_{L2}{}^C$	
Blo	Flui	Média (x10 <sup>2</sup> )	CV (%)	Média	CV (%)	Média (x10 <sup>2</sup> )	CV (%)	Média (x10 <sup>2</sup> )	CV (%)
А	Ag	13,0 <sup>fg</sup>	2,78	117 <sup>ef</sup>	6,05	2,48 <sup>cde</sup>	21,0	6,09 <sup>cd</sup>	6,50
В	Ag	11,7 <sup>c</sup>	3,81	95,5 <sup>cd</sup>	7,76	2,86 <sup>bcd</sup>	17,7	6,23 <sup>d</sup>	6,46
С	Ag	15,3 <sup>lm</sup>	0,87	171 <sup>j</sup>	2,20	3,56 <sup>abc</sup>	10,2	6,03 <sup>cd</sup>	3,36
D	Ag	12,0 <sup>cde</sup>	1,94	100 <sup>cd</sup>	4,38	3,10 <sup>abcd</sup>	13,4	6,02 <sup>cd</sup>	5,26
Е	Ag	12,6 <sup>ef</sup>	1,70	110 <sup>de</sup>	3,73	3,33 <sup>abc<sub>d</sub></sup>	20,4	6,30 <sup>d</sup>	10,2
F	Ag	14,3 <sup>hij</sup>	1,55	146 <sup>gh</sup>	4,48	2,97 <sup>bcd</sup>	40,9	5,34 <sup>abc</sup>	22,0
F	GI	14,8 <sup>ijl</sup>	3,88	158 <sup>hij</sup>	10,5	2,04 <sup>de</sup>	25,8	4,91 <sup>a</sup>	12,2
G	Ag	13,6 <sup>gh</sup>	1,80	130 <sup>fg</sup>	4,25	4,12 <sup>ab</sup>	32,7	3,89 <sup>abc</sup>	19,8
G	GI	14,6 <sup>ijl</sup>	4,07	153 <sup>ghi</sup>	10,6	1,81 <sup>de</sup>	35,4	5,02 <sup>ab</sup>	13,7
Н	Ag	10,5 <sup>b</sup>	5,55	77,2 <sup>ab</sup>	8,95	4,55 <sup>a</sup>	18,9	5,75 <sup>abc</sup>	14,4
Н	GI	16,0 <sup>m</sup>	4,19	195 <sup>1</sup>	12,1	2,43 <sup>cde</sup>	35,7	3,64 <sup>abcd</sup>	12,5
Ι	Ag	9,40 <sup>a</sup>	5,46	63,7 <sup>a</sup>	9,60	4,10 <sup>ab</sup>	41,7	4,25 <sup>abc</sup>	33,2
Ι	GI	12,5 <sup>def</sup>	8,31	109 <sup>de</sup>	17,2	0,0198 <sup>de</sup>	35,6	0,0562 <sup>a</sup>	20,5
J	Ag	14,1 <sup>hi</sup>	2,57	142 <sup>gh</sup>	6,58	0,0321 <sup>abc</sup>	36,3	0,0585 <sup>a</sup>	21,5
L	Ag	11,8 <sup>cd</sup>	1,97	95,9 <sup>cd</sup>	3,98	0,0299 <sup>bcd</sup>	34,8	0,0489 <sup>a</sup>	19,9
М	Ag	11,8 <sup>cd</sup>	1,59	96,2 <sup>cd</sup>	2,14	0,0233 <sup>cde</sup>	28,2	0,0552 <sup>a</sup>	12,8
Ν	Ag	10,3 <sup>b</sup>	2,10	75,8 <sup>ab</sup>	3,39	0,0186 <sup>de</sup>	25,5	0,0389 <sup>a</sup>	7,53
0	Ag	11,5 <sup>c</sup>	2,24	91,4 <sup>bc</sup>	4,41	0,0146 <sup>e</sup>	33,1	0,0552 <sup>a</sup>	9,29
Ρ	Ag	11,9 <sup>cde</sup>	1,95	98,2 <sup>cd</sup>	3,69	0,0209 <sup>cde</sup>	24,2	0,0565 <sup>a</sup>	6,26
Q	GI	15,0 <sup>jl</sup>	4,88	166 <sup>ij</sup>	13,4	0,0186 <sup>de</sup>	19,4	0,0436 <sup>a</sup>	3,55

 Fluido Impregnante: Ag = água, GI = Glicerol
 Obs.: Letras minúsculas iguais em uma mesma coluna significam que não há diferenças significativas entre os valores ao nível de 95% de confiança pelo teste de Tukey.

Os valores de  $X_{Leb}$ ,  $P_c$ ,  $X_D$  e  $X_{L2}^{C}$  não apresentaram relação direta com o número de faces abertas e fechadas e nem com a dimensão das amostras. Os CV relativos à X<sub>Leb</sub> podem ser considerados baixos, apenas 3 dos 20 conjuntos amostra/fluido impregnante apresentaram coeficientes acima de 5% e nenhum deles acima de 10%. Embora as amostras tenham sido obtidas a partir de um mesmo bloco cerâmico, muitos dos 20 valores de P. estimados apresentaram diferenças significativas entre si, sendo que 10 apresentaram valores de CV inferiores a 5%, porém, em 5 amostras, este coeficiente foi maior que 10%. Devido aos valores de  $M_d$  estarem próximos à exatidão da célula de carga, os valores determinados para  $X_D$  apresentaram elevados valores de CV e muitos não apresentaram diferencas significativas entre si. Observa-se que os maiores valores de  $X_D$  foram obtidos nas amostras de menores dimensões totalmente abertas (G. H e I) quando embebidas em água, além disto, para estas mesmas 3 amostras,  $X_D$  para a embebição em glicerol foi significativamente inferior ao valor obtido para a água. A elevada viscosidade do glicerol (superior a 100 vezes a da água) pode explicar esta maior dificuldade de drenagem, pois, no caso do glicerol, o ar pode encontrar, durante o seu processo de drenagem, um preferencial com maior facilidade. caminho Α elevada viscosidade do glicerol pode também explicar a diferenca significativa entre os valores de  $X_{Leb}$  entre a mesma amostra embebida com os diferentes fluidos. Neste caso, as diferenças podem ser consequência de diferenças experimentais, pois o glicerol, justamente por ser mais viscoso, ficava aderido à superfície externa da amostra quando esta era conduzida à pesagem.

Embora possuam viscosidades muito diferentes, o glicerol e a água são moléculas polares, capazes de formar pontes de hidrogênio, miscíveis entre si e possuem valores próximos de massa específica (Tabela 2.2). Por isso, pode-se esperar que  $\theta$ de ambos os fluidos, em um mesmo substrato, tenha valores próximos. embasado nas características forcas е nas intermoleculares similares presentes nos dois fluidos. Se associado a isso, os valores de tensão superficial são próximos (Tabela 2.2), pode-se acreditar que os valores de  $P_c$ , e também de X<sub>Leb</sub>, devessem ser próximos quando comparada a embebição de uma mesma amostra em ambos os fluidos. O ângulo de contato do glicerol sobre o vidro foi calculado e determinado experimentalmente por Njobuenwu, Oboho e Gumus (2007), os autores obtiveram valores de  $28,5^{\circ}$  e  $24,78^{\circ}$ , respectivamente. A água sobre vidro apresenta valores de ângulo experimentais de  $27^{\circ}$ , como apresentado por Mohammadi e Amirfazli (2005). Para as amostras F e G não foram verificadas diferenças significativas nos valores de  $P_c$  e  $X_{Leb}$  entre a impregnação com água e com glicerol, como esperado. Entretanto, para as amostras H e I, estes mesmos parâmetros foram significativamente maiores quando o fluido impregnante foi o glicerol.

Os valores relativos à fração volumétrica total impregnada ao final do processo de IV são apresentados na Tabela 3.5. Os Parâmetros  $X_L^C$  e  $X_L^B$  determinados experimentalmente foram significativamente entre si diferentes em 14 dos 20 conjuntos amostra/fluido impregnante avaliados, no entanto, a diferença percentual entre estes valores não excedeu 10,0% em nenhum dos conjuntos avaliados. Todos os valores de  $X_L$  estimados pelo HDM estiveram fora do intervalo de confiança avaliado para todos os conjuntos. Entretanto, o valor corrigido  $X_L^*$ , também determinado pelo HDM, apresentou-se significativamente igual a um ou aos dois valores determinados experimentalmente em 15 dos 20 conjuntos avaliados.

Comparando-se as amostras impregnadas com água e com glicerol, observa-se que não há diferenças significativas entre os valores de  $X_L^C$  para a amostra F e entre os valores de  $X_L^B$  para as amostras F e G. Os valores de  $X_L^C$  para as amostras G, H e I e valores de  $X_L^B$  para as amostras H e I apresentaram diferenças significativas, todos os parâmetros foram maiores quando se utilizou o glicerol como fluido impregnante. Este comportamento está diretamente relacionado aos valores obtidos para os parâmetros  $X_D e X_{Leb}$  (conforme a Tabela 3.4, menores e maiores, respectivamente, na IV com glicerol), o que pode ser consequência da elevada viscosidade do glicerol, como anteriormente discutido.

Tabela 3.5. Parâmetros  $X_L^C$  e  $X_L^B$  relacionados à IV das amostras, valores médios e coeficiente de variação (CV),  $X_L$  estimado pelo HDM (Equação 1.30) e  $X_L^*$  estimado pela Equação 2.30.

၀ စ		$X_L^C$		$X_L^B$	$X_L^{\ B}$		*	Xı
Blo	Flui	Média (x10 <sup>2</sup> )	CV (%)	Média (x10²)	CV (%)	(x10 <sup>2</sup> )	$\mathcal{E}_e$	(x10 <sup>2</sup> )*
А	Ag	16,6 <sup>Ad</sup>	1,95	16,7 <sup>Afg</sup>	0,99	19,2 <sup>B</sup>	0,114	16,6 <sup>A</sup>
В	Ag	15,1 <sup>Afgh</sup>	2,33	15,6 <sup>Be</sup>	1,48	18,6 <sup>C</sup>	0,127	15,6 <sup>AB</sup>
С	Ag	17,7 <sup>Aa<sub>b</sub></sup>	2,03	18,3 <sup>Bj</sup>	0,71	20,2 <sup>C</sup>	0,091	16,6 <sup>D</sup>
D	Ag	14,9 <sup>Afgh</sup>	1,42	15,5 <sup>Be</sup>	1,04	18,7 <sup>C</sup>	0,124	15,5 <sup>B</sup>
Е	Ag	15,6 <sup>Aef</sup>	2,02	16,3 <sup>Bf</sup>	1,06	19,0 <sup>C</sup>	0,118	15,6 <sup>A</sup>
F	Ag	16,7 <sup>Acd</sup>	1,76	17,5 <sup>Bhi</sup>	1,29	19,8 <sup>C</sup>	0,101	16,7 <sup>A</sup>
F	GI	16,6 <sup>Ad</sup>	3,21	17,1 <sup>ABgh</sup>	2,32	20,0 <sup>C</sup>	0,096	17,9 <sup>B</sup>
G	Ag	15,2 <sup>Afg</sup>	2,61	16,6 <sup>Bfg</sup>	0,97	19,4 <sup>C</sup>	0,108	15,3 <sup>A</sup>
G	GI	16,8 <sup>Abcd</sup>	4,08	16,7 <sup>ABfg</sup>	2,09	19,9 <sup>C</sup>	0,098	18,0 <sup>B</sup>
Н	Ag	11,8 <sup>Al</sup>	4,10	13,1 <sup>Bb</sup>	1,47	18,0 <sup>C</sup>	0,139	13,4 <sup>B</sup>
н	GI	18,4 <sup>Aa</sup>	3,64	18,4 <sup>Aj</sup>	0,34	,20,5 <sup>B</sup>	0,084	18,0 <sup>A</sup>
Ι	Ag	10,8 <sup>Am</sup>	5,39	11,7 <sup>Ba</sup>	2,17	,17,4 <sup>C</sup>	0,150	13,3 <sup>D</sup>
T	GI	14,4 <sup>Aghi</sup>	8,42	14,8 <sup>ABd</sup>	7,36	18,9 <sup>C</sup>	0,119	16,9 <sup>B</sup>
J	Ag	16,4 <sup>Ade</sup>	3,02	17,3 <sup>Bh</sup>	1,19	19,7 <sup>C</sup>	0,103	16,4 <sup>A</sup>
L	Ag	14,4 <sup>Aghi</sup>	1,94	15,2 <sup>Bde</sup>	1,28	18,6 <sup>C</sup>	0,126	15,5 <sup>B</sup>
М	Ag	14,4 <sup>Ahi</sup>	2,06	15,3 <sup>Bde</sup>	0,78	18,6 <sup>C</sup>	0,126	16,2 <sup>D</sup>
Ν	Ag	13,5 <sup>Aj</sup>	2,23	14,1 <sup>Bc</sup>	0,87	18,0 <sup>C</sup>	0,141	16,0 <sup>D</sup>
0	Ag	13,6 <sup>Aij</sup>	1,64	14,2 <sup>Bc</sup>	0,97	18,5 <sup>C</sup>	0,129	16,9 <sup>D</sup>
Ρ	Ag	15,4 <sup>Af</sup>	2,11	16,2 <sup>Bf</sup>	0,38	18,7 <sup>C</sup>	0,125	16,5 <sup>B</sup>
Q	GI	17,5 <sup>Aabc</sup>	3,73	18,0 <sup>Aij</sup>	2,72	20,1 <sup>B</sup>	0,094	18,2 <sup>A</sup>

\* Fluido Impregnante: Ag = água, GI = Glicerol

Obs.: Letras minúsculas iguais em uma mesma coluna e letras maiúsculas iguais em uma mesma linha significam que não há diferenças significativas entre os valores ao nível de 95% de confiança pelo teste de Tukey.

Os cálculos de  $X_L^C$  e  $X_L^B$  foram reprodutivos, os valores de CV para o primeiro foram menores que 5,0% em 18 dos 20 conjuntos amostra/fluido impregnante, mantendo-se sempre abaixo de 10,0%. O parâmetro  $X_L^B$  apresentou valores de CV inferiores a 3,0% em 19 das 20 amostras, confirmando a precisão das determinações experimentais.

Valores médios da evolução temporal da fração volumétrica impregnada na etapa de recuperação da pressão atmosférica  $(X_{Lt}^{C})$  são apresentados na Figura 3.11 para amostras que possuem dimensões aproximadas de 3,0 x 3,0 x 7,5 cm  $(L_x \times L_y \times L_z)$ . Pode-se observar que os valores de  $X_{Lt}^{C}$ para a amostra A (4 faces maiores e 1 menor impermeáveis à IV) apresentaram menor inclinação quando comparados à evolução temporal dos valores relativos à amostra B (4 faces maiores impermeáveis à IV). Para esta segunda amostra, a inclinação  $X_{Lt}^{C}$  foi menor quando comparado aos valores observados para as amostras C, D, E e F (1, 2, 3 e 4 faces maiores permeáveis à IV, além das 2 faces menores), as quais apresentam evoluções temporais de  $X_{Li}^{C}$  muito próximas entre si. Possuindo as amostras a mesma ordem de grandeza das suas dimensões, o fato evidenciado é justificado pelo o número de faces recobertas pela resina epóxi e, por consequência, o comprimento característico para o escoamento do fluido. As amostras A e B foram impregnadas a uma menor velocidade, pois possuem regiões cuja menor distância à superfície (comprimento característico) é da ordem de  $L_z$  e  $L_z/2$  ( $L_z$  ~ 7,5 cm), respectivamente, além do escoamento em ambas ser unidirecional. As demais amostras comparadas, C, D, E e F possuem comprimento característicos da ordem de  $L_x$ ,  $L_x$ ,  $L_x/2$  e  $L_x/2$  ( $L_x \sim 3,0$  cm), respectivamente, associados ao escoamento bi ou tridimensional.

A dinâmica de IV em água apresentada na Figura 3.12 compara as amostras A e P, ambas possuem 5 das 6 faces impermeabilizadas, porém o comprimento característico para a IV é maior para a primeira (7,31 cm e 3,13 cm, respectivamente), que, por consequência, tem uma menor inclinação na curva  $X_{Lt}^{C}$  *vs. t*, ou seja, uma menor velocidade de impregnação. A Figura 3.13 apresenta a comparação entre a cinética de IV das amostras totalmente abertas para a IV: F, G, H, e I. Embora a amostra F possua uma dimensão maior que as dimensões das demais amostras, o comprimento característico de todas é o





Figura 3.11. Evolução temporal da fração volumétrica média impregnada durante a etapa 2 do processo de IV. Comparação entre as amostras A, B, C, D, E e F.

O tempo para que  $X_{Lt}^{\ C}$  atingisse valores próximos ao valor de equilíbrio pôde ser evidenciado através dos dados cinéticos. Para a amostra A, este tempo foi 50% maior se comparado à amostra P. A determinação deste tempo permite uma análise quanto ao tempo mínimo de processo de IV de amostras de maiores dimensões ou quando são utilizados fluidos de elevada viscosidade.



Figura 3.12. Evolução temporal da fração volumétrica média impregnada durante a etapa 2 do processo de IV. Comparação entre as amostras A e P.



Figura 3.13. Evolução temporal da fração volumétrica média impregnada durante a etapa 2 do processo de IV. Comparação entre as amostras F, G, H, e I.

# 3.3. DINÂMICA DE IMPREGNAÇÃO A VÁCUO DE MAÇÃS

Dados experimentais da variação temporal da força resultante e da pressão total sobre o cilindro perfurado contendo amostras de macã são ลร mostrados na Figura 3.14, um exemplo típico para processo de representando 0 impregnação a vácuo. As amostras apresentaram um aumento da forca resultante imediatamente após a imersão na solução impregnante devido à adesão superficial e a embebição por capilaridade da solução externa. Durante a aplicação de vácuo.  $F_r$  reduziu-se, efeito tanto da deformação (expansão) da amostra quanto da drenagem da solução nativa presente nos espaços intercelulares da maçã, ambos promovidos pela expansão dos gases presentes internamente à fruta.



Figura 3.14. Evolução temporal da força resultante e da pressão total em um processo típico de impregnação a vácuo.

A solução impregnante utilizada teve massa específica de 1077 kg m<sup>-3</sup> e concentração de 19,5 °Brix, a qual garantiu aproximadamente a mesma atividade de água das frutas *in natura*, 0,988. As amostra de maçã analisadas possuíam umidade (média  $\pm$  desvio padrão) de 87,8%  $\pm$  1,1% e a

porosidade (média  $\pm$  desvio padrão) determinada foi de 0,206  $\pm$  0,006. Este valor de porosidade encontrada esteve próxima aos dados relatados pela literatura para maçãs: 0,21 (KARATHANOS, KANELLOPOULOS e BELESSIOTIS, 1996), 0,216 para variedade *Red Chef* (SALVATORI et al., 1998), 0,238 para variedade *Granny Smith* (SALVATORI et al., 1998), 0,183 para variedade *Gala* (PAES et al., 2006) e 0,205 para variedade *Fuji* (PAES et al., 2008).

Os dados experimentais dos ganhos relativos de massa (*GB* e *GC*), das deformações relativas ( $\gamma e \gamma_1$ ), da massa drenada  $(M_d)$  e da fração volumétrica impregnada pela solução externa  $(X_{La} \in X_{Le})$  estão apresentados na Tabela 3.6. A diferença obtida entre GB e GC, como citado anteriormente, é creditada à deformação irreversível da amostra, estimada em um aumento de 4,17% do volume inicial da mesma. Este resultado corrobora com os trabalhos de Fito et al. (1996), Salvatori et al. (1998) e Laurindo et al. (2007) que observaram um incremento de volume de frutas ao final da impregnação a vácuo. Desta forma, duas condições extremas podem ser consideradas. Na primeira delas, supondo-se que deformações ocorreram apenas na etapa 1 (sob vácuo), o valor de  $\gamma_1$  (o qual assume seu valor mínimo) é igual a  $\gamma$ e, neste caso,  $M_d$  assume seu valor máximo: 0,055 kg kg<sup>-1</sup>. Por outro lado, considerando-se a outra condição extrema, na qual que não houve massa de solução nativa drenada ( $M_d = 0$ ),  $\gamma_1$ assume seu valor máximo.

Pela Equação 1.29 pôde-se estimar  $X_L$  pelo acoplamento HDM-DRP. Para tal, utilizou-se os parâmetros  $\varepsilon$ ,  $\gamma \in \gamma_1$  obtidos experimentalmente, restando como único desconhecido o valor de  $P_c$ . Entretanto, é fácil demonstrar, por esta mesma equação, que a variação de  $P_c$  entre valores extremos (desde um valor nulo até  $P_c \rightarrow \infty$ ) pouco alteram o valor de  $X_L$ , obtendo-se variações inferiores a 4,0% no resultado do mesmo, para  $P_c$  da mesma ordem de grandeza de  $P_2$ , o erro máximo no cálculo de  $X_L$  manteve-se inferior a 2,0%. Assim, assumindo-se o valor nulo para  $P_c$ ,  $X_L$  foi calculado para as duas extremidades de valores de  $\gamma_1$ , conforme apresentado na Tabela 3.6, obtendo-se valores próximos para ambos  $\gamma_1$ .

Parâmetro	
GB (kg kg <sup>-1</sup> )	0,253
GC (kg kg <sup>-1</sup> )	0,200
$\gamma (m^3 m^{-3})$	0,0417
$\gamma_1 (m^3 m^{-3})$	0,0417 a 0,0848
$M_d$ (kg kg <sup>-1</sup> )	0,000 a 0,055
<i>X</i> <sub>L</sub> (Equação 1.29) (m <sup>3</sup> m <sup>-3</sup> )	0,238 a 0,240
X <sub>La</sub> (Equação 2.10) (m <sup>3</sup> m <sup>-3</sup> )	0,199
$X_{Le}$ (Equação 2.14) (m <sup>3</sup> m <sup>-3</sup> )	0,199 a 0,242

Tabela 3.6. Parâmetros de troca de massa determinados experimentalmente para as amostras de maçã.

Na comparação dos valores obtidos para a fração volumétrica impregnada, o valor de  $X_L$  estimado esteve acima do valor determinado  $X_{La}$  (aproximadamente 20%). No entanto,  $X_L$  pertence ao intervalo encontrado para  $X_{Le}$ , obtendo-se a igualdade entre eles ( $X_L = X_{Le} = 0,240$ ) para  $\gamma_1 = 0,0440$  e, consequentemente,  $M_d = 0,052$  kg kg<sup>-1</sup>. Assim, seria razoável assumir que, ao final do processo de impregnação a vácuo, a deformação relativa foi 4,17% do volume inicial da amostra, a solução nativa drenada foi de 5,2% da massa inicial da amostra e a fração impregnada pelo líquido externo foi de 24,0% do volume inicial da amostra.

do modelo homogêneo/VOF realizou-se Através а simulação numérica da etapa de recuperação de pressão (etapa de penetração da solução), sendo comparada aos dados experimentais obtidos para os cilindros de maçã impregnados com a solução de sacarose. Para tal, utilizaram-se os dados apresentados na Tabela 3.7. Os valores de  $\mu_G$  e  $\mu_L$  foram obtidos de Lide (2004),  $\varepsilon$  e  $\rho_L$  são valores obtidos experimentalmente e  $P_{G_0}$  e  $P_L$  são as pressões impostas ao sistema durante o processo de impregnação a vácuo. O valor de  $\theta$  foi arbitrado considerando-se o fato da solução impregnante ser molhante e o valor de  $\sigma_{IG}$  correspondeu a aproximadamente o valor para a água a 25 °C (LIDE, 2004), embora seja conhecido que a adição de glicídeos aumenta consideravelmente o valor da tensão superficial da água (FERREIRA, 2009). A malha numérica utilizada foi de 102 divisões espaciais em cada coordenada.
Parâmetro	Valor	Unidade
Malha numérica	102 x 102 x 102	
$\sigma_{LG}$	7,2 10 <sup>-2</sup>	N m⁻¹
heta	1,05	rad
$P_L$	1,01325 10 <sup>5</sup>	Pa
$P_{Go}$	3,3 10 <sup>3</sup>	Pa
$\mu_G$	1,8 10 <sup>-5</sup>	Pa s
$\mu_L$	1,7 10 <sup>-3</sup>	Pa s
$ ho_L$	1,077 10 <sup>3</sup>	kg m⁻³
З	2,06 10 <sup>-1</sup>	

Tabela 3.7. Parâmetros utilizado na simulação da IV dos cilindros de maçã.

Os parâmetros  $P_c$  e *K* devem ser estimados pelas Equações 2.4 e (relação de Kozeny-Carman, a qual foi mostrada por Feng et al. (2004) como muito bem ajustada para o tecido da maçã), para os quais deveria-se conhecer o valor de  $R_c$  (a distribuição ou valor médio) das amostras de maçã. Karathanos, Kanellopoulos e Belessiotis (1996) apresentam valores para o raio capilar de amostras secas de maçã da ordem de 10<sup>-6</sup> m, estimado através de técnica de porosimetria de mercúrio. De acordo com Bazhal et al. (2003ab), para a variedade *Cortland* secas a 45 °C, determinado através de porosímetro de mercúrio, a distribuição do raio capilar pertence ao intervalo 0,008-36 10<sup>-6</sup> m, onde o raio capilar médio é 3.10<sup>-6</sup> m. Assim, diferentes valores de  $R_c$  foram utilizados na busca de representar o meio em questão.

$$K = \frac{\left(2R_c\right)^2}{180} \frac{\varepsilon^3}{\left(1-\varepsilon\right)^2}$$
(3.1)

As simulações pelo modelo homogêneo/VOF e os dados experimentais da etapa 2 (penetração da solução) do processo de impregnação a vácuo dos cilindros de maçã são apresentados na Figura 3.15, onde apresentam-se os resultados das simulações que mais se aproximaram aos dados experimentais. Na Tabela 3.8 são apresentados os parâmetros estatísticos MSE e fator Bias correspondentes às simulações que obtiveram melhores correspondências aos dados experimentais. Verifica-se

que os valores atribuídos ao parâmetro  $R_c$  que permitiram os melhores ajustes foram da ordem de grandeza do micrômetro (entre 1,00 e 1,50 µm), valores dentro da faixa reportada pela literatura como raio característico dos poros do tecido de maçã.



Figura 3.15. Dados experimentais e valores simulados da etapa de recuperação da pressão atmosférica na impregnação a vácuo de cilindros de maçã.

Tak	oela 3.8. Pa	râmetros estatí	stico	s comparando	а	simulaç	ão e
os	resultados	experimentais	da	impregnação	а	vácuo	dos
cilir	ndros de ma	çã.					

Raio capilar (m)	MSE	Fator Bias
1,00 10 <sup>-6</sup>	0,00031	1,07496
1,17 10 <sup>-6</sup>	0,0008	1,00628
1,33 10 <sup>-6</sup>	0,00004	0,96642
1,50 10 <sup>-6</sup>	0,00009	0,93336

O tecido vegetal é, em geral, um meio heterogêneo, com espaços intercelulares distribuídos em torno de valores da ordem do micrômetro (KARATHANOS, KANELLOPOULOS e BELESSIOTIS, 1996; BAZHAL et al., 2003ab; MENDOZA, 2007) e, portanto, não pode ser descrito por um único valor associado ao raio capilar. No entanto, hidrodinamicamente, a atribuição de valores para  $R_c$  representa uma quantificação dos efeitos do potencial matricial (associado à pressão capilar) e da resistência ao escoamento (associada inversamente à permeabilidade) do meio poroso.

Observando-se a Figura 3.15, é possível notar que o modelo homogêneo/VOF superestima a fração impregnada nos instantes iniciais. Esta diferença é atribuída à condição de contorno imposta ao sistema durante a simulação, a qual, desde o primeiro instante, condiciona a pressão no contorno do sistema constante e igual ao valor máximo de pressão. Entretanto, observando-se a Figura 3.14, pode-se notar que decorre um intervalo de tempo (cerca de 90 s) entre o início da pressurização do sistema e a estabilização da pressão no valor máximo. Como consequência desta maior velocidade de impregnação nos instantes iniciais, o gradiente de pressão interno ao meio poroso (força motriz à impregnação) evolui mais rapidamente na simulação, desaceleração resultando em uma maior. subestimando o valor impregnado a partir da metade desta etapa. Além disto, deve-se ter em mente que as possíveis deformações sofridas pela amostra não são consideradas neste modelo.

## 4. CONCLUSÕES

O dispositivo e a metodologia experimental propostos nessa tese são ferramentas úteis para o estudo da cinética do processo de impregnação a vácuo de meios porosos. Esse conjunto permite determinar a influência de cada parâmetro sobre o processo, quais sejam: as deformações relativas da amostra em cada etapa, a massa drenada dos poros durante a aplicação de vácuo, o comprimento característico da amostra, a viscosidade do fluido impregnante e o tempo estabelecido para cada uma das etapas.

O dispositivo experimental fornece dados em tempo real referentes à troca de massa entre a amostra e a solução impregnante e referentes às deformações sofridas pelas amostras submetidas a esse processo, sendo esses dados importantes na otimização do tempo de processo. Além disso, o aparato experimental é de fácil adaptação e pode ser utilizados em diferentes escalas de avaliação.

Fica evidente, através desse trabalho, que tanto a viscosidade dinâmica do fluido quanto as dimensões características das amostras são parâmetros preponderantes para a etapa dinâmica do processo de impregnação a vácuo de meios porosos, devendo ser minuciosamente avaliados para o projeto do processo.

O modelo físico-matemático e o código de programação desenvolvidos são capazes de descrever a etapa dinâmica do processo de impregnação a vácuo com excelente exatidão, sendo possível descrever essa etapa em até três dimensões espaciais e para diferentes geometrias (clássicas e nãoclássicas).

A solução computacional desse modelo apresentou grande estabilidade numérica e o código de programação teve robustez suficiente para a solução de diferentes geometrias, nas mais variadas configurações paramétricas. O programa computacional foi eficiente na definição da interface, ficando essa última bem delimitada com relação à sua posição e ao seu deslocamento, diferenciando a região ocupada pelo líquido e aquela ocupada pelo gás. Para a obtenção de valores mais acurados com relação à impregnação a vácuo de alimentos, deve-se refinar a determinação de parâmetros tais como a permeabilidade, a deformação das amostras e a influência das forças capilares.

Com base no apresentado nesse trabalho, é possível afirmar que as ferramentas e subsídios nele desenvolvidos são úteis e aplicáveis à compreensão e a melhoria de processos nos quais estejam envolvidos escoamentos em um meio poroso, promovidos pelo gradiente macroscópico de pressão, como é o caso da impregnação a vácuo de alimentos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRÉS, A. M. Impregnación a Vacio en Alimentos Porosos. Aplicación al Salado de Quesos. 1995. 195 p. Tese de doutorado – Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, 1995.

BARAT, J. M.; FITO, P.; CHIRALT, A. Modeling of simultaneous mass transfer and structural changes in fruit tissues. **Journal of Food Engineering**, v. 49, p. 77-85, 2001.

BARAT, J. M. et al. Cod salting manufacturing analysis. **Food Research International**, v. 36, p. 447-453, 2003.

BARAT, J. M. et al. Post-salting studies in Spanish cured ham manufacturing. Time reduction by using brine thawing-salting. **Meat Science**, v. 69, p. 201-208, 2005.

BARBOSA-CANOVAS, G. B.; VEGA-MERCADO, H. **Deshidratación de Alimentos**. 1<sup>a</sup> ed. Zaragoza: Editorial ACRIBIA S. A. 2000. 297p.

BAZHAL, M.I. et al. Influence of pulsed electroplasmolysis on the porous structure of apple tissue. **Biosystems Engineering**, 86(1), p. 51, 2003a.

BAZHAL, M. I. et al. Textural changes in apple tissue during pulsed electric field treatment. **Journal of Food Science**, v. 68(1), p. 249, 2003b.

BENKENIDA, A. Développement et validation d'une méthode de simulation d'écoulements diphasiques sans reconstruction d'interface. Application à la dynamique des bulles de Taylor. 1999. Tese (Doutor em Mecânica dos Fluidos), Institut National Polytechnique de Toulouse, France, 1999.

BETORET, N. et al. Development of probiotic-enriched dried fruits by vacuum impregnation. **Journal of Food Engineering**, v. 56, p. 273-277, 2003.

BONOMETTI, T. Développement d'une méthode de simulation d'écoulements à bulles et à gouttes. 2005. Tese (Doutor em Mecânica dos Fluidos), Institut National Polytechnique de Toulouse, France, 2005

BONOMETTI, T.; MAGNAUDET, J. An interface-capturing method for incompressible two-phase flows. Validation and

application to bubble dynamics. International. Journal of Multiphase Flow, v. 33, p. 109, 2007.

BORIS, J. P.; BOOK, D. L. Flux-corrected transport: I. SHASTA, a fluid transport algorithm that works. **Journal of Computational Physics**, v. 18, p. 248, 1973.

BOSANQUET, C. H. **Phil. Mag. Ser.**, v. 6(45), p. 525, 1923.

CALMET, I. Analyse par simulation des grandes échelles des mouvements turbulents et du transfert de masse sous une interface plane. 1995. Tese (Doutor em Mecânica dos Fluidos), Institut National Polytechnique de Toulouse, France, 1995.

CALMET, I.; MAGNAUDET, J. Large eddy simulation of high-Schmidt-number mass transfer in a turbulent channel flow. **Physics of Fluids**, v. 9, p. 455, 1997.

CALMET, I.; MAGNAUDET, J. Statistical structure of high-Reynolds-number turbulence close to the free surface of an openchannel flow. **Journal of Fluid Mechanics**, v. 474, p. 355, 2003.

CAMASSEL, B. et al. Evaporation in a capillary tube of square cross-section: application to ion transport. **Chemical Engineering Science**, v. 60, p. 815, 2005.

CHÁFER, M. et al. Long term osmotic dehydration of orange peel at atmospheric pressure and by applying a vacuum pulse. **Food Science and Technology International**, v. 7, p. 511-520, 2001.

CHÁFER, M. et al. Effect of blanching and vacuum pulse application on osmotic dehydration of pear. **Food Science and Technology International,** v. 9, p. 321-328, 2002.

CHÁFER, M.; PÉREZ, S.; CHIRALT, A. Kinetics of Solute Gain and Water Loss During Osmotic Dehydration of Orange Slices. **Food Science and Technology International**, v. 9, p. 389, 2003.

CHIRALT, A. et al. Changes in mechanical properties throughout osmotic processes. Cryoprotectant effect. **Journal of Food Engineering**, v. 49, p. 129-135, 2001a.

CHIRALT, A. et al. Use of vacuum impregnation in food salting process. **Journal of Food Engineering**, v. 49, p. 141-151, 2001b.

CLIMENT, E. Dispersion de bulles et modification du mouvement de la phase porteuse dans des écoulements

**tourbillonnaires**. 1996. Tese (Doutor em Mecânica dos Fluidos), Institut National Polytechnique de Toulouse, France, 1996.

CLIMENT, E.; MAGNAUDET J. Large scale simulation of bubble-induced convection. **Physical Review Letters**, v. 82, p. 4827, 1999

CRANGA J. **Simulation numérique directe d'écoulements di- et tri-phasiques engendrés par l'injection de bulles dans un bain de métal liquide.** 2002. Tese (Doutor em Mecânica dos Fluidos), Institut National Polytechnique de Toulouse, France, 2002.

DE GENNES, P.-G.; BROCHARD-WYART, F.; QUERE, D. Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves. Springer-Verlag New York, Inc., 2003.

DEUMIER, F. et al. Pulsed vacuum brining of poultry meat: experimental study on the impact of vacuum cycles on mass transfer. **Journal of Food Engineering**, v. 58, p. 75-83, 2003a.

DEUMIER, F. et al. Pulsed vacuum brining of poultry meat: interpretation of mass transfer mechanisms. **Journal of Food Engineering**, v. 58, n. 1, p. 85-93, 2003b.

DEUMIER, F. Pulsed-vacuum immersion of chicken meat and skin in acid solutions. Effects on mass transfers, colour and microbial quality. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 39, p. 277-286, 2004.

FENG, H. et al. Intrinsic and relative permeability for flow of humid air in unsaturated apple tissues. **Journal of Food Engineering**, v. 62, 185, 2004.

FERREIRA, J. P. M. Tensão superficial – sua natureza e efeitos. **Boletim da Sociedade Portuguesa de Química**, 93, p. 43, 2009.

FITO, P. Modelling of vacuum osmotic dehydration of food. **Journal of Food Engineering**, v. 22, n. 1-4, p. 313-328, 1994.

FITO, P. et al. Coupling of hydrodynamic mechanism and deformation-relaxation phenomena during vacuum treatments in solid porous food-liquid systems. **Journal of Food Engineering**, v. 27, n. 3, p. 229-240, 1996.

FITO, P. et al. Vacuum impregnation for development of new dehydrated products. **Journal of Food Engineering**, v. 49, p. 297–302, 2001a.

FITO, P. et al. Vacuum impregnation and osmotic dehydration in matrix engineering: Application in functional fresh

food development. **Journal of Food Engineering**, v. 49, p. 175-183, 2001b.

FITO, P.; PASTOR, R. Non-diffusional mechanisms occurring during vacuum osmotic dehydration. **Journal of Food Engineering**, v. 21, n. 4, p. 513-519, 1994.

GONZALEZ, C. et al. Effectiveness of vacuum impregnation brining of Manchego-type curd. International Dairy Journal, v. 9, p. 143-148, 1999.

GRAS, D. M. L. et al. The response of some vegetables to vacuum impregnation. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v.3, p. 263-269, 2002.

GUAMIS, B. et al. Ripening control of Manchego type cheese salted by brine vacuum impregnation. International Dairy Journal. v. 7, p. 185-192, 1997.

HAWKING, S. W. **Uma Breve História do Tempo: Do Big Bang aos Buracos Negros**. 30<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro – RJ: Rocco Ltda. 262 p. 1988.

HOFMEISTER, L. C. **Estudo da Impregnação a Vácuo em Alimentos Porosos**. 2003. 75 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

HOFMEISTER, L. C.; SOUZA, J. A. R.; LAURINDO, J. B. Use of dyed solutions to visualize different aspects of vacuum impregnation of Minas cheese. **LWT-Food and Science Technology**, v. 38, n. 4, p. 379-386, 2005.

HYVÁLUOMA, J. et al. Simulation of liquid penetration in paper. **Physical Review E**, v. 73, 036705, 2006.

KARATHANOS, V. T.; KANELLOPOULOS, N. K.; BELESSIOTIS, V. G. Development of porous structure during air drying of agricultural plant products. **Journal of Food Engineering**, v. 29, p. 167, 1996.

LAURINDO, J. B.; PRAT, M. Numerical and experimental network study of evaporation in capillary porous media. Phase distributions. **Chemical Engineering Science**, v. 51, 5171-5185, 1996.

LAURINDO, J. B.; PRAT, M. Numerical and experimental network study of evaporation in capillary porous media. Drying rate. **Chemical Engineering Science**, v. 53, p. 2257-2269, 1998

LAURINDO, J. B. et al. Experimental determination of the dynamics of vacuum impregnation of apples. **Journal of Food Science**, v. 72, p. E470-E475, 2007.

LEGENDRE D. **Quelques aspects des forces hydrodynamiques et des transferts de chaleur sur une bulle sphérique**. 1996. Tese (Doutor em Mecânica dos Fluidos), Institut National Polytechnique de Toulouse, France, 1996.

LEGENDRE, D.; BOREE, J.; MAGNAUDET, J. Thermal and dynamical evolution of a spherical bubble moving steadily in a superheated or subcool liquid. **Physics of Fluids**, v. 10, p. 1256, 1998.

LEGENDRE, D.; MAGNAUDET, J. The lift force on a spherical bubble in a viscous linear shear flow. **The Journal of Fluid Mechanics**, v. 368, p. 81, 1998.

LEGENDRE, D., MAGNAUDET, J., MOUGIN G. Hydrodynamic interactions between two spherical bubbles rising side by side in a viscous liquid. **The Journal of Fluid Mechanics**, v. 497, p. 133, 2003.

LENORMAND, R.; TOUBOUL, E.; ZARCONE, C. Numerical models and experiments on immiscible displacements in porous media. **Journal of. Fluid Mechanics**, v. 189, p. 165-187, 1988.

LEWIS, M. J. **Propriedades de los Alimentos y de os Sistemas de Procesado**. Ed.Acribia, Zaragoza - Espanha, 1993.

LEVINE, S. et al. A theory of the rate of rise of a liquid in a capillary. In: M. Kerker (editor). **Colloid and Interface Science**, v. III, p. 403-419. Academic, New York. 1976.

LIDE, D.R. (Editor). **Handbook of chemistry and physics**. 84<sup>a</sup> ed., CRC Press LLC. 2004.

LØVOLL, G. et al. Competition of gravity, capillary and viscous forces during drainage in a two-dimensional porous medium, a pore scale study. **Energy**, v. 30, p. 861-872, 2005.

LUCAS, R. Ueber das zeitgesetz des kapillaren aufstiegs von flüssigkeiten. **Kolloid Z.**, v. 23(1), p. 15, 1918.

MAGNAUDET J.; RIVERO M.; FABRE J. Accelerated flows past a rigid sphere or a spherical bubble. Part I: Steady straining flow. **The Journal of Fluid Mechanics**, v. 284, p. 97, 1995.

MARTÍNEZ-MONZÓ, J. et al. Mechanical properties and structural changes in apple (Var. Granny Smith) due to vacuum impregnation with cryoprotectants. **Journal of Food Science**, v. 63, 1998.

MARTÍNEZ-MONZÓ, J. et al. Changes in thermal properties of apple due to vacuum impregnation. **Journal of Food Engineering**, v. 43, p. 213, 2000.

MENDES, N. **Modelos para a Previsão de Transferência de Calor e de Umidade em Elementos Porosos de Edificações**. 1997. 225 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1997.

MENDOZA, F. et al. Three-dimensional pore space quantification of apple tissue using X-ray computed microtomography. **Planta**, v. 226, p 559, 2007.

MERLE A. Effets de la turbulence sur l'hydrodynamique d'une bulle sphérique. 2004. Tese (Doutor em Mecânica dos Fluidos), Institut National Polytechnique de Toulouse, France, 2004.

MERLE A., LEGENDRE D., MAGNAUDET J. Forces on a high-Reynolds-number spherical bubble in a turbulent flow. **The Journal of Fluid Mechanics**, v. 532, p. 53, 2005.

MERLIN, K. B. Estudo Comparativo da Impregnação a Vácuo de Maçã (Var. Fuji), Pêra (Var. d'Agua e d'Anjou) e Manga (Var. Tommy Atkins). 2007. 82 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

MOHAMMADI, R.; AMIRFAZLI, A. Contact Angle Measurement for Dispersed Microspheres Using Scanning Confocal Microscopy. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 25 (5), p. 567-574, 2005.

MÚJICA-PAZ, H. et al. Impregnation and osmotic dehydration of some fruits: effect of the vacuum pressure and syrup concentration. **Journal of Food Engineering**, v. 57, p. 305, 2003a.

MÚJICA-PAZ, H. et al. Impregnation properties of some fruits at vacuum pressure. **Journal of Food Engineering**, v. 56, n. 4, p. 307-314, 2003b.

NJOBUENWU, D. O.; OBOHO, E. S.; GUMUS, R. H.. Determination of Contact Angle from Contact Area of Liquid Droplet Spreading on Solid Substrate. Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies, v. 6 (10), p. 29-38, 2007.

PAES, S. S. **Estudo da Impregnação a Vácuo de Maçãs** (Var. Gala). 2005. 86 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

PAES, S. S.; STRINGARI, G. B.; LAURINDO, J. B. Effect of vacuum and relaxation periods and solutions concentration on the osmotic dehydration of apples. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 41, 2006.

PAES, S. S.; STRINGARI, G. B.; LAURINDO, J. B. Effect of vacuum impregnation temperature on the mechanical properties and osmotic dehydration parameters of apples. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 51, 2008.

PAPON, P.; LEBLOND, J. **Thermodynamique des Etats de la Matière**. Hermann éditeurs des sciences et des arts, Paris, França, 566 p. 1990.

PATANKAR, S. V. Numerical heat transfer and fluid flow. HPC, 1980.

PEZANTES, D. V. Estudo das Operações Combinadas da Desidratação Osmótica a Vácuo, Defumação Líquida e Secagem em Filés de Bonito (*Sarda sarda*). 2006. 211p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

REICHARDT, K. **Processos de Transferência no Sistema Solo-Planta-Atmosfera.** 4<sup>a</sup> ed. rev. Campinas, Fundação Cargill, 466p. 1985.

RIVERO, M. Étude par Simulation Numérique des Forces Exercées sur une Inclusion Sphérique par un Écoulement Accéléré. 1991. Tese (Doutor em Mecânica dos Fluidos), Institut National Polytechnique de Toulouse, France, 1991.

SALVATORI, D. et al. The response of some properties of fruits to vacuum impregnation. **Journal of Food Process Engineering**, v. 21, p. 59-73, 1998.

SAUREL, R. In: **Texture in Food. Volume 2: Solid Foods** (Edited by David Kilcast). CRC Press. Cambrigde, England. 539p. 2004.

SAHIMI, M. Flow and Transport in Porous Media and Fractured Rock: From Classical Methods to Modern Approaches. 2ed, Wiley-VCH Verlag GmbH. 483 p. 2007.

SCHMIDT, F. C. Estudo das Trocas de Massa Durante o Tratamento de Cortes de Peito de Frango com Soluções Salinas. 2006. 89 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

SCHMIDT, F. C.; CARCIOFI, B. M. C.; LAURINDO, J. B. Efeito da impregnação a vácuo na transferência de massa durante o processo de salga de cortes de peito de frango. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v 28(2), p. 366-372, 2008.

SORBIE, K. S., WU, Y. Z., MCDOUGALL, S. R. The extended Washburn equation and its application to the oil/water pore doublet problem. **The Journal of Colloid and Interface Science**, v. 174, p. 289, 1995. SUGARTECH<sup>®</sup> - Sugar Engineers' Library. Disponível em:

SUGARTECH<sup>®</sup> - Sugar Engineers' Library. Disponível em: <<u>http://www.sugartech.co.za/index.php</u>>, acessado em novembro de 2007.

SZEKELY, J., NEUMANN, A. W., CHUANG, Y. K. The rate of capillary penetration and the applicability of the washburn equation. **The Journal of Colloid and Interface Science**, v. 32, p. 273, 1971.

WASHBURN, E. W. The dynamics of capillary flow. **Physical Review**, v. 17, p. 273, 1921

WEBB, P. A.; ORR, C. Analytical Methods in Fine Particle Technology. Micromeritics Instrument Corporation, USA, 301 p., 1997.

WELTY, J. R.; WICKS, C. E.; WILSON, R. E. **Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer**, 3<sup>a</sup> ed., John Wiley & Sons, New York, 1984.

WOLF, F. G. **Modelagem da interação fluido-sólido para simulação de molhabilidade e capilaridade usando o modelo lattice-boltzmann**. 2006. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica), Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

ZALESAK, S. T. Fully multidimensional Flux-Corrected Transport algorithms for fluids. **Journal of Computational Physics**, v. 31, p. 335, 1979.

ZHAO, Y.; XIE, J. Practical applications of vacuum impregnation in fruit and vegetable processing. **Trends in Food and Science Technology**, v. 15, p. 434-451, 2004. ZOZULEVICH, B. V.; D'YACHENKO, E. N. Osmotic

ZOZULEVICH, B. V.; D'YACHENKO, E. N. Osmotic dehydration of fruit. **Konservn. Ovoshchesush. Prom.,** v. 7, p. 32, 1969.

## Livros Grátis

(<u>http://www.livrosgratis.com.br</u>)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração Baixar livros de Agronomia Baixar livros de Arquitetura Baixar livros de Artes Baixar livros de Astronomia Baixar livros de Biologia Geral Baixar livros de Ciência da Computação Baixar livros de Ciência da Informação Baixar livros de Ciência Política Baixar livros de Ciências da Saúde Baixar livros de Comunicação Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE Baixar livros de Defesa civil Baixar livros de Direito Baixar livros de Direitos humanos Baixar livros de Economia Baixar livros de Economia Doméstica Baixar livros de Educação Baixar livros de Educação - Trânsito Baixar livros de Educação Física Baixar livros de Engenharia Aeroespacial Baixar livros de Farmácia Baixar livros de Filosofia Baixar livros de Física Baixar livros de Geociências Baixar livros de Geografia Baixar livros de História Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura Baixar livros de Literatura de Cordel Baixar livros de Literatura Infantil Baixar livros de Matemática Baixar livros de Medicina Baixar livros de Medicina Veterinária Baixar livros de Meio Ambiente Baixar livros de Meteorologia Baixar Monografias e TCC Baixar livros Multidisciplinar Baixar livros de Música Baixar livros de Psicologia Baixar livros de Química Baixar livros de Saúde Coletiva Baixar livros de Servico Social Baixar livros de Sociologia Baixar livros de Teologia Baixar livros de Trabalho Baixar livros de Turismo