UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ZOOTECNIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS

MARCO ANTÔNIO VASILIEV DA SILVA JÚNIOR

**Estudo experimental e modelagem matemática da secagem convectiva de
fatias de gel de amido-alginato**

Pirassununga

2018

Marco Antônio Vasiliev da Silva Júnior

Estudo experimental e modelagem matemática da secagem convectiva de fatias de gel de amido-alginato

VERSÃO CORRIGIDA

Dissertação apresentada à Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciências dos Materiais do programa de pós-graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais.

Área de Concentração: Engenharia e Ciência de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Cesar Dacanal

Pirassununga

2018

Ficha catalográfica elaborada pelo
Serviço de Biblioteca e Informação, FZEA/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

V334e

Vasiliev, Marco Antônio da Silva Júnior
Estudo experimental e modelagem matemática da
secagem convectiva de fatias de gel de amido-
alginato / Marco Antônio da Silva Júnior Vasiliev ;
orientador Gustavo César Dacanal. -- Pirassununga,
2018.

99 f.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação
em Engenharia e Ciência de Materiais) -- Faculdade
de Zootecnia e Engenharia de Alimentos,
Universidade de São Paulo.

1. Secagem. 2. Amido. 3. Alginato. 4.
Encolhimento. 5. COMSOL Multiphysics. I. Dacanal,
Gustavo César , orient. II. Título.

Nome: Marco Antônio Vasiliev da Silva Júnior

Título: Estudo experimental e modelagem matemática da secagem convectiva de fatias de gel de amido-alginato

Data da Aprovação: 17 / 07 / 2018

Dissertação apresentada à Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciências dos Materiais do programa de pós-graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais.

Área de Concentração: Engenharia e Ciência de Materiais

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Gustavo César Dacanal

Instituição: Universidade de São Paulo - FZEA

Presidente da Banca Examinadora

Prof^a. Dr^a. Louise Emy Kurozawa

Instituição: Universidade Estadual de Campinas

Prof. Dr. Rogers Ribeiro

Instituição: Universidade de São Paulo - FZEA

Prof. Dr. José Antonio Rabi

Instituição: Universidade de São Paulo - FZEA

PROJETO DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Título: Estudo experimental e modelagem matemática da secagem convectiva de fatias de gel de amido-alginato

Apoio: O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Aos meus pais, irmãos, minha namorada Beatriz e a toda minha família que, com muita paciência, carinho e apoio, não mediram esforços para que eu vencesse mais uma etapa da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus que sempre será meu guia e me deu capacidade suficiente para que eu tornasse mais um sonho em realidade.

Agradeço aos meus pais, Marco e Nadir, por sempre caminharem lado a lado comigo, por sempre acreditarem em mim, por cultivarem valores na nossa família os quais me ajudaram a sobreviver a todos os erros que cometi enquanto crescia e por me apoiarem incondicionalmente mesmo quando não compreendiam completamente meus planos.

Às minhas irmãs e seus maridos por se preocuparem comigo mesmo de longe e por sempre fazer alguns mimos quando voltava para casa com a cabeça cheia de coisas para fazer.

Aos meus sobrinhos, Silvio, Leticia e Isabela, por simplesmente existirem.

À minha amada e paciente namorada Beatriz por sempre me aguentar nos momentos mais difíceis, me botar para cima quando achava que não iria conseguir, pelos momentos divertidos quando precisava espairar e pelos simples gestos de carinho e amor os quais foram imprescindíveis para terminar e ser bem-sucedido no meu objetivo.

Ao meu professor e orientador, Prof. Dr. Gustavo Dacanal, pelos ensinamentos, pela preocupação comigo como pessoa e algumas vezes pelos “puxões” de orelha os quais me ajudaram a crescer pessoalmente e profissionalmente.

À minha república, Nostravamos, por me acolher quando voltei para Pirassununga, pelas novas amizades feitas, pelas conversas, pelas noites de filmes, pelas festas e churrascos, enfim pelo apoio nessa etapa da minha vida.

À CAPES, pela ajuda financeira durante a realização desse trabalho.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.

Marthin Luther King

RESUMO

VASILIEV, M. A. S. **Estudo experimental e modelagem matemática da secagem convectiva de fatias de gel de amido-alginato**. 2018. 99 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2018.

Os biopolímeros comestíveis, tais como amido e alginato, podem ser utilizados na formulação de géis com elevada capacidade de retenção de água. A secagem convectiva pode ser utilizada para a remoção da umidade em géis. Os parâmetros da secagem (temperatura, velocidade do ar e umidade de equilíbrio) necessitam ser monitorados para a produção de um sólido seco e sem degradação de compostos ativos. A modelagem matemática da secagem pelo método numérico de elementos finitos em COMSOL Multiphysics tem sido utilizada para simular a secagem, usando um número reduzido de ensaios experimentais. Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de modelos analíticos e numéricos para prever a umidade e tamanho de fatias de géis de amido de milho e alginato de cálcio durante a secagem convectiva. O acoplamento entre a transferência de massa e encolhimento das fatias durante a secagem foi simulado e a difusividade mássica efetiva foi obtida pelo ajuste não linear aos dados experimentais. Três modelos foram utilizados como estudos de caso: A secagem de géis contendo 60% de água e 5.4% de amido gelatinizados (GC90), foram descritas pela solução analítica da segunda lei de Fick ($R^2 = 0.997-0.998$); A secagem de géis contendo 60% de água e 5.4% de amido nativo (RC90), foram mais bem explicadas pelo modelo analítico com inclusão do termo de encolhimento ($R^2 = 0.992$); O modelo numérico desenvolvido em COMSOL Multiphysics descreveu adequadamente a secagem de géis formulados com 86% de água e 34% amido gelatinizado e não-gelatinizado (GC50 e RC90), dando um R^2 de 0.983-0.992. O encolhimento foi estimado a partir do fluxo molar de água, enquanto a deformação da geometria foi simulada pelo método arbitrário Lagrangian-Eulerian (ALE). A inclusão do termo de encolhimento modificou o perfil de taxa de secagem e o período de pseudo-taxa constante foi observado. O modelo desenvolvido neste trabalho pode ser aplicado em estudos de secagem de géis, alimentos e outros materiais que apresentam elevada razão de encolhimento.

Palavras-chave: Secagem, Amido, Alginato, Encolhimento, COMSOL Multiphysics.

ABSTRACT

VASILIEV, M. A. S. **Experimental study and mathematical modeling of convective drying of starch-alginate gel slices**. 2018. 99 p. Dissertation (Master degree) - Faculty of Animal Science and Food Engineering, University of São Paulo, Pirassununga, 2018.

Biopolymers, such as starch and alginate, can be used in the formulation of gels with high water retention. The convective drying can be applied to gel moisture removing. Drying parameters (temperature, air velocity and equilibrium moisture) should be monitored in view of producing a dry solid without degradation of active compounds. The mathematical modeling by the finite element method in COMSOL Multiphysics has been used to simulate drying profiles, with reduced experimental runs. This work aimed at developing of analytical and numerical models to predict the moisture and size of slices of gels containing cornstarch and calcium alginate, during convective drying. The coupling between mass transfer and shrinkage of slices during drying was simulated and the effective mass diffusivity was obtained by non-linear adjustment to the experimental data. Three models have been used as case studies obtained the effective mass diffusivity. Drying of gels containing 60% water and 5.4% gelatinized cornstarch (GC90 samples) as well fitted by the analytical solution of Fick's second law ($R^2 = 0.997-0.998$). Drying of gels containing 60% water and 5.4% native starch (RC90 samples) as explained by Fick's analytical model while inclusion of the shrinkage term ($R^2 = 0.992$). The numerical model developed in COMSOL Multiphysics adequately described the drying of gels formulated with 86% water and 34% of starch, gelatinized or non-gelatinized, (GC50 and RC90 samples), giving a R^2 of 0.983-0.992. The shrinkage was estimated by the molar flux of water, while the geometry shrinkage was simulated by the Arbitrary Lagrangian-Eulerian (ALE) method. The inclusion of the shrinkage modified the drying rate profiles and a pseudo-constant rate period was observed. The model developed in this work can be applied to drying studies of gels, food and other materials that have a high shrinkage ratio.

Keywords: Drying, Starch, Alginate, Shrinkage, COMSOL Multiphysics.

Lista de Figuras

Figura 1. Estrutura da amilose.....	22
Figura 2. Estrutura da amilopectina.....	22
Figura 3. Ilustração da gelatinização do amido.	24
Figura 4. Fragmento da estrutura química do alginato de sódio.....	25
Figura 5. Polímeros de unidade de ácido gulurônico em solução.	25
Figura 6. Ligação entre as cadeias poliméricas através dos íons cálcio situados entre os grupos com carga negativa.	26
Figura 7. Formação da rede de gel com cadeias poliméricas unidas através dos íons cálcio.	26
Figura 8. Isoterma de sorção de umidade típica em um alimento.	28
Figura 9. Exemplo de uma Isoterma de Sorção (Café a 22°C).....	29
Figura 10. Resultados usuais de uma secagem convectiva.	31
Figura 11. Esquema geral de secagem intermitente.	33
Figura 12. Etapas do procedimento mostradas por fotos. a) Suspensão de amido e alginato; b) moldes utilizados para dar forma ao corpo de prova; c) suspensão vertida nos moldes; d) solução submersa em cloreto de cálcio; e) corpo de prova sendo retirado do molde; f) corpo de prova final.	40
Figura 13. Descrição do sistema de ventilação de ar. a) ventilador; b) medidor de vazão; c) resistência elétrica.	41
Figura 14. Descrição do equipamento. a) câmara de secagem; b) placa perfurada; c) porta amostra; d) balança; e) computador.....	42
Figura 15. Exemplo de anemômetro de fio quente modelo Testo 425.	43
Figura 16. A área destacada mostra o sensor de temperatura e localização do mesmo na câmara de secagem.....	44
Figura 17. Imagem da balança (a) e a posição da mesma no equipamento (b).....	45
Figura 18. Layout do equipamento de secagem completo.	46
Figura 19. Equipamento do DSC utilizado para obtenção dos termogramas.	48
Figura 20. Microscópio eletrônico de varredura utilizado para as micrografias.	49
Figura 21. Fluxograma da simulação em COMSOL Multiphysics.....	57
Figura 22. Ilustração da geometria bidimensional construída e discretização da malha computacional.	58

Figura 23. Exemplo de código fonte para aquisição de dados do controlador N1100 em MATLAB, utilizando-se o protocolo MODBUS RTU.	60
Figura 24. Exemplo de código fonte para aquisição de dados da balança digital UX4200 em MATLAB.	61
Figura 25. Microestrutura interna dos sólidos secos de amido de milho e alginato observados a partir de imagens de microscopia eletrônica de varredura a uma ampliação de x500.	64
Figura 26. Amostras de Concentração de 50% (RC50) antes e depois de seco a temperatura de 60°C.	68
Figura 27. Amostras de Concentração de 50% gelatinizado (GC50) antes e depois de seco a temperatura de 60°C.	69
Figura 28. Amostras de Concentração de 90% (RC90) antes e depois de seco a temperatura de 60°C.	70
Figura 29. Amostras de Concentração de 90% gelatinizado (GC90) antes e depois de seco a temperatura de 60°C.	71
Figura 30. Ajuste linear para o encolhimento volumétrico dos discos em relação ao adimensional de umidade em base seca.	72
Figura 31. Perfis de secagem experimentais e modelos de adaptação obtidos a partir dos estudos de caso 1.	74
Figura 32. Perfis de secagem experimentais e modelos de adaptação obtidos a partir dos estudos de caso 2.	76
Figura 33. Perfis de secagem experimentais e modelos de adaptação obtidos a partir dos estudos de caso 3.	77
Figura 34. Comparação dos perfis de secagem experimentais e modelos de adaptação obtidos a partir dos estudos de caso 1, 2 e 3.	78
Figura 35. Distribuição de velocidades do ar obtidos pelo estudo de caso 3 (modelo COMSOL) descrevendo o fluxo de ar sobre os discos de gel durante a secagem da amostra RC50T50.	79
Figura 36. Distribuição de velocidades do ar obtidos pelo estudo de caso 3 (modelo COMSOL) descrevendo o fluxo de ar sobre os discos de gel durante a secagem da amostra RC90T50.	79
Figura 37. Distribuição de velocidades do ar obtidos pelo estudo de caso 3 (modelo COMSOL) descrevendo o fluxo de ar sobre os discos de gel durante a secagem da amostra CG50T50.	80

Figura 38. Distribuição de velocidades do ar obtidos pelo estudo de caso 3 (modelo COMSOL) descrevendo o fluxo de ar sobre os discos de gel durante a secagem da amostra CG90T50.....	80
Figura 39. Perfis de concentração molar de água obtidos por estudo de caso 3 COMSOL para amostras RC50T50.....	81
Figura 40. Perfis de concentração molar de água obtidos por estudo de caso 3 COMSOL para amostras RC50T60.....	82
Figura 41. Perfis de concentração molar de água obtidos por estudo de caso 3 COMSOL para amostras RC50T70.....	83
Figura 42. Perfis de concentração molar de água obtidos por estudo de caso 3 COMSOL para amostras CG50T50.	84
Figura 43. Perfis de concentração molar de água obtidos por estudo de caso 3 COMSOL para amostras CG50T60.	85
Figura 44. Perfis de concentração molar de água obtidos por estudo de caso 3 COMSOL para amostras CG50T70.	86
Figura 45. Perfis de concentração molar de água obtidos por estudo de caso 3 COMSOL para amostras RC90T50.....	87
Figura 46. Perfis de concentração molar de água obtidos por estudo de caso 3 COMSOL para amostras RC90T60.....	88
Figura 47. Perfis de concentração molar de água obtidos por estudo de caso 3 COMSOL para amostras RC90T70.....	89
Figura 48. Perfis de concentração molar de água obtidos por estudo de caso 3 COMSOL para amostras CG90T50.	90
Figura 49. Perfis de concentração molar de água obtidos por estudo de caso 3 COMSOL para amostras CG90T60.	91
Figura 50. Perfis de concentração molar de água obtidos por estudo de caso 3 COMSOL para amostras CG90T70.	92
Figura 51. Efeitos do encolhimento na razão de umidade e nos perfis de taxa de secagem.....	94

Lista de Tabelas

Tabela 1. Equações de transferência de massa unidimensional para modelos de secagem quando a difusão é o mecanismo de transferência de massa para transporte da umidade.....	35
Tabela 2. Concentrações de suspensões de amido de milho e alginato e as frações de amido em partículas após a etapa de gelificação iônica e secagem.....	38
Tabela 3. Condições de contorno adotadas nos modelos matemáticos.	50
Tabela 4. Caracterização dos géis de amido-alginato e sólido seco.	62
Tabela 5. Resultados de calorimetria diferencial de varredura (DSC).	65
Tabela 6. Propriedades do ar e da água relacionadas com a temperatura de secagem.....	66
Tabela 7. Parâmetros fixos de secagem convectiva.....	66
Tabela 8. Temperatura do ar de secagem, umidade inicial e umidade de equilíbrio e umidade crítica.	67
Tabela 9. Coeficientes de ajuste para o modelo exponencial de encolhimento (V/V_0) em função do tempo de secagem em segundos.....	73
Tabela 10. Resultados de difusividade efetiva para os três casos de estudo e os parâmetros estatísticos.	73

Lista de Siglas / Símbolos

c	Concentração molar de água (mol/m ³)
D_{air}	Difusividade da água no domínio do ar (m ² /s)
D_{eff}	Difusividade efetiva da água no domínio do sólido (m ² /s)
GC50	Amostras secas contendo 50% de amido de milho gelatinizado
GC90	Amostras secas contendo 90% de amido de milho gelatinizado
H	Entalpia (J/g)
J_n	Fluxo molar normal total (mol/m ² .s)
k_i	Constantes numéricas de equações empíricas (-)
K_p	Coefficiente de Partição (-)
L	Espessura da fatia (m)
m	Massa (kg)
M_w	Massa molar da água (g.mol ⁻¹)
N	Número de mols (-)
N_w	Taxa de Secagem (kg H ₂ O/m ² .s)
P	Pressão (Pa)
RC50	Amostras secas contendo 50% de amido de milho nativo
RC90	Amostras secas contendo 90% de amido de milho nativo
R	Constante universal dos gases (J/mol.K)
R^2	Coefficiente de Determinação (-)
RH	Umidade relativa (-)
$RMSE$	Erro quadrático médio (-)
t	Tempo (s)
T	Temperatura do ar (°C ou K)
V	Volume (m ³)
V/V^0	Encolhimento (-)
$\vec{v}_n$	Velocidade normal de uma fronteira móvel (m/s)
XR	Adimensional de umidade em base seca (-)
X	Conteúdo de umidade em base seca (kg/kg d.b.)
ρ	Densidade (kg/m ³)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
1.1. Objetivo	20
1.1.1. <i>Objetivo específico</i>	20
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1. Amido de Milho	21
2.2. Alginato de sódio	24
2.3. Secagem	26
2.3.1. <i>Isotermas de sorção</i>	27
2.3.2. <i>Mecanismo de transporte de umidade</i>	29
2.3.3. <i>Cinética de Secagem</i>	30
2.3.4. <i>Secagem intermitente</i>	32
2.4. Modelagem e simulação de processos de secagem	33
2.5. Fenômeno de encolhimento durante a secagem	35
2.6. Métodos numéricos	36
3. MATERIAL E MÉTODOS	37
3.1. Materiais	37
3.1.1. <i>Amido de milho</i>	37
3.1.2. <i>Alginato de sódio</i>	37
3.1.3. <i>Etanol Absoluto</i>	37
3.1.4. <i>Cloreto de cálcio</i>	37
3.2. Preparação de suspensões de amido de milho-alginato de sódio e gelificação iônica	38
3.3. Descrição do equipamento túnel de secagem	40
3.4. Sistema de aquisição de dados	43
3.4.1. <i>Anemômetro de Fio Quente</i>	43
3.4.2. <i>Temperatura</i>	43
3.4.3. <i>Medidores de vazão por diferença de pressão</i>	44
3.4.4. <i>Massa da amostra</i>	44
3.4.5. <i>Uso do software Matlab para aquisição de dados</i>	45
3.5. Experimentos de secagem convectiva	45
3.6. Medição experimental do encolhimento	47
3.7. Calorimetria Diferencial de varredura (DSC)	47
3.8. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	48

3.9.	Modelagem matemática da cinética de secagem	49
3.9.1.	<i>Caso de Estudo 1: Solução Analítica da Segunda Lei de Fick</i>	51
3.9.2.	<i>Caso de Estudo 2: Solução Analítica da Segunda Lei de Fick com encolhimento exponencial</i>	51
3.9.3.	<i>Caso de Estudo 3: Solução numérica (COMSOL) da segunda lei de Fick com encolhimento</i>	52
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
4.1.	Construção inicial do equipamento e programas de aquisição de dados	59
4.2.	Domínio sólido: Caracterização dos discos de gel amido-alginato e do sólido seco	61
4.3.	Parâmetros operacionais relacionados à temperatura de secagem	65
4.4.	Parâmetros operacionais fixos	66
4.5.	Concentração molar de água e coeficiente de partição	66
4.6.	Descrição do volume de encolhimento com teor de umidade	68
4.7.	Modelagem Matemática da Secagem Convectiva	73
4.8.	Perfis bidimensionais obtidos da modelagem do estudo de caso 3	78
4.9.	Efeito do encolhimento na taxa de secagem	93
5.	CONCLUSÃO	95
	REFERÊNCIAS	96

1. INTRODUÇÃO

Os polímeros naturais comestíveis, tais como amido, alginato, quitosana e gelatina, podem ser utilizados na formulação de géis com elevada capacidade de retenção de água. Os géis são estruturados por mecanismos de ligação molecular (ex: retrogradação e gelificação iônica) e podem reter compostos ativos em sua matriz polimérica. A produção de microcápsulas de géis, contendo probióticos, bioativos, antioxidantes e componentes que necessitam ser preservados durante a estocagem, é uma tecnologia crescente nas áreas de biotecnológica, agrícola, alimentícia e farmacêutica. As microcápsulas de géis são normalmente obtidas a partir de suspensões aquosas contendo polímeros naturais (ex. alginato, proteínas, gelatina e polissacarídeos) e um material suporte, utilizado como preenchimento das cápsulas (e.g. amido, lactose, maltodextrina, proteínas e fibras) (BALANČ et al., 2016; FLORES-ANDRADE, PASCUAL-PINEDA, JIM, 2015; ROJAS-MORENO et al., 2018; US-MEDINA et al., 2018; YU et al., 2017).

A secagem de géis ou suspensões de polímeros naturais pode ser realizada pelas tecnologias de spray drying, liofilização, leiteo fluidizado e secagem convectiva. Os parâmetros de operação, como pressão de vapor, temperatura, velocidade do ar e umidade de equilíbrio, necessitam ser monitorados para a produção de um sólido seco e sem degradação de compostos ativos. Os sólidos secos também apresentam fácil manuseio, menores volumes de armazenamento e o custo de transporte é reduzido (MUJUMDAR, 2006).

A secagem convectiva consiste na remoção de umidade pela transferência simultânea de calor e massa entre o sólido úmido e o ar de secagem. A energia na forma de calor é conduzida ao sólido úmido pela corrente de ar quente. A vaporização do líquido ocorre à temperatura de bulbo úmido na superfície do sólido úmido, e a transferência de calor pode ser decorrente dos fenômenos de convecção, condução ou radiação. (CASTRO; MAYORGA; MORENO, 2018).

A modelagem matemática da secagem pelo método de elementos finitos em COMSOL Multiphysics tem sido utilizada para prever tais fenômenos, usando um número reduzido de ensaios experimentais. Todavia, as simulações numéricas necessitam de validação experimental, e os valores de difusividade mássica efetiva são normalmente obtidos a partir da regressão não-linear do modelo de secagem aos dados experimentais.

A literatura tem reportado diversas aplicações do método numérico de elementos finitos em estudos de secagem convectiva de produtos alimentícios. Por exemplo, um modelo numérico contendo as físicas de transferência de massa, calor e quantidade de movimento descreveu a secagem convectiva de ameixas, com acoplamento do termo de encolhimento volumétrico (SABAREZ, 2012).

A modelagem em elementos finitos permite prever a distribuição de temperatura, umidade e concentração de ingredientes no interior do sólido. A concentração de sucralose em fatias de raízes de Yacon, submetidas à desidratação osmótica e secagem convectiva é um exemplo (PERUSSELLO et al., 2014).

Materiais submetidos à diferentes condições de secagem podem apresentar alterações da microestrutura, e consequentemente, na capacidade de retenção de ativos. Por exemplo, a difusividade mássica efetiva foi obtida a partir ensaios de liberação de antioxidantes de filmes comestíveis de quitosana em água destilada (THAKHIEW; WAISAYAWAN; DEVAHASTIN, 2011).

O método de elementos finitos também permite acoplar diferentes físicas. A secagem convectiva com aplicação de micro-ondas intermitente foi simulada pelo *software* COMSOL Multiphysics. O modelo multifásico em meio poroso considerou a distribuição heterogênea de umidade e poros na matriz de alimentos. Como resultado, o modelo simulou a distribuição de temperatura e umidade e também os perfis de pressão de vapor na superfície do sólido úmido. A maior taxa de secagem foi observada para os períodos de aplicação do micro-ondas (KUMAR et al., 2016).

O efeito do tamanho e forma geométrica também pode alterar o perfil de cinética de secagem e a qualidade final dos alimentos. Por exemplo, o método de elementos finitos simulou a secagem de maçãs cortadas na forma de cubos, retângulos, círculos e semicírculos. As formas selecionadas produziram diferentes índices de compactação, calculados pela razão entre o volume e área superficial do sólido. Como resultado, as geometrias com menor compactação apresentaram secagem mais rápida e produziram um sólido seco com melhor aspecto sensorial (DEFRAEYE, 2017).

O acoplamento da transferência de calor e massa foi utilizado para simular a secagem convectiva de alimentos considerando a difusividade mássica efetiva dependente da temperatura e encolhimento. O fenômeno de resfriamento evaporativo foi observado no período inicial da secagem, e a difusividade efetiva mostrou ser dependente da temperatura. No estágio final da secagem, a difusividade efetiva foi

melhor descrita pelo modelo com agregação do termo de encolhimento, que também está relacionado com o conteúdo de umidade do sólido (KHAN et al., 2017; KUMAR; MILLAR; KARIM, 2015). A redução do volume é proporcional à remoção de umidade da amostra, e pode ser representada por uma relação linear entre o encolhimento e a umidade em base seca (MAYOR; SERENO, 2004; RAGHAVAN et al., 1995).

O acoplamento do método Arbitrary Lagrange–Eulerian (ALE) tem sido utilizado para descrever a deformação da geometria, resultando em melhor descrição dos perfis de secagem (AJANI et al., 2017). O encolhimento do sólido pode alterar o fluxo mássico na superfície do sólido, aumentando taxa de secagem. Nestes casos, o período de pseudo taxa constante pode ser observada, quando a taxa de secagem é menor que da água pura e é observado o encolhimento do material (CRAPISTE; ROTSTEIN, 1997).

1.1. Objetivo

Neste contexto, este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de modelos com soluções analíticas e numéricas para prever a umidade e tamanho de fatias de géis de amido de milho e alginato de cálcio durante a secagem convectiva.

1.1.1. Objetivo específico

Avaliar a utilização de três modelos para obter a difusividade efetiva sob diferentes condições de formulação de corpo de prova; diferentes temperaturas de secagem; diferentes condições de encolhimento.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Amido de Milho

O amido é encontrado como carboidrato de reserva em muitas culturas como tubérculos, grãos cereais, raízes, leguminosas e em frutas não maduras e verdes. Sua forma e funcionalidade são amplamente variadas entre as espécies cultivadas e pode até mesmo mudar a forma se uma mesma espécie é cultivada em condições diferentes. Essas altas variações nos tipos de amidos fornecem propriedade e funcionalidades diferentes o que é altamente desejável hoje em dia, mas com isso podem causar problemas no processamento devido às diferenças estruturais e funcionais das espécies de amido (COPELAND et al., 2009).

Anualmente são extraídas grandes quantidades de amido das mais variadas culturas para o uso principalmente na indústria de alimentos como agente gelificante, estabilizante, encapsulante e para melhorar a textura de alimentos. Podem ser utilizados na indústria farmacêutica e indústria de produtos não comestíveis como podemos citar de exemplo na produção de papel, material de embalagem, fertilizantes entre outros (COPELAND et al., 2009).

O amido é estruturalmente um polissacarídeo composto de cadeias de amilose e amilopectina. A amilose, a qual apresenta cadeia linear longa, é composta por unidade de glicose unidas com a maioria das ligações α -(1 $\rightarrow$ 4), e a amilopectina, o qual é um polímero maior que a amilose, é formada por unidade de glicose ligadas em α -(1 $\rightarrow$ 4) dispostas em uma estrutura altamente ramificada, com ligações α -(1 $\rightarrow$ 6) (FELTRE, 2015; DENARDIN; SILVA, 2009).

A amilose e a amilopectina constituem 98-99% do peso seco dos grânulos de amido nativo e o restante constituído de pequenas quantidades de minerais, lipídios e fósforo (COPELAND et al., 2009). As Figura 1 e 2 ilustram as estruturas da amilose e amilopectina, respectivamente.

Figura 1. Estrutura da amilose.

Fonte: (DENARDIN; SILVA, 2009).

Figura 2. Estrutura da amilopectina.

Fonte: (DENARDIN; SILVA, 2009).

O amido que é utilizado na alimentação e nas demais indústrias que o utilizam como matéria prima passa por algum tipo de transformação que normalmente é o

tratamento térmico na presença de umidade e seguido do resfriamento. Então compreender as propriedades físico-químicas do amido é importante (COPELAND et al., 2009; FELTRE, 2015).

O processo de gelatinização ocorre quando o amido é aquecido na presença de umidade. Os grânulos de amido absorvem água e incham e à medida que os grânulos continuam se expandindo até que ocorre o rompimento do grânulo e dessa maneira a lixiviação de amilose e a organização estrutural é irreversivelmente interrompida. O inchamento, a hidratação, a solubilização e o posterior rompimento do grânulo é definido como a gelatinização. A temperatura de gelatinização do amido está entre 60 °C e 80 °C (COPELAND et al., 2009; DENARDIN; SILVA, 2009).

A Figura 3 ilustra o processo de gelatinização do amido: (a) Estrutura dos grânulos crus do amido construídos por amilose e amilopectina; (b) Inchamento dos grânulos de amido devido adição de água e consequente quebra da cristalinidade da amilose; (c) Inchamento dos grânulos devido à adição de calor e excesso de água associado à difusão da amilose no grânulos; (d) Colapso dos grânulos, lixiviamento da amilose e retenção dos grânulos contendo principalmente amilopectina em uma matriz de amilose, formando um gel.

No processo de retrogradação, o amido que foi gelatinizado ao passar do tempo perde energia e as ligações de hidrogênio vão ficando cada vez mais fortes. Dessa maneira começam se reassociar em um estado mais ordenado e cristalino. Com isso há o aumento da viscosidade devido à formação de um gel, mantido junto por interações moleculares envolvendo as moléculas de amilose e amilopectina. Essa rede formada é rígida e dessa maneira promove a saída da água do gel o que é chamado de sinérese (DENARDIN; SILVA, 2009; FELTRE, 2015).

Figura 3. Ilustração da gelatinização do amido.

Fonte: (LAI e KOKINI, 1991).

2.2. Alginato de sódio

O ácido algínico é da onde são obtidos os derivados dos alginatos e eles são definidos como um polímero natural linear e não ramificado compostos dos ácidos D-manurônico (M) e L-gulurônico (G). É extraído de algas marrons e a qualidade e quantidade que podem ser extraídos, dependem do tipo de alga e época de colheita (SUN et al., 2017).

Um dos alginatos mais utilizados no processamento em indústria é o alginato de sódio o qual é um sal obtido através do ácido algínico. Podem ser utilizados em vários setores da indústria como na indústria alimentícia, biotecnológica e farmacêutica devido as suas propriedades como a formação de géis, emulsificantes, filmes, retenção de água e encapsulamento (IWAKI, 2010). A Figura 4 ilustra a estrutura do alginato de sódio.

Figura 4. Fragmento da estrutura química do alginato de sódio.

Fonte: (IWAKI, 2010).

Quando solubilizado em água, o alginato forma uma solução viscosa e essa propriedade é essencial para que ele possa ser utilizado em diversos usos nas indústrias como agente espessantes, estabilizantes e gelificantes.

Na presença de cálcio ou outro íon bivalente ou trivalente, ocorre a gelificação iônica a qual é uma das principais propriedades da solução de alginato de sódio (HAUG e SMIDSRØD, 1965). Por exemplo, uma solução aquosa de alginato de sódio quando colocada em contato com uma solução de cloreto de cálcio, formam-se géis rígidos de alginato de cálcio. Dessa forma, o alginato pode ser utilizado como ingrediente para a estruturação de matrizes poliméricas.

Nas Figura 5, Figura 6 e Figura 7 podemos ver como ocorre o processo de interação e formação de gel do alginato de sódio mais íons de Cálcio.

Figura 5. Polímeros de unidade de ácido gulurônico em solução.

Fonte: (KAWAGUTI; SATO, 2008)

Figura 6. Ligação entre as cadeias poliméricas através dos íons cálcio situados entre os grupos com carga negativa.

Fonte: (KAWAGUTI; SATO, 2008)

Figura 7. Formação da rede de gel com cadeias poliméricas unidas através dos íons cálcio.

Fonte: (KAWAGUTI; SATO, 2008)

2.3. Secagem

A secagem é uma combinação do processo de transferência de calor e de massa. O pelo qual os materiais voláteis, como por exemplo, a água, são evaporados de um material a fim de produzir um produto sólido com teor de umidade menor. O material da evaporação deve deixar o material através da difusão e / ou convecção (GENSKOW et al., 2008).

Esse processo tem como função básica a remoção da quantidade de água que nos casos de produtos alimentícios irá diminuir o desenvolvimento microbiano e assim

prolongando a vida útil do produto. Além do aumento da estabilidade do produto, a redução da quantidade de água causa uma redução significativa no peso e volume do produto, o que acarreta em baixos custos de transporte, armazenamento e custos com embalagens. Durante o processo de secagem, as matérias-primas podem sofrer alterações físicas, químicas e biológicas e essas quais podem afetar ou alterar alguns atributos naturais dessa matéria-prima. Portanto, outro objetivo do estudo do processo de secagem é atingir uma qualidade ótima de produtos sem alterar propriedades desejadas das matérias iniciais. Por isso que, além de produtos alimentícios, o processo de secagem é utilizado em diversos outros setores como a indústria farmacêutica, de biotecnologia, de cerâmicas, de madeiras, de produtos têxteis, de polímeros entre outros setores (CRAPISTE; ROTSTEIN, 1997).

Compreender e projetar um processo de secagem envolve a medição de parâmetros de processo e cálculo dos balanços de massa e energia, da termodinâmica, das taxas de transferência de massa e calor e das considerações sobre a qualidade do produto como, por exemplo, o encolhimento (GENSKOW et al., 2008).

2.3.1. Isotermas de sorção

As isotermas de sorção são definidas como curvas as quais descrevem a atividade de água dos alimentos e a umidade de equilíbrio; portanto, o conhecimento dessa é útil para o processo de secagem. O comportamento de sorção da água depende da composição química dos alimentos (OLIVEIRA, 2016).

A isoterma de sorção pode ser obtida em duas direções. Na adsorção, um material seco é colocado em atmosferas de umidade relativa e mede-se o aumento da massa devido ao ganho de água. Na dessorção, o material úmido é colocado também em atmosfera de umidade relativa e mede-se a perda de massa devido à saída de água. A Figura 8 mostra uma isoterma de sorção de umidade típica em um alimento (OLIVEIRA, 2016).

Figura 8. Isoterma de sorção de umidade típica em um alimento.

Fonte: (BARBOSA-CÁNOVAS, SCHIMIDT e FONTANA, 2008).

A Figura 8 ilustra a isoterma de adsorção-dessorção mostrando os caminhos tomados por um alimento seco durante a sorção (A), um alimento preparado por adsorção em um nível intermediário (B) e um alimento preparado por dessorção (C). Nas regiões destacadas indicam a disponibilidade da água para reações. Na região (I), a água está fortemente ligada e não disponível para reações, na região (II), a água está ligada de maneira mais fraca e na região (III), a água está livre e disponível para reações (OLIVEIRA, 2016; BARBOSA-CÁNOVAS, SCHIMIDT e FONTANA (2008)).

Então, as isotermas de sorção são utilizadas para quantificar o quão forte a água está ligada a um sólido. A função principal de se obter uma isoterma de sorção para um sólido é medir a relação de equilíbrio entre a porcentagem de água na amostra e a pressão de vapor da mistura. Um exemplo de isoterma de sorção pode ser visto na Figura 9:

Figura 9. Exemplo de uma Isoterma de Sorção (Café a 22°C).

Fonte: (GENSKOW et al., 2008).

No exemplo mostrado, uma alimentação de material seco (café) com 50% de umidade relativa do ar ($a_w = 0,5$) aproxima-se de um teor de umidade de 10%. Da mesma maneira, uma amostra desse material que é mantido em um recipiente selado criará uma umidade no *headspace* de acordo com a isoterma, ou seja, uma amostra (café) de 7% de água criará um *headspace* de aproximadamente 20% de umidade relativa ($a_w = 0,2$) (GENSKOW et al., 2008).

2.3.2. Mecanismo de transporte de umidade

De acordo com Genskow (2008), para que ocorra o processo de secagem a umidade presente no material a ser seco precisa migrar até a superfície e existem vários mecanismos pelos quais isso pode ocorrer como estão listados abaixo:

i. Difusão de umidade através de sólidos:

Esse tipo de mecanismo é um processo molecular causado pela movimentação aleatória de cada molécula. As moléculas têm a tendência de difundir de uma região de maior umidade para a região de menor umidade a fim de reduzir o gradiente de umidade até igualar a concentração de umidade.

ii. Convecção da umidade em um líquido ou pasta.

Nesse mecanismo, se uma solução líquida ou uma pasta estiver sendo seca até ficar sólida, então o movimento de convecção de umidade dentro do material traz o material mais úmido para superfície.

iii. Evaporação da umidade dentro do sólido e o transporte do gás para fora do sólido por difusão ou convecção.

É possível ocorrer evaporação dentro do material se ele estiver fervente ou poroso e o vapor formado então deve sair por difusão ou convecção respectivamente

iv. Fluxo capilar em meio poroso.

Nesse mecanismo, ocorre a redução de pressão do líquido quando ele entra em poros de dimensão pequena e então devido a tensão superficial faz com que o líquido flua em meios porosos por capilaridade.

2.3.3. Cinética de Secagem

A informação cinética mais básica e importante sobre a secagem é uma curva de secagem e esta descreve a cinética de secagem e como ela muda durante o processo. A curva de secagem é afetada pela espessura e tamanho do material, pelas propriedades do material e as condições de secagem (GENSKOW et al., 2008).

Os dados experimentais do processo de secagem são usualmente representados como uma curva de secagem (teor de umidade x tempo) ou como taxa de secagem (N_w) e a Figura 10 abaixo mostra um comportamento típico de um processo de secagem (CRAPISTE; ROTSTEIN, 1997).

O gráfico do meio representa um gráfico da taxa de secagem que é definida como a derivada do gráfico de teor da umidade é expressa de acordo com a Eq. 1.

$$N_w = - \frac{m_s}{A_s} \frac{dX}{dt} \quad (1)$$

Figura 10. Resultados usuais de uma secagem convectiva.

Fonte: (CRAPISTE; ROTSTEIN, 1997).

As características mostradas nas curvas de secagem são chamadas de períodos de secagem e são divididos em diferentes tipos, salientando que nem todos os períodos ocorrem em diferentes processos de secagem. O primeiro período é chamado de período de taxa constante que é definido como um intervalo em que a superfície contém água suficiente e o produto permanece na temperatura de bulbo úmido. Dessa maneira todo calor transferido é usado para evaporação da água na superfície. Na grande maioria dos produtos alimentícios não é encontrado esse período inicial e isso pode ser explicado através do encolhimento dos alimentos em que o tempo necessário para chegar na temperatura de bulbo úmido é grande ou a superfície do produto não se encontra totalmente molhada ou a quantidade de água

que migra do produto para superfície é limitada então o produto encolhe. Então, devido a esses efeitos, podemos observar nos produtos um período de taxa pseudo-constante em que ocorre o decréscimo constante na curva de secagem que não está vinculado a evaporação da água (CRAPISTE; ROTSTEIN, 1997).

O segundo período, o qual é chamado de período de taxa de queda começa no ponto da umidade crítica (X_c) e nele o teor de umidade na superfície diminui e a temperatura da superfície aumenta acima da temperatura de bulbo úmido. Nessa etapa do processo, começam a se desenvolver perfis de temperatura e umidade no interior da matéria e observa-se um aumento da transferência de massa. Quando a temperatura do produto se aproxima da temperatura de bulbo seco é observado um segundo período de taxa de queda e o teor de umidade atinge a umidade de equilíbrio. O mecanismo que rege a taxa que a umidade é transferida internamente é a difusão (CRAPISTE; ROTSTEIN, 1997).

2.3.4. Secagem intermitente

Os processos de secagem convectiva convencional podem utilizar a temperatura constante do ar e o fluxo de ar para a remoção de umidade. Para materiais sensíveis ao calor, grande parte da resistência à secagem vem de dentro do material e desse modo, taxas de transferências de calor e massa elevadas resultam em um sobreaquecimento o qual geram problemas de qualidade do produto sem um aumento significativo na cinética de secagem. Durante o processo de secagem, frequentemente não é possível controlar a taxa de transferência de calor e massa obtida por convecção a fim de evitar esse superaquecimento e a má qualidade dos produtos por isso o estudo da secagem intermitente é importante (CHUA; MUJUMDAR; CHOU, 2003).

A secagem intermitente é entendida entre os engenheiros como aquela que envolve a pulsação de ar, ou seja, liga o ar e desliga o ar. A Figura 11 mostra um esquema geral de secagem intermitente o qual ilustra os diferentes tipos de intermitência em relação à temperatura, velocidade do ar, pressão e fluxo de calor (CHUA; MUJUMDAR; CHOU, 2003).

Figura 11. Esquema geral de secagem intermitente.

Fonte: (CHUA; MUJUMDAR; CHOU, 2003).

2.4. Modelagem e simulação de processos de secagem

A modelagem matemática é uma ferramenta auxiliar no entendimento dos processos de secagem. Muitas empresas oferecem pacotes de *software* para selecionar secadores e realizar cálculos de escala e simular secadores (GENSKOW et al., 2008).

O princípio básico da simulação e modelagem matemática é obter um conjunto de equações que possam satisfatoriamente descrever um processo de secagem e são de grande importância pois auxiliam a escolher condições ótimas de secagem, previsão de transferência de massa e calor durante o processo (DAVILA, 2016).

O modelo matemático a ser construído depende do nível de detalhamento desejado. Portanto, o processo de secagem pode ser abordado de acordo com sua simplicidade ou complexidade e podemos separar a secagem convectiva em três abordagens diferentes. A primeira abordagem considera-se apenas a transferência de calor e massa entre uma superfície e um fluido sem detalhar o perfil de temperatura e

massa em um fluido. A segunda abordagem existe o perfil detalhado da temperatura e massa em um fluido a partir de cálculos complexos. A terceira abordagem existe um perfil detalhado de massa e temperatura para o fluido e para sua vizinhança (DAVILA, 2016).

Com a crescente disponibilidade de *softwares*, a segunda e terceira abordagem são normalmente feitas a partir dos métodos numéricos e a primeira abordagem é resolvida a partir de soluções analíticas mais simplificadas (DAVILA, 2016).

De acordo com CRANK (1975), qualquer modelo matemático de secagem contém balanços de massa e de energia, equações constitutivas para taxa de transferência de massa e de calor e propriedades físicas. A Tabela 1 apresenta as equações diferenciais para transferência de massa que podem ser usadas para geometrias simples. Entretanto, além dessas equações diferenciais é necessário agregar relações algébricas que explicam o perfil de encolhimento de uma amostra.

Tabela 1. Equações de transferência de massa unidimensional para modelos de secagem quando a difusão é o mecanismo de transferência de massa para transporte da umidade.

Geometria	Segunda Lei de Fick	Solução analítica (CRANK, 1975)
Plana	$\frac{\partial C_w}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[D \frac{\partial C_w}{\partial z} \right]$	$XR = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \text{Exp} \left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4L^2} \right] \right)$
Cilíndrica	$\frac{\partial C_w}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r D \frac{\partial C_w}{\partial r} \right]$	$XR = \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{4}{a^2 \alpha_n^2} * \text{Exp}[-D \alpha_n^2 t] \right)$
Esférica	$\frac{\partial C_w}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 D \frac{\partial C_w}{\partial r} \right]$	$XR = \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{6}{n^2 \pi^2} \text{Exp} \left[-\frac{n^2 \pi^2 D t}{a^2} \right] \right)$

Fonte: (CRANK, 1975).

2.5. Fenômeno de encolhimento durante a secagem

Umas das alterações físicas mais importantes que os produtos alimentícios sofrem durante a secagem é a redução do seu volume externo. A perda de água e o aquecimento causam tensões na estrutura celular do alimento levando a mudança de forma e diminuição da dimensão (MAYOR; SERENO, 2004; DAVILA, 2016).

De acordo com Davila (2016), o encolhimento é umas das principais mudanças que ocorrem durante o processo de secagem. Durante a secagem, o tamanho, a forma e o tamanho das partículas de alimentos estão em constante mudança como resultado da remoção de água e colapso interno do material e essas alterações dimensionais são variáveis durante a secagem. Normalmente, um experimento empírico é usado para encontrar uma equação para o encolhimento.

Embora a secagem seja um processo que preserve os alimentos, também traz algumas características indesejáveis, tais como alteração de aroma, cor e perdas de sabor e o encolhimento. A maioria dos alimentos encolhe durante a secagem e alguns casos chega a encolher mais de 50% das suas dimensões originais e esse fenômeno depende das propriedades do ar e do produto. O encolhimento tem uma influência grande na taxa de secagem do material, modificando significativamente o seu

coeficiente de difusão durante o processo de secagem e, portanto, deve ser considerado um fator em modelos de secagem (CORRÊA et al, 2012).

Mayor e Sereno (2004) resivaram uma série de modelos de encolhimento para material alimentar com diferentes dimensões reduzidas (volume, raio, espessura, largura, comprimento, diâmetro e área de superfície) e diferentes geometrias (cilindro, esfera, elipsoide, plana e cubo). Modelos fundamentais (lineares, desvios de comportamento linear e modelos empíricos (lineares e não lineares) e variação explícita de porosidade) foram discutidos nesta revisão. Estes modelos geralmente apresentam um bom ajuste com dados experimentais, mas seu uso preditivo mais amplo é limitado devido à sua dependência das condições de secagem e características do material.

Como para cada tipo de produto a ser estudado influência nas características de secagem, o encolhimento se encaixa nessas propriedades e, portanto, o encaixe empírico através de testes experimentais é usado para correlacionar o fenômeno de encolhimento do problema proposto com os usados por outros autores. Utilizando estas condições, como a espessura ou raio da amostra, é ajustado a cada passo do tempo durante o cálculo das equações de transferência de calor e massa (DAVILA, 2016).

Davila (2016) relatou de acordo com diversos autores que o efeito da retração não pode ser negligenciado para a determinação de difusividade da umidade para materiais com alto grau de encolhimento.

2.6. Métodos numéricos

Os métodos numéricos são basicamente uma técnica em que os problemas matemáticos os quais são complexos demais para ser resolvidos analiticamente possam ser resolvidos através de operações aritméticas (CHAPRA; CANALE, 2011).

As soluções analíticas são um resultado exato de uma expressão matemática escritas em termos de várias variáveis relativas ao problema em questão e, apesar dessas soluções fornecerem informações excelentes sobre o processo, elas são deduzidas apenas a pequena gama de problemas os quais podem ser aproximados por modelos lineares e os que tem geometria simples. Portanto as soluções analíticas são limitadas pois na maioria dos problemas a complexidade é maior e eles não são lineares e nem tem geometrias simples (CHAPRA; CANALE, 2011; GILAT; SUBRAMANIAM, 2008).

As soluções numéricas representam um valor aproximado para a solução do problema analisado e embora a solução numérica seja uma aproximação, pode-se conseguir resultados bastantes precisos. Dependem somente da capacidade de utilizar os *softwares* e conseguir detalhar mais os processos (CHAPRA; CANALE, 2011; GILAT; SUBRAMANIAM, 2008).

Os métodos numéricos hoje em dia na era dos computadores se tornaram uma ferramenta de extrema importância na solução de problemas pois eles são capazes de lidar com a não linearidade dos problemas, de utilizar um grande número de equações de uma só vez e fazer métodos iterativos de resolução e utilizar geometrias complexas que é o que acontece na realidade dos problemas (CHAPRA; CANALE, 2011).

3. MATERIAL E MÉTODOS

Nessa seção serão apresentados os materiais e os métodos utilização durante os ensaios experimentais, modelagem matemática e simulação dos modelos.

3.1. Materiais

3.1.1. Amido de milho

Nos ensaios laboratoriais para a formulação dos corpos de prova o amido de milho nativo utilizado foi obtido comercialmente (Ingredion, Brasil), com umidade inicial de 12,8% $\pm$ 2%.

3.1.2. Alginato de sódio

Nos ensaios laboratoriais foi utilizado alginato de sódio (Protanal VK14, FMC BioPolymer, Brasil) na formulação das suspensões aquosas de amido-alginato.

3.1.3. Etanol Absoluto

Nos ensaios laboratoriais foi utilizado Etanol absoluto (Dinâmica, Brasil) como tensoativo e aumentar a dispersão do alginato de sódio em água destilada.

3.1.4. Cloreto de cálcio

Nos ensaios laboratoriais foi utilizado cloreto de cálcio dihidratado (Sigma-Aldrich, Brasil) no preparo de soluções aquosas a 1% w/v.

3.2. Preparação de suspensões de amido de milho-alginato de sódio e gelificação iônica

Frações mássicas de 50% e 90% de amido de milho em base seca foram utilizadas na formulação das suspensões, conforme descrito na Tabela 2. A Tabela 2 reúne as frações de amido de milho, alginato de sódio, água destilada e etanol, utilizadas no preparo das suspensões. O alginato de sódio foi previamente dispersado em etanol, que atuou como um agente tensoativo na dissolução do alginato em água.

As suspensões de amido-alginato foram acondicionadas em tubos cilíndricos de 1 polegada de diâmetro e mergulhadas em solução aquosa de cloreto de cálcio a 1%, por 24 horas. Finalizada a etapa de gelificação iônica, as amostras foram cortadas em fatias de 5 mm de espessura. As fatias de géis foram classificadas em 4 grupos (RC50, RC90, GC50 e GC90), de acordo com a concentração de amido e aplicação do tratamento térmico. As amostras RC50 e RC90 corresponderam às formulações contendo 50% e 90% de amido de milho e não foram submetidas ao tratamento térmico. As amostras GC50 e GC90 corresponderam às formulações contendo 50% e 90% de amido de milho e foram imersas em água destilada à temperatura de 80 °C, por 1 hora. O objetivo do tratamento térmico foi promover a gelatinização do amido de milho e modificar o material de secagem.

Tabela 2. Concentrações de suspensões de amido de milho e alginato e as frações de amido em partículas após a etapa de gelificação iônica e secagem.

Amostra	RC50	RC90	GC50	GC90
Amido de milho (g/100g b.s.)	50	90	50	90
Amido de milho (g/100g b.u.)	5.4	34.0	5.4	34.0
Água (g/100g b.s.)	86.1	60.1	86.1	60.1
Alginato de Sódio (g/100g b.u.)	4.7	3.3	4.7	3.3
Etanol (g/100g b.u.)	3.7	2.6	3.7	2.6
Temperatura da etapa de gelatinização (°C) *	n.a.	n.a.	80	80

* Temperatura de 60 min de tratamento térmico.

Fonte: (PRÓPRIA AUTORIA).

O procedimento a seguir exemplifica o passo a passo da formulação dos corpos de prova para os experimentos de estudo da cinética de secagem como foi explicado anteriormente. A diferença entre os diferentes grupos (RC50, RC90, GC50 e GC90) é a massa das matérias primas utilizadas e se sofreu ou não tratamento térmico.

A Figura 12 exemplifica as etapas para preparação do gel amido-alginato.

- i. Pesou-se 95 g de água destilada em um Becker de 600 mL;
- ii. Pesou 51,6 g de amido de milho nativo em um Becker de 600 mL;
- iii. Pesou 5 g de alginato em um Becker de 100 mL;
- iv. Mediu-se 5 mL de álcool etílico puro e adicionou ao Becker contendo alginato, para efeito como tensoativo;
- v. Adicionou-se lentamente água destilada ao Becker contendo a solução de alginato mais álcool e homogeneizou;
- vi. Adicionou-se lentamente a solução formada no passo V ao Becker contendo amido de milho e homogeneizou;
- vii. Verteu-se a solução final em moldes previamente preparados;
- viii. Colocou os moldes submersos em uma solução de Cloreto de Cálcio 1 %;
- ix. Esperou até que se formassem géis rígidos nos moldes e retirou os corpos de prova;
- x. Os corpos de prova foram cortados com uma lâmina, produzindo fatias de 5 milímetros de altura e 1 polegada de diâmetro e levados ao túnel de secagem.

Figura 12. Etapas do procedimento mostradas por fotos. a) Suspensão de amido e alginato; b) moldes utilizados para dar forma ao corpo de prova; c) suspensão vertida nos moldes; d) solução submersa em cloreto de cálcio; e) corpo de prova sendo retirado do molde; f) corpo de prova final.

Fonte: (PRÓPRIA AUTORIA).

3.3. Descrição do equipamento túnel de secagem

O equipamento usado nos ensaios experimentais foi um secador de ar quente o qual está localizado no Laboratório de Fluidodinâmica e Caracterização de Sistemas Particulados (LAFLUSP), do departamento de Engenharia de Alimentos da FZEA/USP. O mesmo está instalado em uma bancada e conectado a um compressor radial (modelo CRE03, Mackven Maquinas Industriais LTDA, Brasil) que envia o ar para um medidor de vazão de ar tipo rotâmetro (Applitech, Brasil) a qual pode ser regulada para as necessidades dos ensaios e segue para uma resistência elétrica tubular aletada (220 V, 2100 W, Nobre Resistências, Brasil) que aquece o ar até a temperatura que será realizada os ensaios. A Figura 13 mostra fotos do sistema de ventilação e aquecimento do ar:

Figura 13. Descrição do sistema de ventilação de ar. a) ventilador; b) medidor de vazão; c) resistência elétrica.

Fonte: (PRÓPRIA AUTORIA).

Através de uma tubulação, o ar aquecido segue para a câmara de secagem, a qual foi construída em madeira MDF, e nesta, o ar aquecido passa por uma antecâmara provida de uma placa perfurada, a qual distribui uniformemente o ar de secagem no porta-amostra, que está apoiado em uma balança de precisão e amostra era colocada horizontalmente no porta amostra e o fluxo de ar em paralelo com a amostra. A balança coletou as massas das amostras em um determinado intervalo de tempo (60 s) e todos os dados obtidos foram armazenados em um banco de dados no computador. A Figura 14 mostra o túnel de secagem, placa perfurada e o sistema de pesagem.

Figura 14. Descrição do equipamento. a) câmara de secagem; b) placa perfurada; c) porta amostra; d) balança; e) computador.

Fonte: (PRÓPRIA AUTORIA).

3.4. Sistema de aquisição de dados

Os valores experimentais de temperatura, diferença de pressão, umidade relativa do ar ambiente e massa da amostra foram coletados por um sistema de aquisição, como descrito pelos itens 3.4.1 a 3.4.5.

3.4.1. Anemômetro de Fio Quente

A velocidade do ar no túnel de secagem foi monitorada por um anemômetro de fio quente (TESTO 425, Alemanha) o qual é capaz de fornecer leituras de velocidade de ar e temperatura. A Figura 15 mostra o anemômetro o qual foi utilizado.

Figura 15. Exemplo de anemômetro de fio quente modelo Testo 425.

Fonte: (PRÓPRIA AUTORIA).

3.4.2. Temperatura

Os dados de temperatura foram coletados a partir de um sensor de temperatura PT100 acoplado a um sistema de aquisição de dados *data logger* (N1100, NOVUS, Brasil e Fieldlogger/DigiRail, NOVUS, Brasil) e o sensor foi posicionado antes da amostra como pode ser visto na Figura 16.

Figura 16. A área destacada mostra o sensor de temperatura e localização do mesmo na câmara de secagem.

Fonte: (PRÓPRIA AUTORIA).

3.4.3. Medidores de vazão por diferença de pressão

A vazão de ar foi medida por diferença de pressão em uma placa orifício a qual foi anteriormente calibrada por um anemômetro de fio quente (TESTO 425, Alemanha). Os valores de queda de pressão foram coletados por um sistema de aquisição de dados (Fieldlogger/DigiRail, NOVUS, Brasil), utilizando sensores de pressão diferencial (HUBA 694, 0 a 25mbar, NOVUS, Brasil).

3.4.4. Massa da amostra

A massa da amostra foi coletada em um determinado intervalo de tempo por uma balança (Shimadzu UX4200H) a qual foi localizada logo abaixo do porta-amostra. A Figura 17 mostra a balança e sua localização.

Figura 17. Imagem da balança (a) e a posição da mesma no equipamento (b).

Fonte: (PRÓPRIA AUTORIA).

3.4.5. Uso do software Matlab para aquisição de dados

A fim de se obter uma melhor análise dos resultados coletados, o sistema de aquisição de dados era automático e para que isso acontecesse, foi escrito um algoritmo que coletava esses dados de maneira automática no software MATLAB R2015a.

3.5. Experimentos de secagem convectiva

A secagem convectiva dos géis foi realizada em um túnel de secagem com dimensões de 10 cm de altura, por 10 cm de largura, e 1 m de comprimento (esquematizado na Figura 18). As amostras foram posicionadas no centro do túnel, paralelamente ao fluxo de ar e a massa foi medida em intervalos de 60 segundos por uma balança analítica acoplada à um sistema de aquisição de dados pela porta de comunicação em interface com o software MATLAB R2015a. O aquecimento do ar de secagem foi realizado por uma resistência elétrica tubular aletada com potência de 2100 W, e um controlador de temperatura tipo PID (NOVUS N1100, Brasil). A temperatura do ar de secagem foi estabelecida em (50, 60 e 70) °C, enquanto a velocidade média do ar foi mantida fixa em 0,5 m/s.

Figura 18. Layout do equipamento de secagem completo.

Fonte: (PRÓPRIA AUTORIA).

Os discos de géis, com dimensões de 1 pol ou 25,4 mm de diâmetro e 5 mm de espessura, foram submetidas à secagem convectiva nas temperaturas de (50, 60 e 70) °C. Os perfis de cinética de secagem foram obtidos para as formulações contendo 90% (RC90 e GC90) e 50% (RC50 e GC50) de amido de milho em base seca. O tempo de secagem foi estabelecido entre 120 e 480 minutos, em que se obteve a massa de equilíbrio, de acordo com as condições de secagem. Finalizada a secagem convectiva, as amostras foram acondicionadas em estufa à 105 °C ± 5 °C, por 24 horas, para determinação da umidade das amostras (AOAC,1997).

Os dados experimentais de cinética de secagem foram obtidos em triplicadas, para as formulações RC50, RC90, GC50 e GC90, e temperaturas de (50, 60 e 70) °C. O software Origin 2016 realizou a média das curvas experimentais e obteve-se um total de 12 perfis experimentais de cinética de secagem.

O conteúdo de umidade foi calculado de acordo com a Eq. 2. Em que, X é o conteúdo de umidade em base seca, m_T é massa da amostra úmida e m_d é a massa da amostra em base seca.

$$X = \frac{m_T - m_d}{m_d} \quad (2)$$

A umidade adimensional XR foi determinada pela Eq. 3. Em que X^{eq} é a umidade de equilíbrio em base seca, X^0 é a umidade inicial em base seca e X_t é a umidade em base seca num instante t .

$$XR = \frac{X_t - X^{eq}}{X^0 - X^{eq}} \quad (3)$$

3.6. Medição experimental do encolhimento

O encolhimento foi determinado por meio de ensaios adicionais de secagem a 60 °C, para as amostras RC50, RC90, GC50 e GC90. No decorrer da secagem, um paquímetro foi utilizado para a coleta manual das medidas de diâmetro e espessura dos géis, e possibilitou o cálculo do volume das amostras. O peso das amostras foi determinado por uma balança analítica e utilizado no cálculo do conteúdo de umidade em base seca (X). O encolhimento (V/V^0) foi calculado a partir da razão entre volume da amostra seca (V) e o volume da amostra no instante inicial (V^0).

3.7. Calorimetria Diferencial de varredura (DSC)

Para a análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) as quais foram realizadas em duplicatas, foi utilizado um equipamento de DSC TA 2010 controlado por módulo TA 4000 (TA Instruments, EUA) (Figura 19) e com acessório para resfriamento. O equipamento está localizado no Laboratório de Tecnologia de Alimentos, na FZEA/USP (SOBRAL et al., 2001). Os corpos de prova foram preparados seguindo o procedimento estabelecido. Uma pequena amostra, de aproximadamente 6 mg, do corpo de prova foi adicionada em uma cápsula e adicionou-se água destilada para se obter uma suspensão de aproximadamente 80% de água. O tempo de hidratação das amostras foi de 2 horas. As amostras foram aquecidas de 20 °C a 120 °C a uma taxa de 10 °C/min. Transições térmicas de gelatinização foram caracterizadas por T_o (temperatura inicial), T_p (temperatura de pico), T_c (temperatura de conclusão) e ΔH (entalpia de gelatinização) (HAM e BEMILLER, 2007; PEREIRA, GODOI, ROCHA, 2010).

Figura 19. Equipamento do DSC utilizado para obtenção dos termogramas.

Fonte: (PRÓPRIA AUTORIA).

3.8. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Analises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) caracterizaram as amostras de amido-alginato secas, provenientes da secagem convectiva. As imagens MEV permitiram observar a morfologia e homogeneidade do amido e alginato na superfície e no interior dos géis desidratados. O equipamento utilizado foi o microscópio eletrônico Hitachi modelo TM3000 (Hitachi, Japão) (Figura 20). A fonte de elétrons utilizada no MEV é um filamento de tungstênio e a voltagem de 15 kV. O equipamento apresenta baixo vácuo e não possui captador de elétrons secundários. As imagens foram obtidas em ampliações de x50 a x1500.

Figura 20. Microscópio eletrônico de varredura utilizado para as micrografias.

Fonte: (PRÓPRIA AUTORIA).

3.9. Modelagem matemática da cinética de secagem

A modelagem matemática da cinética de secagem foi dividida em três casos de estudo. O estudo de caso 1 utilizou a solução analítica da Segunda Lei de Fick, para placa plana, e considerou a espessura da amostra constante. O estudo de caso 2, utilizou a solução analítica da Segunda Lei de Fick, com agregação do termo de encolhimento da amostra ao longo do tempo de secagem. O estudo de caso 3, utilizou a solução numérica da Segunda Lei de Fick, por meio do método de elementos finitos em COMSOL com a inclusão do termo de transferência de massa por convecção, e considerou o termo de encolhimento igual à variação de volume resultante da desidratação das amostras. Os três modelos matemáticos utilizados como estudos de caso foram ajustados aos dados experimentais de secagem como pode ser visto na Tabela 3.

Tabela 3. Condições de contorno adotadas nos modelos matemáticos.

Caso de Estudo	Caso 1	Caso 2	Caso 3
Transferência de Massa	Difusão unidimensional em estado não estacionário	Difusão unidimensional em estado não estacionário	Difusão e convecção bidimensional em estado não estacionário
Modelo Matemático	Solução analítica da segunda lei de Fick	Solução analítica da segunda lei de Fick com encolhimento	Solução numérica (COMSOL) da segunda lei de Fick com encolhimento
Correlação linear de umidade e encolhimento	n.a.	$\left(1 - \frac{V}{V_0}\right) = k_1 \left(1 - \frac{X}{X_0}\right)$	n.a.
Modelo de encolhimento de fronteira móvel	$L = L_0$	$\frac{L}{L_0} = k_{2,1} + (1 - k_{2,1}) \exp\left(-\frac{t}{k_{2,2}}\right)$	$\frac{\partial L}{\partial t} = \frac{J_n M_w}{\rho_w}$
Umidade inicial no domínio do sólido	$c_2(z, 0) = c_2^0$	$c_2(z, 0) = c_2^0$	$c_2(z, 0) = c_2^0$
Limite de concentração na fronteira ($t > 0$)	$c_2(L, t) = c_2^{eq}$	$c_2(L, t) = c_2^{eq}$	$K_p = \frac{c_1^{sat}}{c_2^{eq}}$
Concentração de simetria axial	$\frac{\partial c_2}{\partial z} = 0$, at $z = 0$	$\frac{\partial c_2}{\partial z} = 0$, at $z = 0$	n.a.
Concentração de água no domínio do ar de entrada	n.a.	n.a.	$c_1(t) = c_1^0$
Velocidade de ar de entrada	n.a.	n.a.	$v = v_1$

Fonte: (PRÓPRIA AUTORIA).

A difusividade mássica efetiva D_{eff} ($m^2 \cdot s^{-1}$) foi obtida pelo ajuste não-linear entre os modelos de difusão aos dados experimentais de cinética de secagem. O software Mathematica Wolfram v.11.2 realizou a regressão least-squares pelo método Levenverg-Marquadt, enquanto o software COMSOL Multiphysics v5.2 utilizou o método de otimização BOBYQA. Os valores de difusividade mássica efetiva obtidos resultaram no menor erro entre os resultados experimentais e valores preditos. Os coeficientes de determinação do modelo (R^2) e erro médio quadrático (RMSE) forneceram os valores de qualidade do ajuste.

$$R^2 = 1 - \left(\frac{\sum_i^N (O_i - P_i)^2}{\sum_i^N (O_i - \bar{P})^2} \right) \quad (4)$$

$$RMSE = \left(\sum_i^N \frac{(O_i - P_i)^2}{N} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

Em que, P_i é o valor predito pelo modelo, O_i é o valor observado experimentalmente e N é o número de observações. O modelo foi considerado melhor quando RMSE foi minimizado e R^2 foi maximizado.

3.9.1. Caso de Estudo 1: Solução Analítica da Segunda Lei de Fick

A equação Eq.6 descreve o modelo de difusão transiente e unidimensional para coordenadas cartesianas, considerando o coeficiente de difusão mássica efetiva (D_{eff}) constante ao longo do tempo secagem. Em que, c ($mol \cdot m^{-3}$) é a concentração de água distribuída ao longo da espessura $2L$ (m) da placa em qualquer tempo t (s).

$$\frac{\partial c}{\partial t} - D_{eff} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) = 0 \quad (6)$$

O estudo de caso 1 considerou que a umidade inicial de água no interior e superfície da placa gel foi igual a $X(z, 0) = X^0$. A concentração na superfície da placa foi mantida constante, $X(L, t) = X^{eq}$, e o modelo assumiu a condição de simetria, $\frac{\partial X}{\partial z} = 0$, no centro da placa $z = 0$. A espessura da fatia foi mantida constante e igual à espessura inicial. A umidade adimensional em base seca (XR) que migra da amostra para o ar de secagem pôde ser determinada pela solução analítica da segunda Lei de Fick (Eq.7), em coordenadas cartesianas (CRANK, 1975).

$$XR = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2*n+1)^2 * \pi^2} * \text{Exp} \left(- \frac{(2*n+1)^2 * \pi^2 * D_{eff} * t}{4 * L^2} \right) \quad (7)$$

Em que, o termo $L = L_0$ foi mantido constante, e se refere à metade da espessura inicial da placa.

3.9.2. Caso de Estudo 2: Solução Analítica da Segunda Lei de Fick com encolhimento exponencial

O estudo de caso 2 utilizou a solução analítica da segunda Lei de Fick (Eq. 7) com agregação do termo de encolhimento.

As medidas de encolhimento foram correlacionadas com a razão entre o conteúdo de umidade em base seca (X) e a respectiva umidade inicial (X^0), conforme descrito pela Eq. 8. O modelo linear proposto implica que para condição inicial de umidade, em que $X = X_0$, o volume da amostra V é igual ao volume inicial V_0 . O que difere modelos propostos por Mayor e Sereno (2004) os quais não forçam essa condição inicial.

$$\left(1 - \frac{V}{V_0}\right) = k_1 \left(1 - \frac{X}{X_0}\right) \quad (8)$$

Em que, k_1 é o parâmetro de ajuste da função linear.

Expandindo a Eq. 8, o modelo linear proposto neste trabalho é descrito pela equação de reta Eq.9. O modelo proposto apresenta um único coeficiente (k_1) que indica a taxa de encolhimento da amostra com o decréscimo da umidade.

$$\frac{V}{V_0} = k_1 \left(\frac{X}{X_0}\right) + (1 - k_1) \quad (9)$$

O modelo linear proposto pela Eq. 9 foi utilizado para a predição do perfil de encolhimento das amostras ao longo do tempo de secagem (t). Os perfis de umidade (X) obtidos pelas cinéticas de secagem foram utilizados para a determinação do encolhimento (V/V_0) ao longo do tempo de secagem. O perfil de encolhimento foi ajustado por um exponencial, contendo dois parâmetros de ajuste $k_{2,1}$ e $k_{2,2}$, conforme descrito pela Eq. 10.

$$\frac{V}{V_0} = k_{2,1} + (1 - k_{2,1}) \exp\left(-\frac{t}{k_{2,2}}\right) \quad (10)$$

O material foi considerado como sendo isotrópico e a variação da espessura ($2L$) dos géis, foi considerada como sendo proporcional ao encolhimento (V/V_0). Assim, a partir da espessura inicial ($2L_0$), foi possível determinar a espessura das amostras ao longo do tempo de secagem (Eq. 11).

$$\frac{L}{L_0} = \frac{V}{V_0} \quad (11)$$

3.9.3. Caso de Estudo 3: Solução numérica (COMSOL) da segunda lei de Fick com encolhimento

O estudo de caso 3 utilizou a segunda lei de Fick com inclusão do termo de transferência de massa por convecção para o domínio ar de secagem (Eq.12). Em que, D_{air} representa a difusividade mássica efetiva da água no ar de secagem, e v corresponde à componente local de velocidade de escoamento do ar.

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} - D_{air} \nabla^2 c_1 + v \cdot \nabla c_1 = 0 \quad (12)$$

A transferência de massa no domínio sólido úmido foi considerada exclusivamente por difusão e o termo convectivo não foi incluído, como apresentado pela Eq. 13.

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} - D_{eff} \nabla^2 c_2 = 0 \quad (13)$$

A Eq.14 apresenta a equação para conservação de massa que representa o escoamento do ar.

$$\rho_1(\nabla \cdot v) = 0 \quad (14)$$

O perfil de velocidade do ar (v) para o escoamento do ar em torno da superfície da placa de gel foi obtido pela equação de Navier Stokes, considerando regime transiente e um fluido incompressível, como mostrado pela Eq. 15.

$$\rho_1 \frac{\partial v}{\partial t} + \rho_1(v \cdot \nabla)v = \nabla \cdot [-P + \mu(\nabla v + (\nabla v)')] + F \quad (15)$$

O software COMSOL Multiphysics realizou o acoplamento das equações de escoamento do fluido ao modelo de transferência de massa, simultaneamente.

Descrição da concentração molar no domínio do ar quente

A concentração molar de água c_1^0 (mol/m³) do ar de secagem na entrada do secador foi obtida pela razão entre a pressão parcial da água P_w (Pa) no ar e o produto entre a constante dos gases ideais ($R = 8.314$ J/mol.K) e a temperatura do ar de secagem T (K).

$$c_1^0 = \frac{P_w}{R T} \quad (16)$$

Para determinar a pressão parcial da água P_w (Pa), inicia-se o cálculo a partir da Lei dos gases ideais (Eq. 17),

$$P V = N R T \quad (17)$$

A concentração molar pode ser obtida por: $n = \frac{N}{V}$, sendo “n” em mol/m³, ou seja (Eq.18),

$$P = n R T \quad (18)$$

Para o ar úmido, a pressão parcial da água P_w pode ser obtida por:

$$P_w = n_w R T \quad (19)$$

Sabe-se que a umidade relativa do ar (RH_T), é dada pela razão entre a pressão parcial da água no ar úmido P_w , e a pressão de saturação P_T^{sat} :

$$RH_T = \frac{P_w}{P_T^{sat}} \quad (20)$$

A pressão parcial da água foi obtida a partir da umidade relativa do ar ambiente RH_T multiplicado pela pressão de saturação P_T^{sat} . Esta relação é válida ao considerar o aquecimento isobárico do ar ambiente até temperatura de secagem.

$$P_w = RH_T P_T^{sat} \quad (21)$$

A pressão de saturação P_T^{sat} (Pa) foi determinada pela equação de Tetens (MURRAY, 1967), para temperaturas T (K) acima do ponto de congelamento da água, como descrito pela Eq.22.

$$P_T^{sat} = 610.78 \text{ Exp} \left(\frac{17.2693882 (T-273.16)}{(T-35.96)} \right) \quad (22)$$

Concentração molar nas amostras úmidas

O conteúdo de umidade em base úmida pode ser calculado de acordo com a Eq. 23. Em que, W (kg/kg b.u.) é o conteúdo de umidade em base úmida, m_T (kg) é massa total da amostra úmida e m_d (kg) é a massa de sólido.

$$W = \frac{m_T - m_d}{m_T} = \frac{m_w}{m_T} \quad (23)$$

O número de moles de água pôde ser obtido pela razão entre a massa de água ($m_w = m_T W$) e a massa molar da água ($M_w = 18.01528$ g/mol), Eq. 24. Em que, W (kg/kg b.u.) é a umidade em base úmida e m_T (kg) é a massa total do sólido úmido.

$$N_w = \frac{m_T W}{M_w} \quad (24)$$

A concentração molar inicial de água c_2^0 (mol/m³) no sólido úmido, foi obtida pela razão entre o número de moles e o volume inicial da placa gel, Eq. 25.

$$c_2^0 = \frac{N_w}{V^0} \quad (25)$$

Substituindo a Eq. 24 na Eq. 25 obtemos a seguinte equação.

$$c_2^0 = \frac{m_T W}{V^0 M_w} \quad (26)$$

Considerando que a densidade do sólido ρ_2 (kg/m³) é igual a razão entre a massa do sólido m_T (kg) e o volume do sólido V^0 (m³), obtemos a Eq.27.

$$c_2^0 = \frac{\rho_2 W^0}{M_w} \quad (27)$$

A partir da Eq. 27 e aplicando-se a conversão entre umidade base úmida W (kg/kg b.u.) para umidade base seca X (kg/kg d.b.), obteve-se a Eq. 28.

$$c_2^0 = \frac{\rho_2}{M_w} \frac{X^0}{(1+X^0)} \quad (28)$$

A Eq. 28 também foi utilizada para conversão entre qualquer valor de c_2 e o valor de umidade X , correspondentes, como mostra a Eq. 29.

$$X^0 = \frac{c_2^0 M_w}{c_2^0 M_w - \rho_2} \quad (29)$$

Determinação da concentração de equilíbrio e o coeficiente de partição

A concentração de água na fronteira ar-sólido corresponde à condição de equilíbrio fornecida pela pressão de saturação da água no ar de secagem, como descrito pela Eq. 30.

$$c_1^{sat} = \frac{p_T^{sat}}{R*T} \quad (30)$$

Os coeficientes de partição foram determinados pela razão entre a concentração de vapor de água no domínio ar (c_1^{sat}) e a concentração de equilíbrio na superfície da amostra (c_2^{eq}), no tempo de secagem, como descrito pela Eq. 31.

$$K_p = \frac{c_1^{sat}}{c_2^{eq}} \quad (31)$$

Modelagem de encolhimento calculando o fluxo normal total

O fluxo molar normal total J_n ($mol\ m^{-2}s^{-1}$) foi calculado sobre os limites da geometria, como descrito pela Eq. 32.

$$J_n = -D_{eff}\nabla c \quad (32)$$

O estudo de caso 3 assumiu que o encolhimento foi obtido pela variação de volume do sólido úmido, ocasionado pela migração da água líquida através das superfícies de secagem. A velocidade normal $\vec{v}_n$ (m/s) de movimentação das fronteiras foi determinada a partir do fluxo molar normal, como descrito pela Eq. 33.

$$\vec{v}_n = -\frac{\partial L}{\partial t} = -\frac{J_n*MW}{\rho w} \quad (33)$$

O software COMSOL Multiphysics utilizou o toolbox Moving Mesh para computar o encolhimento, por meio do método arbitrary Lagrangian-Eulerian (ALE).

Construção da geometria e malha computacional em COMSOL

O software utilizado para a simulação do caso 3 foi o *software* COMSOL multiphysics 5.2a o qual se baseia em métodos de elementos finitos para solução dos problemas e ele foi escolhido devido à natureza complexa de acoplar modelos de transferência de calor e massa.

No COMSOL foi definido o material, a geometria, as condições de contorno, a resolução e visualização dos resultados foi feita utilizando o COMSOL Multiphysics 5.2a. As propriedades termofísicas do sólido e ar, e parâmetros operacionais foram inseridas no COMSOL na aba de definições globais. A transferência de massa foi

simulada pelo pacote TDS (Transferência de massa para espécies diluídas). O perfil de velocidade do ar de secagem ao redor do sólido foi simulado pelo pacote SPF (Escoamento laminar). O encolhimento foi simulado pela deformação da geometria, pelo método ALE (Arbitrary Lagrangian-Eulerian Method). O COMSOL Multiphysics realizou o acoplamento dos pacotes, e permitiu simular a transferência de massa com agregação do termo de encolhimento. A Figura 21 tem o fluxograma explicativo da simulação em COMSOL Multiphysics.

A malha utilizada foi tamanho NORMAL, contendo 2168 elementos de domínio e 172 elementos de fronteira. A malha foi otimizada e a qualidade média dos elementos foi igual a 0.92 conforme podemos ver na Figura 22.

Figura 21. Fluxograma da simulação em COMSOL Multiphysics.

Fonte: (PRÓPRIA AUTORIA).

Figura 22. Ilustração da geometria bidimensional construída e discretização da malha computacional.

Fonte: (PRÓPRIA AUTORIA).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores de difusividade mássica efetiva foram obtidos a partir da do ajuste não-linear entre os perfis de secagem simulados e experimentais. O encolhimento volumétrico das fatias de gel foi medido experimentalmente e aplicado aos modelos de secagem. O método de elementos finitos foi desenvolvido em COMSOL Multiphysics e considerou o acoplamento de transferência de massa, quantidade e movimento e encolhimento. A deformação da geometria foi simulada pelo método arbitrary Lagrangian-Eulerian (ALE), e a inclusão do encolhimento permitiu simular o período de pseudo taxa constante com precisão. O modelo desenvolvido pode ser aplicado em estudos de secagem de géis, alimentos e outros materiais contendo elevada razão de encolhimento.

4.1. Construção inicial do equipamento e programas de aquisição de dados

Inicialmente foi realizado a construção do túnel de secagem e implantação do sistema de aquisição de dados, via comunicação serial em linguagem computacional MATLAB.

Para os sensores de temperatura tipo PT100, os sensores de diferença de pressão (HUBA, Novus) e sensor de umidade relativa do ar (RHT), a aquisição de dados foi feita por meio de um Data Logger Novus I/O. Este data logger utiliza o protocolo serial MODBUS RTU, que pode ser feita pelo software FieldLogger (Novus, Brasil), ou via comunicação com o software MATLAB. A Figura 23 mostra o código fonte em MATLAB, desenvolvido neste trabalho, para a aquisição de dados do controlador N1100 (Novus, Brasil). O código fonte consiste na criação de uma porta de comunicação serial e pelo envio/recebimento de vetores em protocolo MODBUS RTU.

Por outro lado, a aquisição de dados, utilizando-se a balança digital Shimadzu UX4200H, pode ser feita somente via comunicação serial em MATLAB, como é mostrado pela Figura 24. O código fonte consiste na criação de uma porta serial, envio do comando “fprint”, e posterior leitura do peso da balança pelo comando “fgets”.

Desta forma, para aquisição simultânea dos valores de temperatura, diferença de pressão, umidade relativa do ar e peso da amostra foi necessário utilizar a linguagem computacional em MATLAB, de forma a acoplar dois sistemas de aquisição de dados distintos para leitura periódica dos parâmetros de secagem.

Figura 23. Exemplo de código fonte para aquisição de dados do controlador N1100 em MATLAB, utilizando-se o protocolo MODBUS RTU.

```

Editor - D:\7 MODELAGEM SIMULACAO\2016 MODBUS RTU\modbusN1100.m
modbusN1100.m
1 - instreset;
2 - clear all;
3 - close all;
4 - clc;
5 - % remove any remaining serial objects to prevent serial issues
6
7 - disp('BEGIN PROGRAM');
8 - % Initialize Serial Port Object [s]
9 - s = serial('COM3');
10 - % Specify connection parameters
11 - set(s, 'BaudRate', 9600, 'DataBits', 8, 'StopBits', 1, 'Parity', 'None', 'Timeout', 0.1);
12
13 - %Open serial connection
14 - fopen(s);
15
16 - % Specify Terminator - not used for binary mode (RTU) writing
17 - s.terminator = 'CR/LF';
18
19 - % Set read mode
20 - set(s, 'readasyncmode', 'continuous');
21
22 - %Check Open serial connection
23 - s.Status
24
25 - % RUN and COPY hexadecimal array from SimplyModbus software as example
26 - % SimplyModbus IN  [01 03 00 00 00 03 05 CB]
27 - % SimplyModbus OUT [01 03 06 01 90 01 16 00 00 00 81]
28
29 - request = uint8(hex2dec(['01'; '03'; '00'; '00'; '00'; '03'; '05'; 'CB']));
30 - fwrite(s, request); %Start in dec
31 - outdec = fread(s);
32 - outhex = dec2hex(outdec);
33 - outstr = reshape(outhex.', 1, []);
34 - %Return line string of array hexadecimal e.g.: '0103060190011600000081'
35
36 - SP = hex2dec(outstr(7:10))*0.1 %Variable SetPoint controller
37 - PV = hex2dec(outstr(11:14))*0.1 %Real temperature PV
38 - MV = hex2dec(outstr(15:18))*0.1 %Manipulated Variable
39
40 - fclose(s);
41 - delete(s);
42 - clear s
43 - disp('STOP')

```

Fonte: (PRÓPRIA AUTORIA).

Figura 24. Exemplo de código fonte para aquisição de dados da balança digital UX4200 em MATLAB.

```

Editor - D:\7 MODELAGEM SIMULACAO\2016 MODBUS RTU\balancashimadzu.m
balancashimadzu.m
1 - instrreset;
2 - clear all;
3 - close all;
4 - clc;
5 - % remove any remaining serial objects to prevent serial issues
6
7 - disp('BEGIN PROGRAM');
8 - % Initialize Serial Port Object [s]
9 - s = serial('COM4');
10 - % Specify connection parameters
11 - set(s, 'BaudRate', 300, 'DataBits', 8, 'StopBits', 1, 'Parity', 'None', 'Timeout', 0.1);
12
13 - % Open serial connection
14 - fopen(s);
15
16 - % Specify Terminator
17 - s.terminator = 'CR/LF';
18
19 - % Set read mode
20 - set(s, 'readasynmode', 'continuous');
21
22 - % Check Open serial connection
23 - s.Status
24
25 - % Send command PRINT to eletronic balance UX4200H
26 - fprintf(s, 'PRINT')
27
28 - % Read the output
29 - r = fgets(s);
30
31 - % Convert string to array number
32 - r = str2num(r(1:9))
33
34 - xlswrite('results', r)
35
36 - % Disconnect and close serial port
37 - fclose(s);
38 - delete(s);
39 - clear s
40 - disp('STOP')
  
```

Fonte: (PRÓPRIA AUTORIA).

4.2. Domínio sólido: Caracterização dos discos de gel amido-alginato e do sólido seco

A Tabela 4 apresenta os diâmetros e espessuras dos discos de géis de amido-alginato. O diâmetro dos discos esteve entre 22 mm e 27 mm, enquanto a espessura variou de 4.1 mm a 4.9 mm. As amostras dos grupos GC50 e GC90 tiveram

as suas dimensões alteradas durante o tratamento térmico a 80 °C, que resultou da gelatinização do amido de milho.

Análises de densidade por picnometria em imersão em água determinaram que as densidades do sólido dos discos de géis foram maiores para as formulações com 90% de amido de milho (RC90 e GC90), com valores superiores a 1160 kg/m³. Os géis contendo 50% de amido de milho apresentaram densidade do sólido inferiores a 1061 kg/m³.

As densidades do sólido dos discos secas foram determinadas por picnometria a gás hélio. A Tabela 4, mostra que as amostras com maiores frações de amido (RC90 e GC90) apresentaram menores densidade do sólido que as amostras contendo maior concentração de alginato de cálcio (RC50 e GC50).

Os valores de densidade do sólido dos discos de gel úmidas ou secas dependem das frações mássicas que constituem o material, e a densidade final é resultado da média ponderada das densidades de cada ingrediente (CHOI; OKOS, 1986). O amido de milho seco possui densidade ao redor de 1862 kg/m³ e a densidade do alginato de cálcio foi de 2386.8 kg/m³ (FELTRE, 2018).

As amostras com maior concentração de amido (RC90 e GC90) apresentaram menor fração de água, e o volume final foi ao redor de 54% do volume inicial. As amostras com maior fração de água (RC50 e GC50) apresentaram maior redução de tamanho, e o volume final esteve entre 11.6% e 15.3% do volume final.

Tabela 4. Caracterização dos géis de amido-alginato e sólido seco.

Parâmetros	RC50	RC90	GC50	GC90
d , Diâmetro da placa de gel (mm)	24.8 ±0.3	25.0 ±0.4	22.3 ±0.3	27.0 ±0.3
δ , Espessura da placa de gel (mm)	4.6 ±0.6	4.6 ±0.5	4.1 ±0.2	4.9 ±0.4
ρ_2 , Densidade sólida da placa de gel (kg/m ³)	1055.3 ±3.6	1186.7 ±46.4	1061.2 ±9.3	1160.7 ±23.9
ρ_2^d , Densidade sólida da placa seca (kg/m ³)	1849.4 ±94.9	1657.5 ±24.7	1928.6 ±91.7	1826.9 ±81.1
V/V^0 , Encolhimento total (-)	11.6% ±1.4%	53.8% ±3.5%	15.3% ±1.7%	54.2% ±3.6%

Fonte: (PRÓPRIA AUTORIA).

As microestruturas dos géis de amido-alginato secos são apresentadas pela Figura 25, obtidas para as amostras RC50, RC90, GC50 e GC90 secas em temperaturas de 50, 60 e 70 °C.

As imagens MEV para as amostras RC50 e RC90 mostram os grânulos de amido de milho com microestruturas preservadas, em qualquer temperatura de secagem. As amostras RC50 (Fig. 25a-25c) contém fração mássica (base seca) de 50 % de amido, o qual apresentam-se imersos na matriz de alginato de cálcio. O aumento da temperatura de secagem de 50 para 70 °C, resultou na formação de fissuras internas no material, que é provavelmente resultado do aumento da taxa de secagem e saída de vapor de água. Os sólidos RC50 possuem microestrutura compacta e possuem maior densidade que as amostras RC90, que contém maiores frações de amido.

As amostras RC90 (Fig. 25d-25f) apresentaram poros internos e os grânulos de amido de milho estão aglomerados por filamentos de alginato de cálcio. A densidade do sólido das amostras RC90 (1657.5 kg/m³) foi inferior à densidade do amido de milho nativo (1862 kg/m³), evidenciando a presença de poros internos oclusos nestes materiais.

As imagens MEV das amostras GC50 e GC90 mostram que a microestrutura dos grânulos de amido de milho foi completamente deformada, resultado do tratamento térmico das fatias de géis a 80 °C.

As amostras GC50 (Fig. 25g-25i) apresentaram rachaduras em seu interior em todas as temperaturas de secagem. A elevada concentração de alginato de cálcio combinada com a gelatinização de amido, resultou em maior compactação das amostras GC50, que tiveram a maior densidade de sólido (1928.6 kg/m³).

As amostras GC90 (Fig. 25h-25l) possuem microestrutura homogênea, observada pela gelatinização do amido de milho no gel de alginato. As fissuras foram observadas apenas para a temperatura de 70 °C, e evidenciou que maiores taxas de secagem contribuem para a ocorrência deste fenômeno.

Figura 25. Microestrutura interna dos sólidos secos de amido de milho e alginato observados a partir de imagens de microscopia eletrônica de varredura a uma ampliação de x500.

Fonte: (PRÓPRIA AUTORIA).

Os ensaios de DSC computaram as temperaturas do pico de gelatinização para as amostras contendo amido de milho nativo RC50 e RC90, como descritos pela Tabela 5, onde transições térmicas de gelatinização foram caracterizadas por T_o (temperatura inicial), T_p (temperatura de pico), T_c (temperatura de conclusão), ΔH (entalpia de gelatinização) e ΔH_{adj} (entalpia de gelatinização ajustada para somente o amido de milho).

As amostras RC50 possuem maior concentração de alginato e compactação que as amostras RC90, e o pico da temperatura de gelatinização deslocou de 71 °C para 83 °C, respectivamente. Os valores de entalpia de gelatinização informam que a energia necessária para gelatinizar o amido de milho é semelhante para estas formulações.

As amostras GC50 e GC90, contendo amido de milho gelatinizado, não apresentaram qualquer pico nas análises de DSC.

Tabela 5. Resultados de calorimetria diferencial de varredura (DSC).

Amostra	T_o (°C)	T_m (°C)	T_c (°C)	ΔH (J/g)	ΔH (J/g) adj
RC50T50	70.58 $\pm$ 1.76	83.32 $\pm$ 2.08	98.66 $\pm$ 2.47	1.05 $\pm$ 0.47	7.51 $\pm$ 0.86
RC50T60	68.42 $\pm$ 1.92	80.54 $\pm$ 2.26	95.18 $\pm$ 2.68	1.32 $\pm$ 0.11	10.28 $\pm$ 0.62
RC50T70	70.23 $\pm$ 1.47	83.94 $\pm$ 1.76	98.36 $\pm$ 2.07	1.28 $\pm$ 0.23	6.59 $\pm$ 1.36
RC90T50	66.16 $\pm$ 1.19	71.51 $\pm$ 1.29	78.66 $\pm$ 1.42	1.37 $\pm$ 0.19	6.61 $\pm$ 1.13
RC90T60	64.88 $\pm$ 0.97	72.1 $\pm$ 1.08	83.44 $\pm$ 1.25	2.11 $\pm$ 0.17	9.00 $\pm$ 0.98
RC90T70	65.26 $\pm$ 1.11	70.81 $\pm$ 1.02	81.27 $\pm$ 1.38	2.12 $\pm$ 0.15	10.27 $\pm$ 0.85

Fonte: (PRÓPRIA AUTORIA).

4.3. Parâmetros operacionais relacionados à temperatura de secagem

Os experimentos de secagem utilizaram temperaturas do ar de secagem de 50, 60 e 70 °C. A Tabela 6 apresenta as propriedades do ar e algumas propriedades da água quando expostas nestas temperaturas. Os valores de umidade relativa do ar foram determinados experimentalmente. As propriedades do ar e vapor de água foram citadas pela literatura (INCROPERA, 2011). Os coeficientes de difusão de vapor de água no ar (D_{air}) foram estimados pela teoria de Chapman–Enskog e pelos Lennard-Jones potential parameters (CUSSLER, 2009). Os modelos de secagem utilizaram os parâmetros e propriedades para simular os perfis de secagem.

Tabela 6. Propriedades do ar e da água relacionadas com a temperatura de secagem.

Parâmetros	Condições de Secagem		
	50	60	70
T , Temperatura de secagem(°C)	50	60	70
ρ_1 , Densidade do ar (kg/m³)	1.091	1.058	1.028
RH , Umidade relativa do ar quente de entrada (-)	14.7%	11.8%	5.4%
D_{air} , Difusividade da água no ar (cm²/s)	0.292	0.309	0.327
ρ_w , Densidade da água líquida (kg/m³)	988.04	983.20	977.77
P^{sat} , Pressão de saturação do vapor de água (Pa)	12348	19953	31251

Fonte: (PRÓPRIA AUTORIA).

4.4. Parâmetros operacionais fixos

A Tabela 7 apresenta os parâmetros fixos utilizados nos experimentos e simulações de secagem. A temperatura e umidade relativa do ar ambiente foram monitoradas, e os experimentos de secagem utilizaram velocidade do ar constante de 0.5 m/s.

Tabela 7. Parâmetros fixos de secagem convectiva.

Parâmetro	Valor
v_1 , Velocidade do ar de entrada (m/s)	0.5 ±0.05
T_{room} , Temperatura do ar ambiente (°C)	27 ±2
RH_{room} , Humidade relativa do ar ambiente (-)	51% ±6%
Y , Altura do secador de túnel (m)	0.10
Z , Comprimento do secador de túnel (m)	1.0
M_w , Massa molar da água (kg/mol)	0.018015
R , Constante de gás ideal (J/mol K)	8.3145

Fonte: (PRÓPRIA AUTORIA).

4.5. Concentração molar de água e coeficiente de partição

A Tabela 8 apresenta os valores obtidos pelas análises de conteúdo de umidade das amostras de gel amido-alginato RC50, RC90, GC50 e GC90, submetidas à ensaios de secagem a 50, 60 e 70 °C. Os valores de umidade base seca, inicial (X^0) e de equilíbrio (X^{eq}), foram utilizados para o cálculo da concentração molar inicial (c_2^0) e de equilíbrio (c_2^{eq}), de acordo com a Eq. 28.

A Tabela 8 também apresenta os valores de concentração molar de vapor de água na fronteira do domínio ar com o sólido (c_1^{sat}), calculados a partir da pressão de

saturação da água, de acordo com a Eq. 30. O coeficiente de partição K_p foi computado pela Eq. 31, e os valores listados na Tabela 8.

As amostras contendo maiores frações de água (RC50 e GC50) apresentaram maior concentração inicial de água que as amostras contendo maiores frações de amido (RC90 e GC90). Este comportamento também foi observado para concentração de equilíbrio, e as amostras com maior conteúdo de água inicial tiveram maiores concentrações de equilíbrio. Entretanto, ao comparar as amostras de amido de milho gelatinizado e não-gelatinizado, observou-se que o tratamento térmico resultou no decréscimo da concentração de equilíbrio entre amostra com mesma concentração de amido. Por exemplo, as amostras do grupo GC50 tiveram menor concentração de equilíbrio que as amostras do grupo RC50. Comportamento semelhante foi observado entre os grupos GC90 e RC90.

O grânulo de amido “in natura” e não-gelatinizado absorve água no interior dos grânulos estruturas hélice de amilopectina e amilose, e resulta no inchamento destes grânulos (SAJILATA; SINGHAL; KULKARNI, 2006). Estas estruturas mais organizadas as quais contêm água no interior dos grânulos dificultam a saída de água durante a secagem convectiva, e a concentração de equilíbrio destas amostras não-gelatinizadas é maior. Por outro lado, quando ocorre a gelatinização a qual é perda da organização estrutural devido a lixiviação da amilose da fase granular para a fase aquosa, isso resulta em maior desidratação das amostras que foram submetidas ao tratamento térmico (ASCHERI et al., 2009; DENARDIN; SILVA, 2009).

Tabela 8. Temperatura do ar de secagem, umidade inicial e umidade de equilíbrio e umidade crítica.

Amostra	T (°C)	X^0 (kg/kg)	X^{eq} (kg/kg)	c_2^0 (mol/m ³)	c_2^{eq} (mol/m ³)	c_1^{sat} (mol/m ³)	$K_p \cdot 10^{-4}$ (-)
RC50T50	50	9.21 ±1.30	1.13 ±0.10	52839.6	31059.4	4.6	1.48
RC50T60	60	12.58 ±0.11	0.93 ±0.05	54264.5	28195.2	7.2	2.55
RC50T70	70	8.62 ±0.88	0.98 ±0.21	52490.8	28918.3	11.0	3.79
RC90T50	50	1.87 ±0.14	0.19 ±0.03	42954.6	10733.6	4.6	4.28
RC90T60	60	1.89 ±0.22	0.22 ±0.04	43067.0	12077.0	7.2	5.96
RC90T70	70	1.71 ±0.16	0.19 ±0.03	41573.9	10283.8	11.0	10.7
GC50T50	50	7.36 ±0.06	0.61 ±0.01	51857.7	22284.1	4.6	2.06
GC50T60	60	7.51 ±1.59	0.48 ±0.08	51983.4	19068.6	7.2	3.78
GC50T70	70	6.63 ±1.56	0.27 ±0.04	51184.3	12577.9	11.0	8.71
GC90T50	50	2.30 ±0.07	0.16 ±0.04	44884.1	8886.7	4.6	5.17
GC90T60	60	2.52 ±0.39	0.17 ±0.01	46099.0	9525.7	7.2	7.56
GC90T70	70	2.42 ±0.11	0.13 ±0.01	45611.9	7235.0	11.0	15.10

Fonte: (PRÓPRIA AUTORIA).

4.6. Descrição do volume de encolhimento com teor de umidade.

As amostras não-gelatinizadas (RC50 e RC90) e gelatinizadas a 80 °C (GC50 e GC90) foram submetidas à secagem convectiva, a 60 °C, e retiradas periodicamente para determinação do peso e dimensões. Pode ser visto como foi feito a medida das amostras para determinar o encolhimento nas Figura 26, Figura 27, Figura 28, Figura 29.

Figura 26. Amostras de Concentração de 50% (RC50) antes e depois de seco a temperatura de 60°C.

Fonte: PRÓPRIA AUTORIA.

Figura 27. Amostras de Concentração de 50% gelatinizado (GC50) antes e depois de seco a temperatura de 60°C.

Fonte: PRÓPRIA AUTORIA.

Figura 28. Amostras de Concentração de 90% (RC90) antes e depois de seco a temperatura de 60°C.

Fonte: PRÓPRIA AUTORIA.

Figura 29. Amostras de Concentração de 90% gelatinizado (GC90) antes e depois de seco a temperatura de 60°C.

Fonte: PRÓPRIA AUTORIA.

A partir das medidas de diâmetro e espessura das amostras fatiadas em discos, foi possível relacionar os valores de encolhimento e umidade base seca. A Figura 30 mostra os valores experimentais e ajuste linear para as amostras formuladas com 50% e 90% de amido de milho em sua composição.

O material foi considerado como sendo isotrópico, ou seja, as propriedades do material foram homogêneas durante a secagem. Desta forma, foi considerado que as

medidas de encolhimento foram proporcionais para a espessura e diâmetro das amostras.

Figura 30. Ajuste linear para o encolhimento volumétrico dos discos em relação ao adimensional de umidade em base seca.

Fonte: (PRÓPRIA AUTORIA).

Os perfis de umidade ao longo do tempo de secagem foram obtidos experimentalmente pela pesagem das amostras. O encolhimento ao longo do tempo foi predito a partir das correlações linear apresentadas na Figura 30. Então, os perfis de umidade foram convertidos em cinéticas de encolhimento, que apresentaram um decréscimo exponencial, como descrito pela Eq. 9.

A Tabela 9 mostra os coeficientes de ajuste $k_{2,1}$ e $k_{2,2}$ obtidos pela regressão do modelo exponencial de encolhimento com o tempo de secagem. O modelo exponencial descreveu as medidas de encolhimento experimentais, e foi incorporado à solução analítica do modelo de difusão de Fick, no estudo de Caso 2.

Tabela 9. Coeficientes de ajuste para o modelo exponencial de encolhimento (V/V_0) em função do tempo de secagem em segundos.

Amostra	$k_{2,1}$	$k_{2,2}$	RMSE	R ²
RC50T50	0.202 ±0.004	3452.6 ±55.2	0.0148	0.9950
RC50T60	0.140 ±0.007	2607.8 ±65.3	0.0241	0.9897
RC50T70	0.195 ±0.006	1696.2 ±44.2	0.0259	0.9863
RC90T50	0.595 ±0.002	2762.8 ±59.6	0.0110	0.9882
RC90T60	0.601 ±0.002	2115.7 ±41.3	0.0096	0.9901
RC90T70	0.591 ±0.002	1547.5 ±33.4	0.0112	0.9893
GC50T50	0.163 ±0.003	3011.7 ±41.2	0.0145	0.9956
GC50T60	0.148 ±0.003	2382.3 ±32.0	0.0145	0.9957
GC50T70	0.123 ±0.004	1936.1 ±30.6	0.0175	0.9942
GC90T50	0.500 ±0.002	5652.1 ±108.7	0.0122	0.9899
GC90T60	0.496 ±0.002	3955.7 ±67.3	0.0109	0.9915
GC90T70	0.489 ±0.002	3437.5 ±78.2	0.0144	0.9833

Fonte: (PRÓPRIA AUTORIA).

4.7. Modelagem Matemática da Secagem Convectiva

A Tabela 10 apresenta os valores de difusividade mássica efetiva (D_{eff}) obtidas pela regressão least-square dos modelos matemáticos propostos nos estudos de caso 1, 2 e 3. Todos os modelos tiveram bom ajuste aos dados experimentais e os testes de ajuste RMSE e R² indicaram baixa discrepância entre os valores observados e preditos. Um bom ajuste indica baixos valores de RMSE e elevados valores de R².

Tabela 10. Resultados de difusividade efetiva para os três casos de estudo e os parâmetros estatísticos.

Amostra	Caso 1: Modelo de Fick			Caso 2: Modelo de Fick + encolhimento			Caso 3: Modelo COMSOL		
	$D_{eff} \cdot 10^{10}$ (m ² /s)	RMSE	R ²	$D_{eff} \cdot 10^{10}$ (m ² /s)	RMSE	R ²	$D_{eff} \cdot 10^{10}$ (m ² /s)	RMSE	R ²
RC50T50	5.77	0.0618	0.9702	1.16	0.0381	0.9886	4.20	0.0269	0.9908
RC50T60	8.06	0.0771	0.9581	1.46	0.0354	0.9912	5.46	0.0343	0.9865
RC50T70	11.63	0.0717	0.9578	2.25	0.0277	0.9937	6.58	0.0581	0.9585
RC90T50	6.71	0.0558	0.9631	3.30	0.0260	0.9920	3.64	0.0560	0.9510
RC90T60	8.66	0.0515	0.9654	4.31	0.0243	0.9923	4.42	0.0632	0.9337
RC90T70	12.13	0.0610	0.9635	5.95	0.0287	0.9919	6.16	0.0703	0.9321
GC50T50	4.98	0.0520	0.9736	0.86	0.0435	0.9815	3.39	0.0235	0.9921
GC50T60	6.26	0.0516	0.9741	1.04	0.0460	0.9793	3.78	0.0301	0.9869
GC50T70	7.74	0.0551	0.9705	1.21	0.0482	0.9774	4.40	0.0346	0.9831
GC90T50	3.29	0.0168	0.9972	1.27	0.0441	0.9804	1.65	0.0768	0.8967
GC90T60	4.74	0.0144	0.9975	1.83	0.0406	0.9804	2.38	0.0575	0.9381
GC90T70	5.22	0.0104	0.9984	1.97	0.0485	0.9656	2.77	0.0503	0.9439

Fonte: (PRÓPRIA AUTORIA).

O estudo de Caso 1 (Figura 31) considerou o modelo analítico da segunda lei de Fick e sem encolhimento, que descreve a cinética de secagem para materiais homogêneos. O modelo do Caso 1 se ajustou melhor para as amostras do grupo GC90, que contém 90% de amido de milho gelatinizado. A gelatinização do amido resultou produção de uma matriz homogênea de amido-alginato, em que a água está distribuída uniformemente no material. A secagem das amostras GC90 foi a mais lenta, e a umidade atingiu o equilíbrio somente após o tempo de 21600 s (6 h), como observado na Fig. 31 (31j-31l). As amostras GC90 apresentaram o menor encolhimento (54.2%), o que justifica o melhor ajuste pelo modelo Caso 1, sem a inclusão do termo de encolhimento. Os valores do coeficiente de difusão para o grupo GC90 estiveram entre $3.29 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (GC90T50) e $5.22 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (GC90T70), e foram os menores valores de coeficiente de difusão.

Figura 31. Perfis de secagem experimentais e modelos de adaptação obtidos a partir dos estudos de caso 1.

Fonte: (PRÓPRIA AUTORIA).

O estudo de Caso 2 (Figura 32) usou o modelo analítico da segunda Lei de Fick e incluiu o termo de encolhimento isotrópico (Eq. 10-11), em que o encolhimento unidimensional (L/L_0) foi proporcional ao encolhimento volumétrico (V/V_0). O modelo do Caso 2 teve bom ajuste para as amostras do grupo RC90, que contém 90% de amido de milho nativo e não-gelatinizado. As amostras RC90 possuem matriz sólida heterogênea, em que os grânulos de amido foram aglomerados por ligações de géis de alginato de cálcio (Figura 25). A umidade de equilíbrio para as amostras RC90 foi obtida a 10800 s (3 h), como descrito pela Fig. 32d-32f, em que se obteve a metade do tempo de secagem das amostras contendo amido gelatinizado GC90. A inclusão da função exponencial para o encolhimento explicou melhor a pseudo taxa de secagem constante no período de 0 a 3000 s, em que é observado um decréscimo linear da umidade (XR), e corrobora com estudos sobre secagem de alimentos que apresentaram encolhimento (CRAPISTE; ROTSTEIN, 1997).

Após 3000 s, o período de decréscimo da taxa de secagem é observado. As amostras RC90 tiveram encolhimento total (V/V_0) de 53.8%, e consiste em uma redução de tamanho ligeiramente superior às amostras contendo amido gelatinizado. Os coeficientes de difusão obtidos para o grupo RC90 variaram de $3.30 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (RC90T50) a $5.95 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (RC90T70).

As amostras contendo 50% de amido de milho (RC50 e GC50) e tiveram as maiores umidades iniciais. A fração de água contida nestes géis foi cerca de 86.1 g/100g w.b. e a secagem resultou em altos valores de encolhimento. Por exemplo, as amostras RC50 apresentaram encolhimento total (V/V_0) de 11.6%, enquanto as amostras GC50 apresentaram 15.3%. O modelo Caso 1 apresentou maior discrepância de ajuste entre os dados preditos e experimentais, pois o termo de encolhimento não foi considerado no caso de estudo 1. O modelo Caso 2 mostrou bom ajuste pelo fato de incluir a função exponencial de encolhimento ao modelo de difusão. Entretanto, o modelo Caso 2 apresentou limitações, pois o encolhimento unidimensional é uma proposição teórica. Além disso, o termo de encolhimento foi obtido pelo ajuste da função exponencial aos dados experimentais, e qualquer falta de ajuste resultaria em desvios no perfil de secagem.

Figura 32. Perfis de secagem experimentais e modelos de adaptação obtidos a partir dos estudos de caso 2.

Fonte: (PRÓPRIA AUTORIA).

A solução numérica pelo método de elementos finitos (Figura 33) foi implementada como estudo de Caso 3 com o objetivo de explicar os perfis de secagem de amostras com grande redução de volume. O modelo considerou o encolhimento bidimensional, e a deformação do sólido foi explicada pela quantidade de água líquida que migrou do sólido gel para o ar de secagem. A velocidade de movimentação das fronteiras foi calculada a partir do fluxo molar normal (J_n), como descrito pela Eq. 32. A Tabela 10 mostra que o modelo Caso 3 apresentou melhor ajuste para a maioria dos perfis de cinética de secagem das amostras RC50 e GC50. O termo de encolhimento também descreveu adequadamente o período de pseudo taxa de secagem constante e o bom ajuste é mostrado pelas Fig. 33a-33e e Fig. 33g-33i. As amostra contendo 50% de amido não-gelatinizado (RC50) apresentaram coeficientes de difusão na faixa de $4.20 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (RC50T50) a $6.58 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (RC50T70).

Estes valores foram superiores aos coeficientes de difusão obtidos para as amostras contendo 50% de amido gelatinizado (GC50), que variaram de $3.39 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (GC50T50) a $4.40 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (GC50T70).

Os resultados indicaram que a gelatinização do amido de milho no gel obteve uma maior distribuição homogênea da água na matriz sólida e resultou em maior capacidade de ligação da água pela matriz sólida. A secagem destes géis tornou-se mais lenta que quando comparadas com os materiais que não contêm amido gelatinizado, observado pelos menores valores de coeficientes de difusão mássica efetiva (LV et al., 2011).

Figura 33. Perfis de secagem experimentais e modelos de adaptação obtidos a partir dos estudos de caso 3.

Fonte: (PRÓPRIA AUTORIA).

Figura 34. Comparação dos perfis de secagem experimentais e modelos de adaptação obtidos a partir dos estudos de caso 1, 2 e 3.

Fonte: (PRÓPRIA AUTORIA).

4.8. Perfis bidimensionais obtidos da modelagem do estudo de caso 3

O modelo COMSOL (Caso de estudo 3) computou o perfil de escoamento bidimensional do ar de secagem durante a secagem da fatia de gel, como mostrado pela Figura 35, Figura 36, Figura 37 e Figura 38. A velocidade do ar na entrada do túnel foi igual a 0,5 m/s, e ao redor do sólido foi desenvolvido um perfil de velocidade que contribuiu para a migração de umidade por convecção, no domínio ar.

Nas figuras abaixo é observado que as dimensões mudam ao longo do período de secagem e cada figura tem dimensões diferentes, mas o perfil de velocidade desenvolvido não muda entre os diferentes grupos. O perfil de velocidade modificou durante a secagem em um determinado grupo, devido ao achatamento das amostras

ocasionado pelo encolhimento. A ilustração dos perfis nos instantes inicial (10 s) são apresentadas pelas figuras 35a, 36a, 37a e 38a e no final da secagem (25000 s) são apresentados pelas figuras 35b, 36b, 37b e 38b.

Figura 35. Distribuição de velocidades do ar obtidos pelo estudo de caso 3 (modelo COMSOL) descrevendo o fluxo de ar sobre os discos de gel durante a secagem da amostra RC50T50.

Fonte: (PRÓPRIA AUTORIA).

Figura 36. Distribuição de velocidades do ar obtidos pelo estudo de caso 3 (modelo COMSOL) descrevendo o fluxo de ar sobre os discos de gel durante a secagem da amostra RC90T50.

Fonte: (PRÓPRIA AUTORIA).

Figura 37. Distribuição de velocidades do ar obtidos pelo estudo de caso 3 (modelo COMSOL) descrevendo o fluxo de ar sobre os discos de gel durante a secagem da amostra CG50T50.

Fonte: (PRÓPRIA AUTORIA).

Figura 38. Distribuição de velocidades do ar obtidos pelo estudo de caso 3 (modelo COMSOL) descrevendo o fluxo de ar sobre os discos de gel durante a secagem da amostra CG90T50.

Fonte: (PRÓPRIA AUTORIA).

O modelo COMSOL também determinou o perfil de concentração molar de água no domínio sólido. As figuras abaixo mostram a distribuição da concentração molar no domínio sólido e a forma 2D do disco da geometria, calculados para diferentes de tempos de secagem. Os perfis mostram a variação de volume com a migração de água do domínio sólido, e que resultaram no encolhimento dos discos de géis.

A Figura 39, Figura 40 e Figura 41 ilustram a secagem do grupo do RC50 nos tempos de secagem 0, 1000, 3000 e 10000 s em todas as temperaturas testadas (50 °C, 60 °C e 70 °C). A amostra RC50T50 atingiu a umidade de equilíbrio após 13000

s, amostra RC50T60 atingiu a umidade de equilíbrio após 9000 s e a amostra RC50T70 atingiu a umidade equilíbrio após 7000 s o que indica que com o aumento da temperatura de secagem, os discos de gel amido-alginato secam mais rápido e esse fenômeno pode ser observado quando comparamos as figuras (c). Neste ponto, o maior encolhimento total (V/V^0) para o grupo de secagem RC50 foi igual a 11,6 % $\pm$ 1,4 % o que indica que as amostras desse grupo de secagem começaram a operação de secagem com uma concentração molar inicial de água alta em sua composição e perdeu ao redor de 88% do seu volume inicial.

Figura 39. Perfis de concentração molar de água obtidos por estudo de caso 3 COMSOL para amostras RC50T50.

Fonte: (PRÓPRIA AUTORIA).

Figura 40. Perfis de concentração molar de água obtidos por estudo de caso 3 COMSOL para amostras RC50T60.

Fonte: (PRÓPRIA AUTORIA).

Figura 41. Perfis de concentração molar de água obtidos por estudo de caso 3 COMSOL para amostras RC50T70.

Fonte: (PRÓPRIA AUTORIA).

A Figura 42, Figura 43 e Figura 44 mostra a secagem do grupo do GC50 nos tempos de secagem 0, 1000, 3000 e 10000 s em todas as temperaturas testadas (50 °C, 60 °C e 70 °C). A amostra GC50T50 atingiu a umidade de equilíbrio após 14000 s, amostra GC50T60 atingiu a umidade de equilíbrio após 11000 s e a amostra GC50T70 atingiu a umidade de equilíbrio após 10000 s o que mostra que com o aumento da temperatura de secagem, os discos de gel amido-alginato secam mais rápido e podemos observar esse fenômeno comparando as figuras (c). Quando comparamos as amostras de amido nativo (RC50) e amido gelatinizado (CG50) pode-se observar que o tempo de secagem do amido gelatinizado foi ligeiramente maior evidenciado pelo fato que quando o amido de milho é gelatinizado, ele aumenta a capacidade de ligação da água pela matriz sólida (LV et al., 2011). No final da secagem, o encolhimento total (V/V^0) para o grupo de secagem CG50 foi igual a 15,3 %, perdendo cerca de 85 % do seu volume inicial e podemos observar que a concentração molar inicial do grupo CG50 é muito parecido com o grupo de secagem RC50 o que indica que as amostras desse grupo de secagem continham grande volume de água em sua composição.

Figura 42. Perfis de concentração molar de água obtidos por estudo de caso 3 COMSOL para amostras CG50T50.

Fonte: (PRÓPRIA AUTORIA).

Figura 43. Perfis de concentração molar de água obtidos por estudo de caso 3 COMSOL para amostras CG50T60.

Fonte: (PRÓPRIA AUTORIA).

Figura 44. Perfis de concentração molar de água obtidos por estudo de caso 3 COMSOL para amostras CG50T70.

Fonte: (PRÓPRIA AUTORIA).

A Figura 45, Figura 46 e Figura 47 mostra a secagem do grupo RC90 nos tempos de secagem 0, 1000, 3000 e 10000 s em todas as temperaturas testadas (50 °C, 60 °C e 70 °C). A amostra RC90T50 atingiu a umidade de equilíbrio após 15000 s, amostra RC90T60 atingiu a umidade de equilíbrio após 13000 s e a amostra RC90T70 atingiu a umidade de equilíbrio após 8000 s o que mostra que com o aumento da temperatura de secagem, os discos de gel amido-alginato secam mais rápido e podemos observar esse fenômeno comparando as figuras (c). A concentração molar inicial de água do grupo de secagem RC90 é menor em comparação com os grupos RC50 e CG50 devido a quantidade amido na formulação nos corpos de prova e pode ser observado ao comparar as figuras (a) dos perfis de distribuição de concentração molar de água. No final da secagem do grupo RC90, o maior encolhimento total (V/V^0) para o grupo de secagem RC90 foi igual a 53,8 % $\pm$ 3,5 %, perdendo 46% do seu volume inicial devido que na formulação desse grupo de secagem tinha mais amido de milho na formulação e portanto a quantidade de água evaporada é menor em comparação com os grupos RC50 e CG50.

Figura 45. Perfis de concentração molar de água obtidos por estudo de caso 3 COMSOL para amostras RC90T50.

Fonte: (PRÓPRIA AUTORIA).

Figura 46. Perfis de concentração molar de água obtidos por estudo de caso 3 COMSOL para amostras RC90T60.

Fonte: (PRÓPRIA AUTORIA).

Figura 47. Perfis de concentração molar de água obtidos por estudo de caso 3 COMSOL para amostras RC90T70.

Fonte: (PRÓPRIA AUTORIA).

A Figura 48, Figura 49, Figura 50 ilustra a secagem do grupo CG90 nos tempos de secagem de 0, 1000, 3000, 10000, 15000 e 30000 s em todas as temperaturas testadas (50 °C, 60 °C e 70 °C). A amostra GC90T50 atingiu a umidade de equilíbrio após 28000 s, amostra GC90T60 atingiu a umidade de equilíbrio após 24000 s e a amostra GC90T70 atingiu a umidade de equilíbrio após 22000 s o que mostra que com o aumento da temperatura de secagem, os discos de gel amido-alginato secam mais rápido e podemos observar esse fenômeno comparando as figuras (c). A secagem desse grupo de secagem CG90 assim como no grupo CG50 foi mais demorada em comparação com a secagem dos grupos com amido nativo, devido ao aumento de capacidade de ligação da água com a matriz sólida devido a gelatinização do amido de milho (LV et al., 2011). No final da secagem, o encolhimento total (V/V^0) para o grupo de secagem GC90 foi igual a $54,2 \% \pm 3,5 \%$, perdendo 45% do seu volume inicial. O grupo de secagem CG90 assim como o RC90 devido a quantidade de amido de milho em sua formação, começaram a operação de secagem com menor concentração molar de água.

Figura 48. Perfis de concentração molar de água obtidos por estudo de caso 3 COMSOL para amostras CG90T50.

Fonte: (PRÓPRIA AUTORIA).

Figura 49. Perfis de concentração molar de água obtidos por estudo de caso 3 COMSOL para amostras CG90T60.

Fonte: (PRÓPRIA AUTORIA).

Figura 50. Perfis de concentração molar de água obtidos por estudo de caso 3 COMSOL para amostras CG90T70.

Fonte: (PRÓPRIA AUTORIA).

O grupo de secagem RC50 e GC50 tinham uma maior concentração molar de água no começo da secagem em comparação com os grupos RC90 e GC90 como pode ser observado comparando a figuras (a) dos perfis de concentração molar de água. Os grupos de secagem GC50 e GC90 apresentaram tempos de secagem superior e menor encolhimento total em relação aos grupos RC50 e GC50 e isso pode ser explicado que após a gelatinização do amido forma-se um enredamento das substancias que estavam dentro do grânulo de amido com ligações mais fortes e isso acarreta em uma conformação que dificulta o encolhimento e o tempo de secagem

até o equilíbrio se torna mais demorado (LV et al., 2011; ASCHERI et al., 2009; DENARDIN; SILVA, 2009).

O modelo ilustrou as bordas dos discos desidratadas como sendo cuneiforme e este mesmo fenômeno foi observado para as amostras experimentais. As bordas da fatia com ângulo de 90° foram desidratadas mais rapidamente e o encolhimento nesta região do sólido foi mais acentuado, resultando no enrijecimento desta porção do sólido durante o período inicial da secagem. As figuras (b) e (c) mostram que lado esquerdo da geometria apresentou maior encolhimento e menor umidade do sólido. A maior taxa de secagem nesta região foi decorrente do maior fluxo convectivo, ocasionado pela maior velocidade local (Fig. 35, Fig. 36, Fig.37 e Fig.38). Entretanto, após concluída a secagem do sólido, o modelo não produziu diferenças entre as faces da geometria. O formato das amostras experimentais apresentou pequenas deformações relacionadas à interdependência entre o módulo elástico e a umidade do sólido (AJANI et. al, 2017).

4.9. Efeito do encolhimento na taxa de secagem

A Figura 51 ilustra alguns exemplos de curva de secagem e o respectivo perfil de taxa de secagem, obtido pela derivada de primeira ordem dos modelos de secagem.

O modelo de Fick (Caso 1) teve melhor ajuste para as amostras de amido gelatinizado GC90, que apresentaram a menor variação de encolhimento ($V/V^0 = 54.2\%$). O tempo de secagem destas amostras foram os mais longos, devido à forte ligação da água na matriz de amido gelatinizado e alginato de cálcio. A taxa de secagem foi decrescente para todo o período de secagem, sem qualquer desvio, o que indica que a secagem destes géis segue a lei de Fick.

O modelo Fick-Encolhimento (Caso 2) teve bom ajuste para as amostras RC90, contendo amido nativo e não-gelatinizado. Estas amostras apresentaram secagem em menor tempo e maior encolhimento ($V/V^0 = 53.8\%$) que as amostras gelatinizadas GC90. O encolhimento decorrente da migração de água produziu um desvio nos perfis RC90T50, no período entre 1000 e 2500 s, que contribuiu para o aumento da taxa de secagem.

O modelo COMSOL (Caso 3) apresentou bom ajuste para as amostras com maior conteúdo de água RC50 e GC50. Estas amostras tiveram maior conteúdo de umidade que as amostras contendo 90% de amido (RC90 e GC90), resultando em

maior encolhimento ($V/V^0 = 11.6\%$). A Figura 51 (c1,c2) apresenta os perfis de secagem para a amostra RC50T50. No período entre 700 e 3000 s, a taxa de secagem permaneceu constante a 0.0012 kg/kg.s, e também indica a ocorrência de maior migração de água nas amostras RC50 e GC50, em relação às amostras com menor conteúdo de água (RC90 e GC90).

Figura 51. Efeitos do encolhimento na razão de umidade e nos perfis de taxa de secagem.

Fonte: (PRÓPRIA AUTORIA).

5. CONCLUSÃO

O modelo de difusão de Fick descreveu a secagem de discos de géis de amido-alginato pela solução analítica e métodos de elementos finitos em COMSOL. O termo de encolhimento foi implementado para obter melhor ajuste dos modelos aos perfis de secagem. Os valores de difusividade mássica efetiva variaram entre $3.3 \cdot 10^{-10}$ e $6.0 \cdot 10^{-10} m^2/s$, e foram obtidos a partir do melhor ajuste pelos estudos de caso.

As amostras contendo maior quantidade de água (RC50 e GC50) foram as que tiveram maior encolhimento e melhor ajustadas pelo modelo COMSOL (Caso 3). Neste caso, a taxa de secagem apresentou um período de taxa de secagem pseudo-constante, resultando em um menor tempo de secagem para o sólido atingir a umidade de equilíbrio.

As amostras contendo 90% de amido não-gelatinizado (RC90) tiveram melhor ajuste pelo modelo de Fick com inclusão do termo de encolhimento (Caso 2). A inclusão do termo exponencial de encolhimento na solução analítica da segunda lei de Fick, permitiu descrever o período em que a taxa de secagem decresce mais lentamente, que quando comparado com modelos predominantemente fickianos.

As amostras contendo 90% de amido gelatinizado (GC90) tiveram o menor encolhimento. A água apresentou forte ligação com a estrutura de amido gelatinizado e alginato de cálcio, e a secagem destes sólidos foi mais lenta. O período de taxa decrescente caracterizou estas amostras, e o modelo de Fick (Caso 1) foi o que produziu melhor ajuste.

A difusão foi o principal mecanismo de transferência de massa em géis de amido-alginato. Entretanto, o encolhimento das amostras modificou o perfil de secagem de géis amido-alginato, resultando em um período de taxa de secagem pseudo-constante, em que há maior taxa de secagem que quando comparado com os modelos em que a taxa é sempre decrescente. Portanto, a inclusão do termo de encolhimento foi essencial para melhor descrição da secagem destes biopolímeros.

REFERÊNCIAS

- AJANI, C.; KUMAR, A., CURCIO, S. and TEKASAKUL, P. **Parametric study and shrinkage modelling of natural rubber sheet drying using COMSOL Multiphysics**, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, v.243, 2017, doi: 10.1088/1757-899X/243/1/012012.
- AOAC INTERNATIONAL. Official methods of analysis. 16^a ed., 3^a rev. Gaithersburg: Published by AOAC International, 1997. v.2, cap. 32, p.1-43.
- ASCHERI, D. P. R. et al. Propriedades termodinâmicas de adsorção de água do amido de rizomas do lírio-do-brejo (*Hedychium coronarium*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29, n. 2, p. 454–462, 2009.
- BALANČ, B. et al. Calcium-Alginate-Inulin Microbeads as Carriers for Aqueous Carqueja Extract. **Journal of Food Science**, v. 81, n. 1, p. E65–E75, 2016.
- BARBOSA-CÁNOVAS, G. V.; SCHMIDT, S.; FONTANA, A. **Water Activity in Foods: Fundamentals and Applications**. Hoboken: WileyBlackwell, 2008.
- CASTRO, A. M.; MAYORGA, E. Y.; MORENO, F. L. Mathematical modelling of convective drying of fruits: A review. **Journal of Food Engineering**, v. 223, p. 152–167, 2018.
- CHAPRA, S. C.; CANALE, R. P.. **Métodos Numéricos para Engenharia**. 5. ed. New York: Amgh Editora Ltda, 2011. 825 p.
- CHOI, Y; OKOS, M.R. Effects of temperature and composition on thermal properties of foods **Journal of Food Process and Applications**, 1(1). 93-101. 1986.
- CHUA, K.J.; MUJUMDAR, A.S.; CHOU, S.K.. Intermittent drying of bioproducts—an overview. **Bioresource Technology**, Singapore, v. 90, n. 3, p.285-295, maio 2003.
- COPELAND, L.; BLAZEK, J.; SALMAN, H.; TANG, M. C. Form and functionality of starch. **Food Hydrocolloids**, v. 23, p. 1527-1534, 2009.
- CORRÊA, Jefferson Luiz Gomes; BRAGA, Alice Murteira Pinheiro; HOCHHEIN, Marília; SILVA, Maria Aparecida. The Influence of Ethanol on the Convective Drying of Unripe, Ripe, and Overripe Bananas, **Drying Technology**, 30:8, p. 817-826, DOI: 10.1080/07373937.2012.667469. 2012.
- CRANK, J.. **THE MATHEMATICS OF DIFFUSION**. 2. ed. Londres: Oxford University Press, 1975. 414 p.
- CRAPISTE, G. H.; ROTSTEIN, E.. Design and Performance Evaluation of Dryers. In: VALENTAS, K. J.; ROTSTEIN, E.; SINGH, R. P.. **Handbook of Food Engineering Practice**. Boca Raton: CRC Press, 1997. Cap. 4. p. 132-173. ISBN 9781420049077
- CUSSLER, E.L., Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems, Cambridge University Press, Cambridge, 3rd ed., 647p., ISBN: 9780521871211, 2009.

DAVILA, Rosa Fabiana Zabalaga. **Mathematical modeling of drying process of unripe banana slices**. 2016. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.

DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. DA. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, v. 39, n. 3, p. 945–954, 2009.

DEFRAEYE, T. Impact of size and shape of fresh-cut fruit on the drying time and fruit quality. **Journal of Food Engineering**, v. 210, p. 35–41, 2017.

FELTRE, G. Estudo das alterações na microestrutura de partículas de amido de milho em processos de granulação. 2015. 138 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2015.

FELTRE, G. et al. Production of Thermal-Resistant Cornstarch-Alginate Beads by Dripping Agglomeration. **International Journal of Food Engineering**, v. 14, n. 1, 26 jan. 2018.

FLORES-ANDRADE, E.; PASCUAL-PINEDA, L. A.; JIM, M. LWT - **Food Science and Technology**. Effect of water activity on the stability of Lactobacillus paracasei capsules. v. 60, p. 346–351, 2015.

GENSKOW, L.R. et al. Psychrometry, Evaporative Cooling, and Solids Drying. In: PERRY, R. H. et al. **Perry's Chemical Engineers**. 8. ed. Nova Iorque: McGraw-hill, 2008. Cap. 12. p. 1-113.

GILAT, A.; SUBRAMANIAM, V.. **Métodos Numéricos para Engenheiros e Cientistas: Uma introdução com aplicações usando o MATLAB**. Porto Alegre: Bookman, 2008. 474 p.

HAM, J. A.; BEMILLER, J. N. Preparation and physical characteristics of slowly digesting modified food starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 67, n. 67, p. 366-374, 2007.

HAUG, A.; SMIDSRØD, O. The effect of divalent metals on the properties of alginate solutions. **Acta Chemica Scandinavica**, v. 19, p. 341-351, 1965.

INCROPERA, F.P.; BERGMAN, T.L.; LAVINE, A.S., Fundamentals of Heat and Mass Transfer, John Wiley & Sons, 7th ed., 1048p., ISBN 9781118137253, 2011.

IWAKI, Y. O. **Eletrólitos sólidos poliméricos a base de alginato de sódio**. 2010. 88 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2010.

KAWAGUTI, H. Y.; SATO, H. H. Produção de isomaltulose, um substituto da sacarose, utilizando glicosiltransferase microbiana. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 134–143, 2008.

KHAN, M. I. H. et al. Determination of appropriate effective diffusivity for different food materials. *Drying Technology*, v. 35, n. 3, p. 335–346, 2017.

KUMAR, C. et al. Multiphase porous media model for intermittent microwave convective drying (IMCD) of food. **International Journal of Thermal Sciences**, v. 104, p. 304–314, 2016.

KUMAR, C.; MILLAR, G. J.; KARIM, M. A. Effective Diffusivity and Evaporative Cooling in Convective Drying of Food Material. **Drying Technology**, v. 33, n. 2, p. 227–237, 2015.

LAI, L. S.; KOKINI, J. L.. Physicochemical changes and rheological properties of starch during extrusion. (A review). **Biotechnology Progress**, New Jersey, v. 7, n. 3, p.251-266, maio 1991. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1021/bp00009a009>.

LV, X. et al. Characterization of Water Binding and Dehydration in Gelatinized Starch. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 1, p. 256–262, 12 jan. 2011.

MAYOR, L.; SERENO, A. M. Modelling shrinkage during convective drying of food materials: a review. **Journal of Food Engineering**, v.61, p. 373-386, 2004.

MUJUMDAR, Arun S. (Ed.). **Handbook of Industrial Drying**: Chapter 1: Principles, Classification, and Selection of Dryers. 3. ed. New York: Crc Press, 2006. 1312 p.

MURRAY, F. W. **On the Computation of Saturation Vapor Pressure****Journal of Applied Meteorology**, 1967. Disponível em:
<<http://journals.ametsoc.org/doi/abs/10.1175/15200450%281967%29006%3C0203%3AOTCOSV%3E2.0.CO%3B2>>.

OLIVEIRA, D. C. de. **EFEITO DA SECAGEM SOLAR E EM ESTUFA CONVECTIVA SOBRE AS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS E REOLÓGICAS DO POLVILHO AZEDO**. 2016. 336 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

PEREIRA, N. R.; GODOI, F. C.; ROCHA, S. C. S. Drying of Starch Suspension in Spouted Bed with Inert Particles: Physical and Thermal Analysis of Product. **Drying Technology**, v. 28, n. 11, p. 1288–1296, 5 nov. 2010.

PERUSSELLO, C. A. et al. Heat and mass transfer modeling of the osmo-convective drying of yacon roots (*Smallanthus sonchifolius*). **Applied Thermal Engineering**, v. 63, n. 1, p. 23–32, 2014.

RAGHAVAN, G. S. V. et al. A method of determination of concentration dependent effective moisture diffusivity. **Drying Technology**, v. 13, n. 5–7, p. 1477–1488, 1995.

ROJAS-MORENO, S. et al. Effect of the cross-linking agent and drying method on encapsulation efficiency of orange essential oil by complex coacervation using whey protein isolate with different polysaccharides. **Journal of Microencapsulation**, v. 35, n. 2, p. 165–180, 17 fev. 2018.

SABAREZ, H. T. Computational modelling of the transport phenomena occurring during convective drying of prunes. **Journal of Food Engineering**, v. 111, n. 2, p. 279–288, 2012.

SAJILATA, M. G.; SINGHAL, R. S.; KULKARNI, P. R. Resistant starch - A review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 5, n. 1, p. 1–17, 2006.

SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C.; HUBINGER, M. D.; ROQUES, M. A. Mechanical, water vapor barrier and thermal properties of gelatin based edible films. **Food Hydrocolloids**, v. 15, p. 42-432, 2001.

SUN, D. et al. Effects of gelling bath on the physical properties of alginate gel beads and the biological characteristics of entrapped HepG2 cells. **Biotechnology and Applied Biochemistry**, n. July 2016, p. 263–273, 2017.

THAKHIEW, W.; WAISAYAWAN, P.; DEVAHASTIN, S. Comparative evaluation of mathematical models for release of antioxidant from chitosan films prepared by different drying methods. **Drying Technology**, v. 29, n. 12, p. 1396–1403, 2011.

US-MEDINA, U. et al. Development and characterization of spray-dried chia oil microcapsules using by-products from chia as wall material. **Powder Technology**, v. 334, p. 1–8, jul. 2018.

YU, F. et al. Influence of encapsulation techniques on the structure, physical properties, and thermal stability of fish oil microcapsules by spray drying. **Journal of Food Process Engineering**, v. 40, n. 6, p. e12576, dez. 2017.