

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ALIMENTOS  
CURSO ENGENHARIA DE ALIMENTOS  
CÂMPUS CAMPO MOURÃO – PARANÁ

RENAN FELICISSIMO MARANGONI

**Proposta de Utilização de Módulo Termoelétrico Para Avaliação  
Térmica**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CAMPO MOURÃO  
2015

RENAN FELICISSMO MARANGONI

**Utilização de Módulo Termoelétrico Para Avaliação Térmica de  
Polpa de Goiaba Liofilizada**

Trabalho de conclusão de curso de graduação, apresentado a disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, do curso de Engenharia de Alimentos do Departamento Acadêmico de Alimentos, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, *Câmpus* Campo Mourão, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Alimentos.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Karla Silva

CAMPO MOURÃO

2015



---

## TERMO DE APROVAÇÃO

Utilização de Módulo Termoelétrico Para Avaliação Térmica de Polpa de Goiaba  
Liofilizada

por

RENAN FELICISSIMO MARANGONI

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) apresentado em 30 de junho de 2015 às 14:00h como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Alimentos. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Karla Silva  
Orientador

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Roberta Leone

---

Prof. Dr. Bogdan Demczuk Junior

À meus pais, Laércio e Ana, e à minha  
companheira, Tatiane, meus maiores pilares  
que me motivam a lutar pelo que acredito e  
minha grande fonte de amor e inspiração.

**DEDICO**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a meus pais, Laercio e Ana, meus grandes incentivadores nessa árdua caminhada. Fomos alimentados por um sonho e por esse sonho trabalhamos em equipe para que o mesmo se realizasse, e apenas nós sabemos o peso do fardo que suportamos. Meu imenso amor incondicional por vocês é incondicional e dedico essa vitória a vocês.

Agradeço minha orientadora profa. Dr<sup>a</sup>. Karla Silva, pelos ensinamentos e orientações transmitidas ao longo do trabalho e pela prontidão em me ajudar nessa jornada. Agradeço pela confiança e por todo auxílio importantíssimo ao longo desse projeto. Muito obrigado.

Agradeço minha companheira Tatiane, por todo apoio, auxílio e amor dado ao longo desse 1 ano e oito meses de relacionamento, sem a sua ajuda com certeza não teria conseguido atingir meus objetivos. Muito obrigado meu amor.

Sou eternamente grato meus grandes companheiros, Guilherme, Jorge e Eduardo, que dividi a vida por cinco anos e estiveram comigo em momentos de alegria e de tristeza, me apoiando e incentivando em diversos momentos da minha vida os quais sem a ajuda de vocês eu não estaria onde estou hoje.

A meus eternos amigos e amigas: Lucas, Sara, Monise, Barbara, Priscila e Gustavo que sempre estiveram ao meu lado me dando apoio em momentos críticos da minha graduação, onde eu estava perdido e desorientado foram vocês que me deram um norte a ser seguido e por isso sou eternamente grato.

Meus eternos amigos: Stefam, Marconi, Drielli, Heliberto, Rafael, Nathália, Isadora, Paula, Tamires, Alexandre, Kézia, Fernanda, Carlos, Silvestre, Wendel, Marvim e tantos outros que aqui não cito mas que sempre estiveram comigo e à todos vocês são eternamente honrado em tê-los como amigos.

Por fim, agradeço a UTFPR – *Campus* Campo Mourão e aos professores do Departamento Acadêmico de Alimentos por terem colaborado com a minha formação.

Obrigado!

## RESUMO

MARANGONI, R. F. **Utilização de Módulo Termoelétrico Para Avaliação Térmica de Polpa de Goiaba Liofilizada**. 2015. 55 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia de Alimentos), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2015.

Métodos termo analíticos tem sido estudados desde o início do século XX e com o avanço tecnológico da instrumentação e a descoberta das aplicações dos resultados em vários setores de produção científica e industrial esse ramo tem ganhado destaque. Dos métodos de análise térmica existentes destaca-se o método *Differential Calorimetry Scanning* (DSC), que é largamente difundido para o estudo da transição vítrea de alimentos. A transição vítrea é uma transição de fase de segunda ordem que caracteriza-se pela passagem de composto de um estado cristalino organizado para um estado amorfo, onde as moléculas perdem seu arranjo organizacional e passam para uma estrutura aleatória. Um módulo termoelétrico pode ser caracterizado pela junção de duas placas de cerâmica que englobam condutores elétricos que ao inserir-se uma corrente elétrica pelos condutores ocorre a troca de calor entre as superfícies da placa gerando uma bomba de calor pelo efeito de Peltier. Este trabalho objetivou a avaliação da transição vítrea de polpa de goiaba liofilizada utilizando o módulo termoelétrico com metodologia substitutiva ao DSC. Foram preparadas quatro amostras contendo diferentes adições de sacarose (0%, 5%, 10% e 20%). As amostras foram liofilizadas e posteriormente realizou-se as análises no módulo termoelétrico a fim de determinar a transição vítrea das mesmas. Os termogramas obtidos pelo módulo termoelétrico apresentaram ruídos ao longo das análises que prejudicaram a análise da faixa de transição vítrea das amostras. Os ruídos apresentados surgiram do comportamento operacional do módulo e da passagem dos valores limites de corrente e tensão contínua admitidos pelo módulo. Propôs-se um estudo para detecção de regiões específicas do módulo para a identificação dos pontos passíveis de fixação dos sensores para medidas mais homogêneas de temperatura.

**Palavras-chaves:** Análises Térmicas, Peltier, Módulo Termoelétrico, Transição Vítrea, DSC.

## ABSTRACT

MARANGONI, R. F. **Use of Thermoelectric Module For Thermal Assessment Guava Pulp Lyophilized.** 2015. 55 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia de Alimentos), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2015.

Thermal analytical methods has been studied since the early twentieth century and with technological advancement of instrumentation and discovery of the applications of the applications in various sectors of scientific and industrial production make this branch gained prominence. From the existing thermal methods of analysis the measurement and study of transition phases in foods Differential Scanning Calorimetry method (DSC). The glass transition is a phase transition to second order characterized by the passage of a crystalline compound of the organized state to an amorphous state, which molecules lose their organizational arrangement and pass to a random structure. A thermoelectric module may be characterized by the joining of two ceramic plates which cover the electrical conductors of an electric current through conductive heat exchange occurs between the plate surface generating a heat pump by the Peltier effect. This work aimed to evaluate the glass transition lyophilized guava pulp using the thermoelectric module replacement methodology to DSC. Four samples were prepared containing different sucrose additions (0%, 5%, 10% and 20%). The samples were lyophilized and subsequently held in thermoelectric module analyzes to determine the glass transition thereof. The thermograms obtained by the thermoelectric module showed noise along the analyzes that hampered the analysis of the glass transition range of samples. The noises presented arose module operating behavior and pass the limits of current and DC voltage accepted by the module. It was proposed a study to detect specific regions module for identifying points capable of fixing the sensors to more homogeneous temperature measurements

**Keywords:** Thermal Analysis , Peltier Thermoelectric Module , Glass Transition , DSC.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Curvas representativas de Análises Térmicas. ....	13
Figura 2: Curvas representativas de Análises Térmicas. ....	14
Figura 3: Exemplos de temperatura de transição vítrea (tg) de amostras desconhecidas .....	16
Figura 4: Ilustração dos possíveis arranjos moleculares nos mais distintos estados termodinâmicos .....	17
Figura 5: Disposição interna dos elementos em placa termoelétrica típica. ....	20
Figura 6: Fluxo de calor com os portadores de carga em um dispositivo termoelétrico. .....	21
Figura 7: Principais fatores que influenciam a Calorimetria Diferencial por Varredura. ....	23
Figura 8: Equipamento de aquisição de dados HP3852A. ....	24
Figura 9: Cabo de conexão GPIB utilizado no módulo termoelétrico. ....	25
Figura 10: Fonte de Potencia HP6642A. ....	26
Figura 11: Suporte da placa de peltier com dissipador de calor antes da restauração. ....	28
Figura 12: Recuperação e fixação dos termopares na superfície da placa. ....	29
Figura 13: Disposição da amostra sobre a placa e posicionamento do isolante térmico. .....	30
Figura 14: Especificações do módulo termoelétrico. ....	31
Figura 15: Características operacionais do módulo .....	32
Figura 16: Disposição física do sistema de refrigeração termoelétrica montado. ....	33
Figura 17: Suporte da placa de Peltier com sensores após a restauração. ....	35
Figura 18: Interface gráfica do Simulink® (MATLAB®) para monitoramento das temperaturas até estado estacionário, durante período sem envio de potência elétrica. .....	36
Figura 19: Interface gráfica do Simulink® (MATLAB®) para monitoramento do módulo termoelétrico. ....	37
Figura 20: Matriz de dados típica obtida e registrada durante análises térmicas. ....	38
Figura 21: Termograma médio do termopar P para amostra sem adição de sacarose. ....	39
Figura 22: Termograma médio do termopar P1 para amostra sem adição de sacarose. .....	40
Figura 23: Termograma médio para o termopar P2 para amostra sem adição de sacarose. ....	40
Figura 24: Termograma do termopar inserido no centro da amostra para amostra sem adição de sacarose. ....	41
Figura 25: Termograma obtido pelo termopar P de amostra com adição de 5% em peso de sacarose. ....	42
Figura 26: Termograma obtido pelo termopar P1 de amostra com adição de 5% de sacarose. ....	42

Figura 27: Termograma obtido pelo termopar P2 de amostra com adição de 5% em peso de sacarose.....	43
Figura 28: Termograma obtido pelo termopar inserido no centro da amostra com adição de 5% em peso de sacarose.....	43
Figura 29: Termograma obtido pelo termopar P da amostra com adição de 10% em peso de sacarose.....	44
Figura 30: Termograma obtido pelo termopar P1 de amostra com adição de 10% de sacarose.....	44
Figura 31: Termograma obtido pelo termopar P2 de amostra com adição de 10% em peso de sacarose.....	45
Figura 32: Termograma obtido pelo termopar inserido no centro da amostra com adição de 10% em peso de sacarose.....	45
Figura 33: Termograma obtido pelo termopar P de amostra com adição de 20% em peso de sacarose.....	46
Figura 34: Termograma obtido pelo termopar P1 de amostra com adição de 20% em peso de sacarose.....	46
Figura 35: Termograma obtido pelo termopar P2 de amostra com adição de 20% em peso de sacarose.....	47
Figura 36: Termograma obtido pelo termopar inserido no interior da amostra com adição de 20% em peso de sacarose.....	47
Figura 37: Termogramas médios sobrepostos referentes ao termopar P dos tratamentos de adição de sacarose em diferentes níveis de adição.....	48
Figura 38: Termogramas médios sobrepostos referentes ao termopar P1 dos tratamentos de adição de sacarose em diferentes níveis de adição.....	49
Figura 39: Termogramas médios sobrepostos referentes ao termopar P2 dos tratamentos de adição de sacarose em diferentes níveis de adição.....	50
Figura 40: Termogramas médios sobrepostos referentes ao termopar P dos tratamentos de adição de sacarose em diferentes níveis de adição.....	50
Figura 41: Efeito da massa da amostra em termogramas.....	51
Figura 42: Especificações de funcionamento e desempenho da fonte HP-6642A.....	52

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	11
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	13
2.1 ANÁLISES TÉRMICAS .....	13
2.1.1 ANÁLISE TÉRMICA POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA .....	15
2.1.2 TRANSIÇÃO VÍTEA EM ALIMENTOS.....	16
2.1.3 POLPA DE GOIABA PARA ANÁLISE DE TRANSIÇÃO VÍTEA .....	18
2.1.4 LIOFILIZAÇÃO .....	18
2.2 MÓDULO TERMOELÉTRICO.....	19
2.3 INSTRUMENTAÇÃO E CONTROLE DE PROCESSOS EM ANÁLISES TÉRMICAS.....	23
2.3.1 EQUIPAMENTOS PARA AQUISIÇÃO DE DADOS .....	23
2.3.2 COMUNICAÇÃO GPIB.....	24
2.3.2 FONTE DE POTÊNCIA .....	25
2.3.3 APLICATIVOS PARA AQUISIÇÃO DE DADOS E CONTROLE DE PROCESSOS.....	26
3. OBJETIVO GERAL E METAS.....	27
3.1. OBJETIVO GERAL.....	27
3.2. METAS .....	27
4. MÉTODOS E PROCEDIMENTOS .....	28
4.1 RECUPERAÇÃO E ADAPTAÇÃO DE SISTEMA TERMOELÉTRICO.....	28
4.2 PREPARO DAS AMOSTRAS .....	29
4.3. ANÁLISE DE SÓLIDOS TOTAIS .....	30
4.4. ANÁLISES TÉRMICAS EM MÓDULO TERMOELÉTRICO.....	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
5.1 RECUPERAÇÃO E ADAPTAÇÃO DE SISTEMA TERMOELÉTRICO.....	35
5.2 IMPLEMENTAÇÃO DE ROTINA DE AQUISIÇÃO DE ENVIO DE DADOS .....	35
5.3 ANALISE DE SÓLIDOS TOTAIS .....	38
5.4 RESULTADOS DAS ANÁLISES TÉRMICAS NO MÓDULO TERMOELÉTRICO .....	39
5.4.1 TERMOGRAMA PARA AMOSTRA SEM ADIÇÃO DE SACAROSE.....	39
5.4.2 AMOSTRA COM ADIÇÃO DE 5% EM PESO DE SACAROSE .....	41
5.4.3 AMOSTRA COM ADIÇÃO DE 10% EM PESO DE SACAROSE .....	44
5.4.4 AMOSTRA COM ADIÇÃO DE 20% EM PESO DE SACAROSE .....	46
5.4.5 SOBREPOSIÇÃO DOS TERMOGRAMAS MÉDIOS .....	48
5.4.6 INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS.....	51

6. CONCLUSÃO.....	53
7. REFERENCIAS.....	54

## 1. INTRODUÇÃO

---

Métodos termo analíticos começaram a ser estudados no início do século XX e, com o aperfeiçoamento da instrumentação e a descoberta das aplicações dos resultados em vários setores de produção científica e industrial, impulsionaram a evolução da instrumentação termo analítica (IONASHIRO, 2012). Dentre esses procedimentos, destaca-se a Calorimetria Exploratória ou de Varredura Diferencial (DSC - *Differential Scanning Calorimetry*) que quantifica a diferença da variação de energia entre uma amostra e um material de referência em função da temperatura ou tempo, durante o processo de aquecimento ou resfriamento a que se submetem essas duas amostras simultaneamente (SKOOG, *et al.*, 2006). Como descreve Ionashiro (2012), esse procedimento possibilita o estudo dos efeitos do calor associado a alterações físicas ou químicas da amostra, como transições de fase ou reações de desidratação, dissociação, decomposição, oxidação-redução, mudanças de estruturas moleculares cristalinas, entre outras.

Atualmente, as mudanças de estruturas moleculares cristalinas são fonte de grande pesquisa na área de armazenamento de alimentos, sendo o conhecimento da transição vítrea de extrema importância para a manutenção da qualidade de sistemas alimentícios por implicar em maior estabilidade estrutural (SAHIN; SUMNU, 2006). A temperatura de transição vítrea é definida como o início da modificação da estrutura molecular de um composto passando de um estado cristalino organizado para um estado amorfo, onde as moléculas perdem seu arranjo organizacional e passam para uma estrutura aleatória (BAIER-SHENCK, 2005). Atualmente, o método mais empregado para determinação dessa transição em sistemas alimentares é o DSC. Entretanto, conforme relata IONASHIRO (2012), a forma das curvas no DSC pode ser modificada pela ação de fatores como razão de aquecimento do forno, natureza do suporte de amostras profundidade do raio do orifício do suporte (cadinho) no qual é colocada a amostra, localização, natureza e dimensões dos termopares diferenciais, natureza da substância inerte, utilizada como referência, compactação da amostra de referência nos orifícios do bloco de suporte, efeito de colocação de tampa sobre o

orifício da amostra e influência da atmosfera do forno. Com isso, as análises para determinação da temperatura de transição vítrea via DSC são de difícil repetitividade, com inúmeros fatores externos e internos influenciando nos resultados e induzindo ao interesse a estudos de métodos alternativos. Considerando ainda as especificidades dos equipamentos analíticos de DSC, trata-se de uma técnica de alto custo e complexidade. Enfrentando essa problemática, SILVA (2012) evidenciou a possibilidade de identificação de faixas de transição vítrea utilizando módulo termoelétrico.

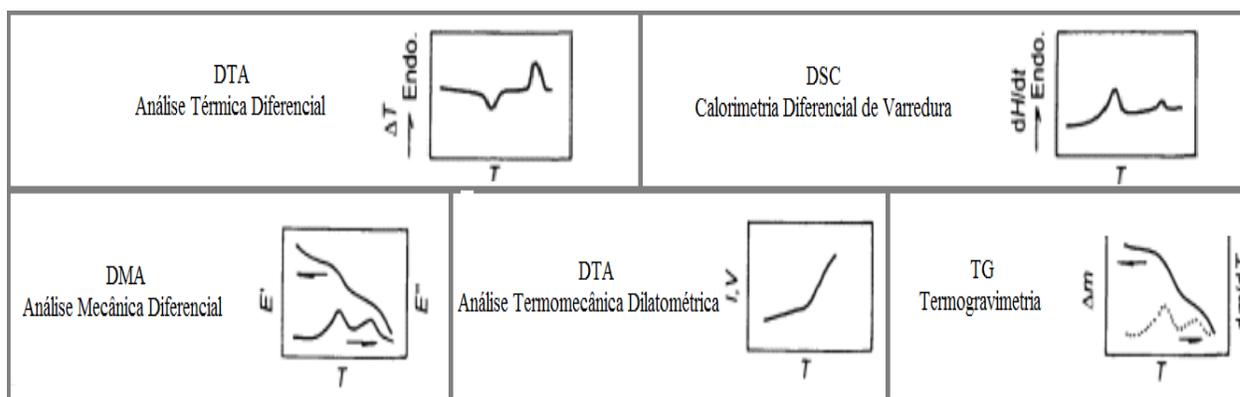
Um módulo termoelétrico, também conhecido como módulo Peltier, é fisicamente composto por pares termoelétricos alinhados eletricamente, suportados entre duas placas cerâmicas (isolantes elétricas e condutoras térmicas). Esse insumo age como uma bomba de calor promovendo o fluxo térmico entre suas faces opostas, a medida que uma corrente elétrica percorre os pares dotados com cargas opostas. O efeito Peltier ocorre em função da proporcionalidade entre o fluxo de calor e a corrente inserida no par termoelétrico que acarretará no diferencial de temperatura nos lados opostos da placa. Sendo um aparato de respostas térmicas frente a estímulos energéticos evidencia-se como potencialmente hábil a estudos térmicos (SILVA, 2012).

Neste contexto, propôs-se a avaliação da transição vítrea em gêneros alimentícios em condições pouco adversas de temperaturas (inferiores a ambiente até -15 °C). Considerou-se assim como material de estudo a polpa de goiaba acrescentada de sacarose e liofilizada. CONCEIÇÃO (2009) obteve para polpa de goiaba com 10% de sacarose liofilizada, faixa de transição vítrea ( $T_g$ ) mensurada em valores entre -10,75° C e 6,83° C. O presente trabalho investigou o uso de um sistema termoelétrico para ensaios térmicos em polpa de goiaba com concentrações de sacarose de 0%, 5%, 10% e 20% (p/p), obtendo termogramas com alterações térmicas entre as diferentes concentrações. Espera-se conseguir uma nova metodologia analítica mais simples, de menor custo e melhor repetitividade para avaliações térmicas de alimentos.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 ANÁLISES TÉRMICAS

Uma análise térmica pode ser genericamente compreendida como uma técnica experimental analítica que investiga o comportamento de resposta de uma amostra frente a estímulos térmicos sofridos. HATEKEYAMA E QUINN (1999) listam técnicas convencionais de análises térmicas como: a Análise Térmica Diferencial (DTA – Differential Thermal Analysis), a Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC – Differential Scanning Calorimetry), Termogravimetria (TG - Thermogravimetry), Análise Termomecânica (TMA – Thermomechanical Analysis) e a Análise Mecânica Dinâmica (DMA – Dynamic Mechanical Analysis), relacionando suas curvas de respostas térmicas características, que podem ser apreciadas na Figura 1.



**Figura 1:** Curvas representativas de Análises Térmicas. Adaptado de Hatekeyama e Quinn (1999).

Uma análise térmica específica irá diferir quanto a metodologia de medida da propriedade ou característica que se altera durante o ensaio conduzido por estímulos térmicos controlados, conforme exemplificado no Quadro 1.

**Quadro 1.** Principais propriedades termofísicas de materiais e métodos analíticos térmicos propostos.

Fonte: Adaptado de TARASOV (2012).

Propriedade/Característica	Expressão Matemática	Unidade	Método
Condutividade Térmica	$\lambda(T) = a \cdot C_p(T) \cdot \rho(T)$	W/(m*K)	LFA (Laser Flash Analyses)
Expansão Térmica Linear	$\varepsilon = 1/r \cdot (dr/dT)$	%K	DIL (Dilatometry)
Entalpia	$dQ/dt = m \cdot C_p \cdot (dT/dt)$	J/g	DSC (Differential Scanning Calorimetry)
Massa/ composição/ Conversão	$\alpha = (m_o - m_f) / m_o$	%	TG (Termogravimetry)

Sendo:  $\lambda$  – Condutividade Térmica, J/(cm\*s\*K)

$C_p$  – Capacidade Térmica, J/(g\*K)

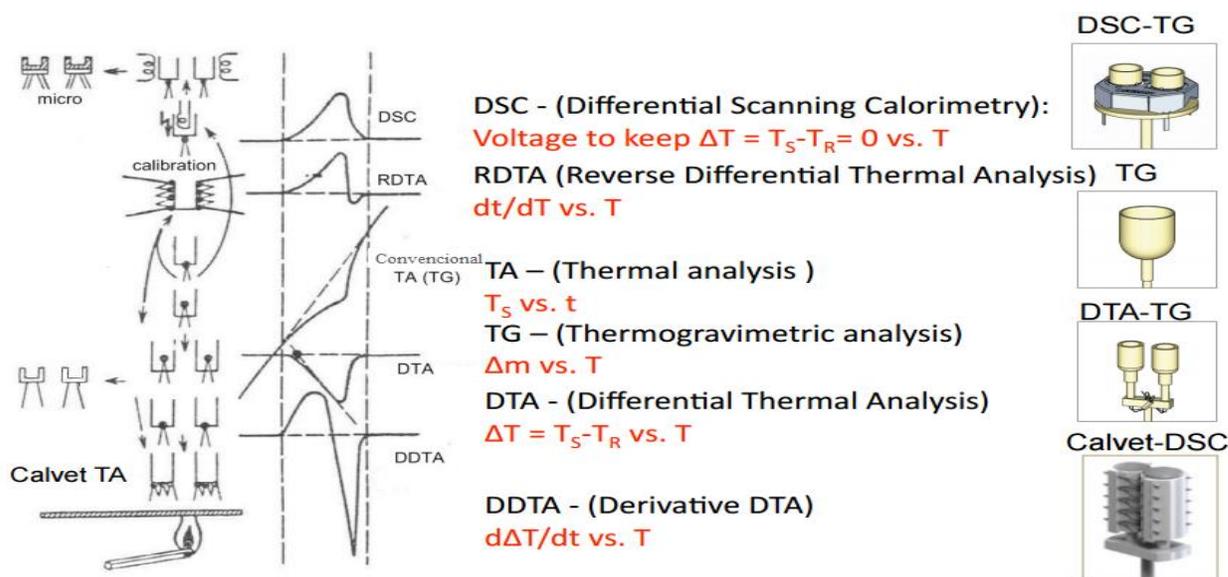
$\rho$  – Densidade, g/(cm<sup>3</sup>)

Q – Calor do processo (reação)

$\alpha$  – Grau de conversão

$$a = \frac{\lambda}{\rho C_p} \quad a - \text{Difusividade Térmica, cm}^2/\text{s}$$

A forma de incitação de temperatura na amostra pode ser promovida e medida ainda comparativamente a uma amostra de referência (como no DSC e DTA) ou exclusivamente por mudança da propriedade da amostra ao longo da análise térmica (TG). A Figura 2 compara as diferentes metodologias clássicas, com suas curvas características e excitação da amostra nos diferentes suportes (TARASOV, 2012).



**Figura 2:** Curvas representativas de Análises Térmicas. TARASOV (2012).

Uma das técnicas mais amplamente empregada para avaliação térmica de materiais é o DSC (Calorimetria Exploratória ou de Varredura Diferencial), sendo bastante similar ao DTA (Análise Térmica Diferencial). Em DTA, amostra e referência são aquecidas de maneira idêntica, mantendo-se a mesma temperatura. Assim, mudanças de fases ou outros processos térmicos que conseqüentemente causam diferenças nas temperaturas entre elas são medidas. Quando se mede o fluxo de calor tem-se um DSC. Em geral um DSC é utilizado para estudos diversos como mudanças de fase, derretimento, transição vítrea, cristalização, estabilidade de produto (IONASHIRO, 2012).

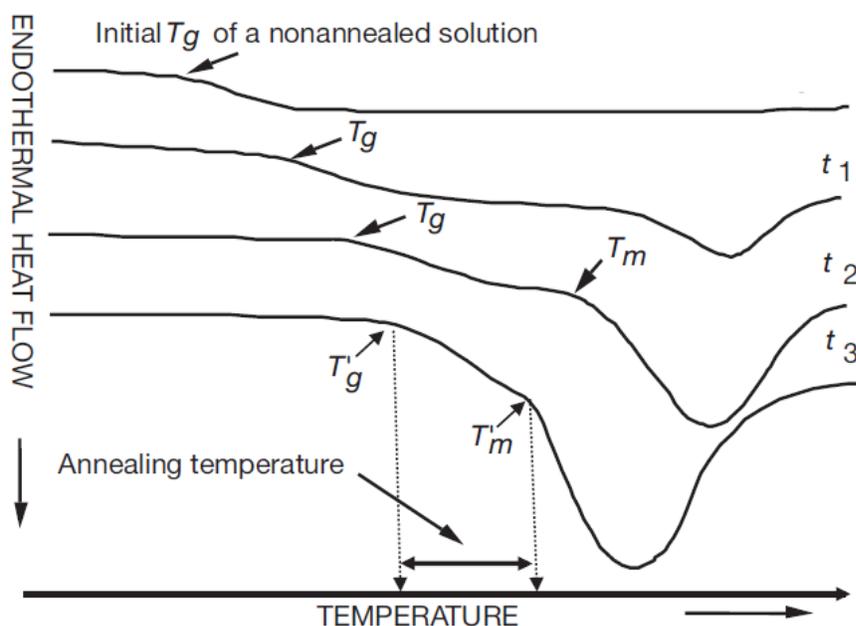
### **2.1.1 ANÁLISE TÉRMICA POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA**

Análises térmicas dos mais diversos compostos impulsionaram o conhecimento sobre as alterações físicas sofridas por materiais ao longo da variação da temperatura. Dentre esses procedimentos, destaca-se a Calorimetria Diferencial por Varredura (DSC - *Differential Scanning Calorimetry*) (SKOOG, *et al.*, 2006). A DSC é compreendida como uma técnica de análise física que consiste no estudo do fluxo de calor emanado por uma amostra. A habilidade para monitorar e identificar transições de fase de compostos e analisar as características de estados intermediários que envolvem as transições é uma das grandes aplicações da técnica (SPINK, C. H., 2008).

Basicamente, o funcionamento de um DSC baseia-se no seguinte procedimento: em um forno aquecido eletricamente, um suporte com duas cavidades idênticas e simétricas dotadas de termopares, onde são dispostas duas amostras, uma com comportamento térmico conhecido e uma a ser estudada, são aquecidas linearmente em função do tempo. O aquecimento se dá por meio de um incremento de corrente elétrica a resistência de aquecimento. Os termopares registram as alterações energéticas sofridas pelas amostras e apresentam os dados na forma de uma linha contínua chamada de termograma (IONASHIRO, 2012).

As temperaturas onde ocorrem essas transições de fase de segunda ordem, como o caso da transição vítrea ( $T_g$ ), são observadas nos termogramas gerados pelo

DSC como uma leve descontinuidade na linha de base, como pode ser observado na Figura 3.



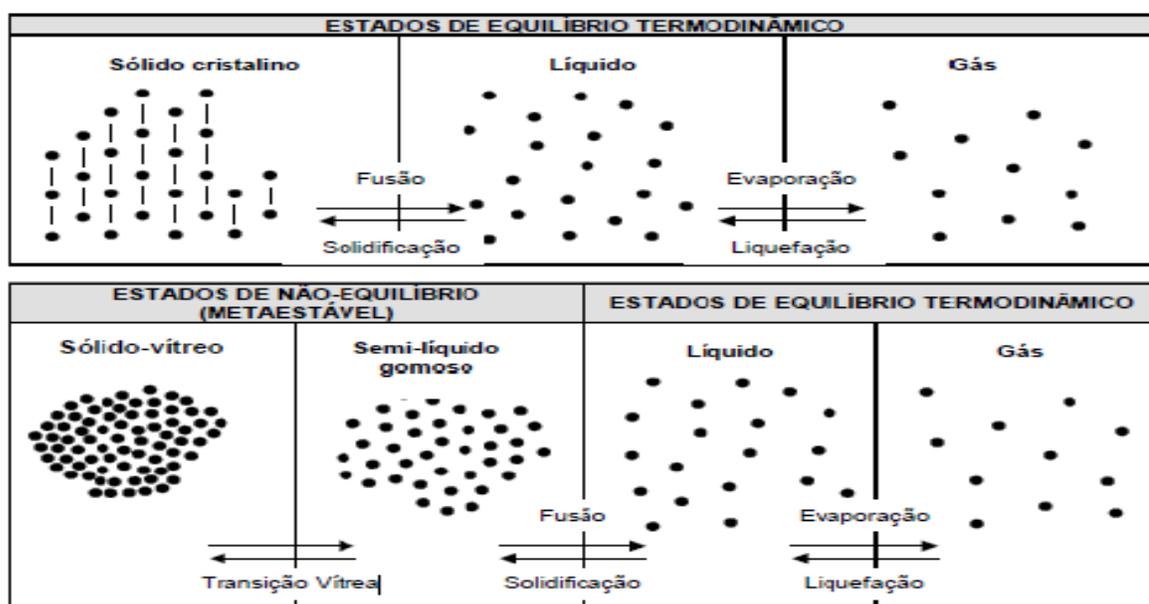
**Figura 3:** Exemplos de temperatura de transição vítrea ( $t_g$ ) de amostras desconhecidas. Fonte: (ROOS, 2010).

A observação da descontinuidade na linha de base do termograma fornecida pelo DSC é clara em materiais vítreos cerâmicos e poliméricos, porém de difícil constatação em amostras com presença elevada de agentes plastificantes, como a água (ANDERSEN *et al.*, 2000). Tornando o método bastante impreciso e de difícil repetibilidade para análises de transições vítreas em alimentos.

### 2.1.2 TRANSIÇÃO VÍTREA EM ALIMENTOS

A grande totalidade das matrizes alimentares existe em um estado de não-equilíbrio amorfo, que pode ser definido como uma desorganização no arranjo espacial das moléculas, sendo o oposto ao estado cristalino, que se caracteriza pelo alto grau de ordem no arranjo da estrutura molecular (ROOS, 2010). A teoria de formação de compostos metaestáveis de altíssima viscosidade (estado vítreo), antes restrita aos estudos de polímeros na ciência de materiais, tem sido extensivamente aplicada a

alimentos na busca de maiores estabilidades. O estado vítreo, fase de baixa energia livre, restringe a difusão molecular, aumentando o tempo de vida útil da matéria por aumento da estabilidade estrutural nessas condições. Com isso, a transição vítrea é assunto de interesse na indústria de alimentos tornando necessário o reconhecimento do ponto dessa ocorrência. Entretanto, como relata Roos (2010), essa mudança de fase característica de materiais amorfos (transição vítrea) consiste em uma transição de fase de segunda ordem de um estado sólido-vítreo para um estado semilíquido gomoso, como pode ser observado a seguir (Figura 4).



**Figura 4:** Ilustração dos possíveis arranjos moleculares nos mais distintos estados termodinâmicos

Fonte: Roos, 2010.

Termodinamicamente, a transição vítrea pode ser definida como uma pseudo-transição de fase de segunda ordem, pois apresenta características típicas desse tipo de transição, porém, não pode ser classificada como uma transição termodinâmica verdadeira por ser afetada pela cinética de formação da forma vítrea, como as velocidades de aquecimento ou resfriamento (BAIER-SHENCK, 2005). Por conseguinte, essa ocorrência vítrea é uma alteração estrutural importante, mas de difícil detecção com precisão. Seu estudo pode ser facilitado trabalhando-se em temperaturas de

armazenamento refrigerado mas não muito inferiores as temperaturas típicas empregadas em estocagem de congelados (-18 °C).

### 2.1.3 POLPA DE GOIABA PARA ANÁLISE DE TRANSIÇÃO VÍTREA

A goiaba (*Psidium guajava L*) é uma fruta originada nas Américas e difundida para todo o mundo. É matéria prima para diversos produtos processados e seu comércio é largamente difundido no Brasil, que é o terceiro maior produtor mundial do fruto (AZZOLINI *et al.*,2005). O fruto é do tipo baga, apresentando formato predominantemente ovulado, e coloração variável conforme seu estágio de maturação. É classificada como fruto rico em pectina e acidez média (ZAMBÃO & BELINTANI NETO, 1998). A produção de polpa a partir de goiabas é uma atividade agroindustrial importante, pois agrega valor ao produto e minimiza as perdas que podem ocorrer na comercialização do fruto *sem adição de sacarose*. A procura do consumidor por polpas de frutas apresentou um aumento considerável nos últimos anos devido à alta vida de prateleira do produto e a possibilidade de servir como insumo para indústrias durante o ano todo (HAMINIUK, 2007).

Conceição (2009) estudou o efeito da atividade de água e das adições de sacarose e/ou pectina sobre a temperatura de transição vítrea de polpa de goiaba liofilizada, verificando que o produto com substituição de 10% em sacarose apresentou temperaturas de  $T_{g_i} = -10,75^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{g_m} = -0,11^{\circ}\text{C}$  e  $T_{g_f} = 11,56^{\circ}\text{C}$  para faixa de transição vítrea (inicial, média e final, respectivamente) evidenciando a modificação nos valores da faixa de transição vítrea com a inserção do açúcar quando comparado ao produto sem a sacarose que apresentou transição vítrea encontrados para os mesmos valores  $T_{g_i} = -12,09^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{g_m} = -5,81^{\circ}\text{C}$  e  $T_{g_f} = 6,83^{\circ}\text{C}$ . O estudo apontou esse produto como adequado ao estudo de análises de transição vítrea com diferentes níveis de substituição de sacarose.

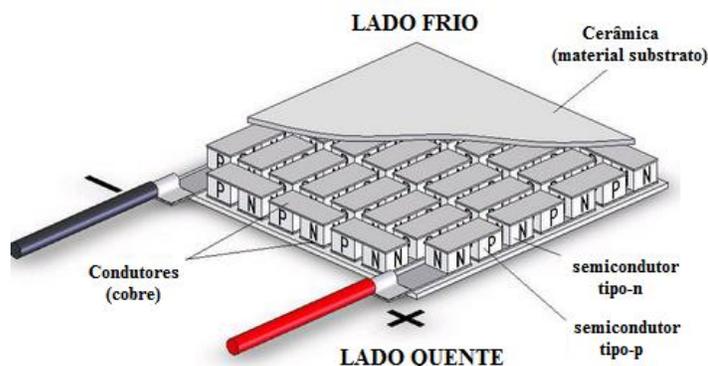
### 2.1.4 LIOFILIZAÇÃO

A liofilização é caracterizada pelo processo de secagem de materiais em que a água é eliminada por sublimação, para isso o alimento é previamente congelado e o processo se dá a temperatura baixa e sob ação de vácuo, fazendo com que a água presente na amostra sublime, promovendo a secagem da amostra (NETO, 2008).

O processo que ocorre reduzindo-se a pressão em condição de vácuo, e por não expor a amostra a temperaturas elevadas gera produtos com alto valor nutricional pois não acarreta na perda de nutrientes devido a ação do calor o que torna o processo de alto interesse em alimentos. (CELESTINO, 2010).

## **2.2 MÓDULO TERMOELÉTRICO**

Um módulo termoeletrico tem seu funcionamento comparado ao de um termopar padrão usado para medida de temperatura: os termopares são feitos pela conexão de dois fios de metais diferentes (geralmente cobre/constantan) de maneira que duas junções sejam formadas; uma junção é mantida a uma temperatura de referência, enquanto a outra é colocada no objeto a ser medido. Um termopar é usado quando o circuito está aberto em algum ponto e a voltagem gerada é medida. Revertendo isto, considera-se um par de junções fixas, onde energia elétrica é aplicada acarretando que uma junção torne-se fria e outra quente. O calor absorvido na junção fria é enviado para a junção quente em uma taxa proporcional a corrente que passa através do circuito e o número de pares. Os pares em um módulo são formados por materiais semicondutores dopados de cargas elétricas e com ausência, que são conectados eletricamente em série e termicamente em paralelo. Módulos estão disponíveis em uma grande variedade de tamanhos, formas, correntes de operação, voltagem de operação e faixas de capacidades térmicas. A Figura 5 apresenta um módulo termoeletrico típico com seus pares termoeletricos entre as placas de cerâmica que servem para retirada e dissipação do calor (SILVA, 2012)



**Figura 5:** Disposição interna dos elementos em placa termoelétrica típica.

A especificidade de módulos termoelétricos de possibilitarem transferência de calor com altíssima precisão e controle de temperatura, instiga seu uso em aparelhos científicos de análises térmicas. O princípio Peltier estabelece que a corrente elétrica aplicada ao módulo termoelétrico é proporcional à taxa de transferência de calor e não à temperatura, colocando em questão a metodologia invariavelmente utilizada de uso da corrente para definição da temperatura (SILVA,2012)

A cerâmica usada é um bom isolante dielétrico, tem resistência mecânica, expansão térmica compatível com os conectores de cobre entre as peças do material termoelétrico e uma boa condutividade térmica.

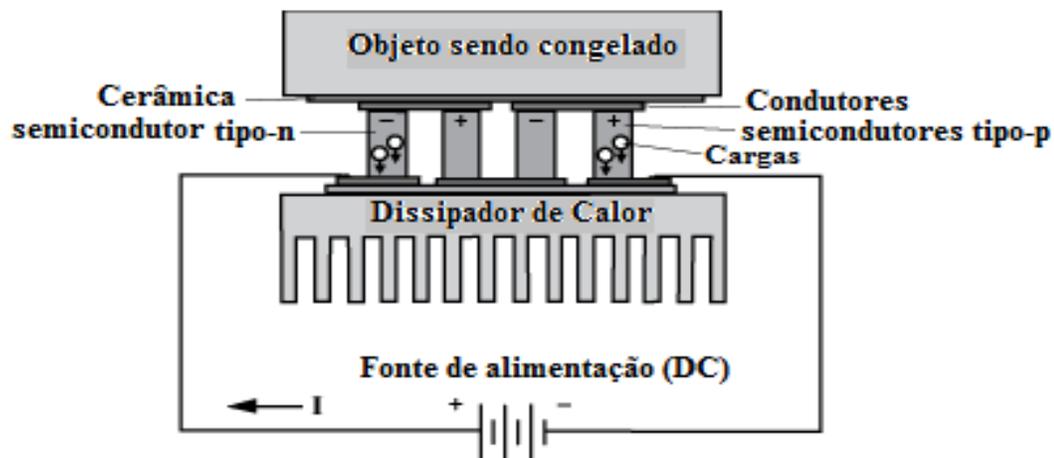
O fluxo de calor (calor ativamente bombeado através do módulo termoelétrico) é proporcional à grandeza de corrente elétrica aplicada. Variando a corrente de entrada a partir de zero até um máximo é possível ajustar e controlar o fluxo de calor e a temperatura. Assim, as pastilhas termoelétricas são caracterizadas pelos parâmetros:

- $I'$  - Medida em ampéres [A] é a corrente que produz a máxima diferença de temperatura entre as junções, ou seja, quando a potência de resfriamento é zero ( $Q_{\text{frio}} = 0$ , logo, não há carga térmica no lado frio). Não é o máximo valor de corrente, mas sim o valor de corrente correspondente para dar  $\Delta T_{\text{máx}}$ ;
- $\Delta T_{\text{máx}}$  - Diferença de temperatura máxima na junção, em Kelvin [K], através do módulo em uma corrente sem carga térmica ( $I'$ ). Para um módulo comercial

típico de simples estágio  $\Delta T_{\text{máx}}$  varia entre 67 a 70 K com a junção quente à 300K (27°C);

- $Q_{\text{frio\_máx}}$  - Potência, em Watts [W], de resfriamento correspondente a uma diferença de temperatura através do módulo de  $\Delta T=0$ ;
- $V_{\text{máx}}$  - a tensão do circuito elétrico, em Volts [V], para corrente sem carga térmica ( $Q_{\text{frio}}=0$ ).

Como relata ARANTES (2013), o efeito Peltier é um fenômeno termoelétrico que produz uma diferença de temperatura quando se aplica uma tensão em um circuito elétrico fechado. A corrente gerada passa por um componente formado por materiais condutores ou semicondutores, onde dependendo do sentido de passagem da corrente elétrica, uma das partes do material absorve o calor e a outra o libera. A Figura 6 ilustra um sistema típico montado para promover o fluxo térmico em uma amostra. Segundo VAN WYLEN *et al* (2003), uma pastilha termoelétrica pode ser utilizada como um refrigerador termoelétrico no qual é possível utilizar diretamente a energia elétrica para promover a refrigeração, evitando os custos com o compressor, condensador, evaporador e tubulações, que são componentes necessários em um refrigerador comum que funciona por compressão de vapor.



**Figura 6:** Fluxo de calor com os portadores de carga em um dispositivo termoelétrico.

Segundo as leis da termodinâmica, o sentido de um fluxo de calor é da parte aquecida para a parte fria, obedecendo a um gradiente de temperatura. Em módulos

termoelétricos, a passagem de corrente pelos semicondutores da placa Peltier gera a absorção de calor de uma das faces da placa e a liberação desse calor retirado pela outra face da placa, tornando a placa uma bomba de calor (FERROTEC, 2015). Invertendo-se o sentido da corrente, inverte-se a direção do fluxo de calor fazendo com que a superfície antes resfriada passe a ser aquecida e vice-versa.

IOFFE (1960) deduziu por balanço térmico para módulo termoelétrico que o calor absorvido pelo lado frio ( $\dot{Q}_f$ ) será:

$$\dot{Q}_f = \alpha \cdot I \cdot T_f - 0,5 \cdot I^2 \cdot R - K \cdot (T_q - T_f)$$

Onde:

$\dot{Q}_f$  - taxa de calor bombeado no lado frio [W];

$\alpha$ - coeficiente total Seebeck do termoelemento [V/K];

I - corrente aplicada ao módulo [A];

R- resistência do termoelemento [ $\Omega$ ];

K- condutância térmica do termoelemento [W/  $^{\circ}$ C];

$T_f$  - temperatura do lado frio [K];

$T_q$  - temperatura do lado quente [K];

$\dot{Q}_{Total}$  - carga térmica externa total, incluindo perdas térmicas [W]

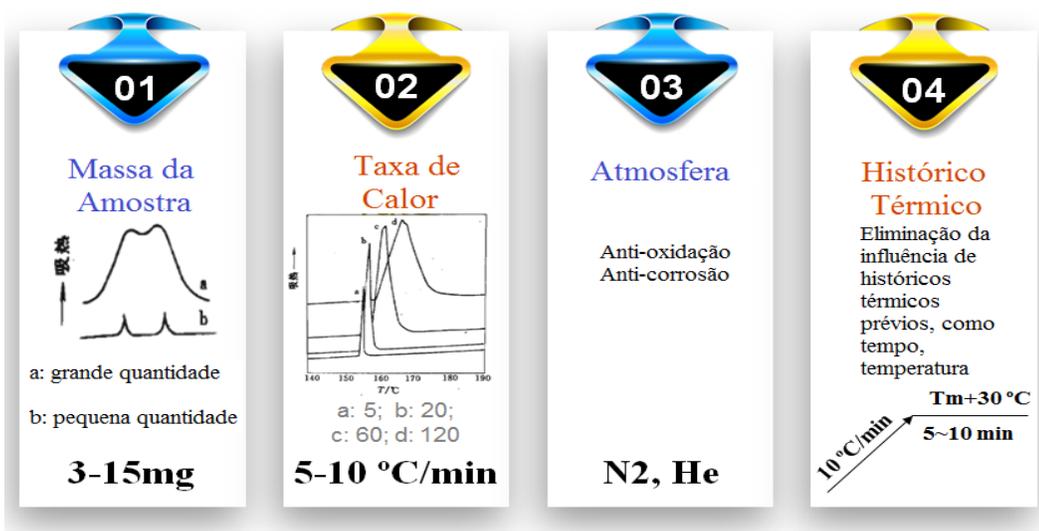
Ainda, a potência elétrica ( $\dot{E}_{elétrica}$ ) consumida pelo módulo é expressa como:

$$\dot{E}_{elétrica} = I^2 \cdot R + \alpha \cdot (T_q - T_f) \cdot I$$

Para uma placa Peltier específica, pode-se considerar como constantes ao longo da variação das temperaturas a resistência, o coeficiente total Seebeck e a condutância para os termoelementos. Com isso, tem-se que a taxa de calor bombeada através da área de seção transversal do módulo será proporcional a variação da temperatura através do módulo e da corrente. Se a variação da temperatura for constante (acréscimo do lado quente proporcional a diminuição do lado quente), tem-se o fluxo de calor como função da corrente e, conseqüentemente, a potência elétrica determinando o fluxo de calor.

## 2.3 INSTRUMENTAÇÃO E CONTROLE DE PROCESSOS EM ANÁLISES TÉRMICAS

Conforme já mencionado, os resultados das análises térmicas usuais como o DSC, sofrem influência de vários fatores (Figura 7).



**Figura 7:** Principais fatores que influenciam os resultados da Calorimetria Diferencial por Varredura.

Assim, a execução de um ensaio com diferentes estímulos térmicos deve ser precedida pela instrumentação do sistema com sensores e registradores das variáveis e condições do processo. É desejável ainda que haja um controle dos estímulos e registro das respostas com intervalos de tempo mínimos possíveis. Tal ação só é possível com equipamentos eletrônicos para aquisição, registro e monitoramento dos dados e interface gráfica para manipulação virtual e acompanhamento em tempo real.

### 2.3.1 EQUIPAMENTOS PARA AQUISIÇÃO DE DADOS

O equipamento de aquisição de dados HP 3852A (Figura 8), dentre outras diversas funções, pode ser empregado para medir parâmetros físicos de diversos tipos

de materiais. O equipamento dispõe de oito *slots* para ligações de módulos com funções específicas programadas em cada módulo, tornando o equipamento preciso, veloz e com grande variedade de aplicações.



**Figura 8:** Equipamento de aquisição de dados HP3852A.

O equipamento de aquisição de dados HP3852A opera recebendo dados e os armazenando, podendo desempenhar funções programadas diretamente no equipamento. Essa aquisição de dados possui protocolo de comunicação GPIB (*General Purpose Interface Bus*), caracterizado uma excelente taxa de fluxo de informações em paralelo e conexão estrela entre o equipamento e outros dispositivos, favorecendo a agilidade de até 100.000 leituras por segundo, com precisão de 0,008 %.

### 2.3.2 COMUNICAÇÃO GPIB

Devido ao grande número de diferentes instrumentos de diversos fabricantes, a comunicação entre vários equipamentos se torna dificultosa devido aos protocolos de comunicação distintos entre cada equipamento e fabricante, e o problema se agrava quando se conecta tais instrumentos a um computador. Procurando solucionar o problema a companhia Hewlett-Packard® desenvolveu o protocolo de comunicação *General Purpose Interface Bus* (GPIB), mostrado na Figura 9, dando início a padronização de protocolos de comunicação entre equipamentos distintos

(GRIMBERG, 1990). De cabeamento robusto, o GPIB caracteriza-se principalmente pelo baixo nível de ruídos e alta capacidade de transmissão paralela de dados.



**Figura 9:** Cabo de conexão GPIB utilizado no módulo termoeletrico.

### 2.3.2 FONTE DE POTÊNCIA

Uma fonte de potência é um dispositivo eletrônico que fornece energia elétrica a um consumidor elétrico. A função básica de uma fonte de potência é padronizar uma forma de energia elétrica recebida diretamente da concessionária em outra energia elétrica necessária para funcionamento de um equipamento. Existem fontes que convertem a tensão e/ou corrente de entrada em tensão e/ou corrente de saída fixas como as presentes em *notebooks* ou outros dispositivos eletrônicos mas existem outras que podem ser sintonizadas para fornecimento de correntes e ou tensões contínuas ou variáveis em diferentes magnitudes. Genericamente uma fonte de potência recebe uma potência de entrada (corrente e tensão) e padronizará sua saída (corrente e tensão) possibilitando que o sistema eletrônico alimentado receba o sinal elétrico compatível e necessário ao seu funcionamento.

A fonte de potencia HP6642A (Figura 10) é um equipamento programável, versátil que oferece precisão e velocidade para testes. É completamente programável e possui saída GPIB, o que facilita a operação do equipamento em configuração estrela. Esse equipamento possui comunicação GPIB, o que garante um grande fluxo de informação em pouco tempo entre o equipamento e demais periféricos, como equipamentos de aquisição de dados e computadores. Tal dispositivo permite ainda o

aumento progressivo de corrente ou tensão por meio de programas computacionais, com precisão elevada, o que fornece um leque grande e aplicação do equipamento, como o uso em ensaios científicos.



**Figura 10:** Fonte de Potência HP6642A.

### 2.3.3 APLICATIVOS PARA AQUISIÇÃO DE DADOS E CONTROLE DE PROCESSOS

O MATLAB<sup>®</sup> é uma linguagem de computação técnica com recursos avançados para aquisição, registro, operações e controle em processos eletrônicos. Trata-se de um *software* altamente versátil para o procedimento de cálculos matemáticos, simulações e modelagens, processamento e plotagem de gráficos e desenvolvimento de algoritmos (GILAT, 2008).

Uma importante ferramenta para simulação e modelagem integrada ao MATLAB é o SIMULINK. O Simulink é composto por um grande número de bibliotecas, com blocos que simbolizam um elemento de um sistema dinâmico, com dados de entrada e saída cujo comportamento é simulado a partir da integração numérica dos dados ao longo do tempo, a qual é executada por um conjunto de equações diferenciais ordinárias (BRITO, 2006).

### 3. OBJETIVO GERAL E METAS

---

#### 3.1. OBJETIVO GERAL

Estabelecer o uso de placa termoelétrica como uma metodologia alternativa ao DSC para análise de transição vítrea.

#### 3.2. METAS

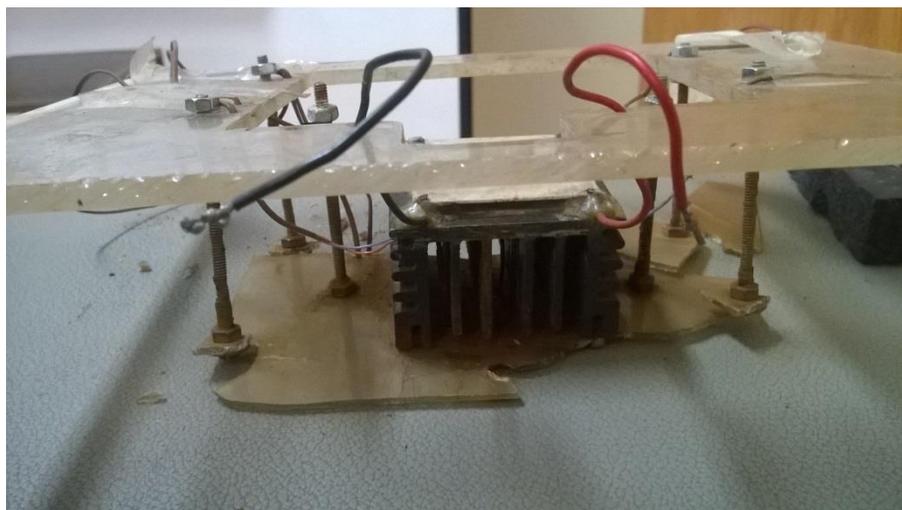
- Recuperar e adaptar um sistema termoelétrico para análises térmicas nas condições dos ensaios planejados;
- Preparar e liofilizar de amostras de polpa de goiaba com níveis de introdução de sacarose de 0, 5, 10 e 20% ;
- Implementar rotina de envio e aquisição dos dados, via Matlab, no sistema termoelétrico para análises térmicas de transição vítrea;
- Estabelecer instrumentação do processo no módulo termoelétrico;
- Determinar as faixas de ocorrência da transição vítrea nas diferentes amostras de polpa de goiaba por DSC e módulo termoelétrico;
- Analisar os resultados obtidos das análises em módulo DSC e módulo termoelétrico;
- Estabelecer correlação entre as metodologias propostas para a determinação da transição vítrea de sistemas alimentícios;

## 4. MÉTODOS E PROCEDIMENTOS

---

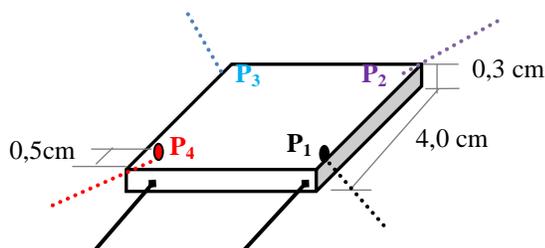
### 4.1 RECUPERAÇÃO E ADAPTAÇÃO DE SISTEMA TERMELÉTRICO

O processo de revitalização do módulo termoelétrico consistiu na troca da superfície de suporte da placa de Peltier, já aderida ao dissipador de calor por fita térmica adesiva de alta condutividade. Tal suporte foi introduzido em ambiente climatizado com imersão do dissipador em banho com convecção forçada de água. O suporte, em acrílico, é mostrado no seu estado avariado na Figura 11.



**Figura 11:** Suporte da placa de peltier com dissipador de calor antes da restauração.

Para essa convecção forçada de água, utilizou-se o banho termostático MULTITEMP III (Pharmacia Biotec) para garantir temperatura em  $5,0 \pm 0,2$  °C. Foram também recuperados os termopares (Tipo T), fixados nas extremidades superiores nas arestas da placa a 0,5 cm das laterais, conforme mostra Figura 12.



**Figura 12:** Recuperação e fixação dos termopares na superfície da placa.

O ambiente do suporte da amostra, com isso, manteve sua temperatura controlada uma vez que todo o sistema foi protegido por fechamento da manta térmica. As temperaturas do banho e do ambiente interno onde se encontrava a placa e amostra foram medidas e registradas ao longo do tempo.

## 4.2 PREPARO DAS AMOSTRAS

As goiabas foram selecionadas visando o estágio de maturação, que sejam saudáveis e de coloração da casca verde-clara a amarelada. Após a seleção as frutas passaram por tratamento higiênico com solução de hipoclorito de sódio 0,1 ppm, sendo depois inseridas inteiras e com casca em processador TR015 (Vithory, BR), para obtenção da polpa.

Foram preparadas, em triplicata, aproximadamente 500 mL de cada uma das quatro diferentes amostras: uma contendo exclusivamente a polpa de goiaba e três outras contendo sacarose nas proporções de 5%, 10% e 20% em peso.

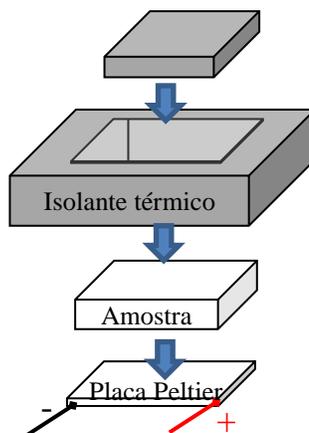
Após o processamento, as polpas foram espalhadas em placas de petri, seguindo ao congelamento por período de 24 horas em congelador marca Continental<sup>®</sup>. Congeladas, as amostras foram liofilizadas em equipamento modelo L-101, (Liotop, BR). O material resultante foi revestido com filme plástico e papel alumínio para posterior análises.

### 4.3. ANÁLISE DE SÓLIDOS TOTAIS

A análise de sólidos totais das amostras foi realizada por refratometria utilizando o aparelho Biobrix® ( SPlabor, BR ) com resultados expressos em °Brix.

### 4.4. ANÁLISES TÉRMICAS EM MÓDULO TERMOELÉTRICO

Uma alíquota suficiente para cobrir toda a superfície da placa foi colocada diretamente sobre a placa, isolando-se laterais e superfícies da amostra. A manta isolante utilizada foi da marca Armaflex® modelo Armacell, com condutividade térmica  $k_i = 2,9 \times 10^{-2} \text{ W/m K}$  e espessura  $x_i = 3 \times 10^{-2} \text{ m}$ , totalizando uma área externa de  $A_i = 160,0 \times 10^{-2} \text{ m}^2$ .



**Figura 13:** Disposição da amostra sobre a placa e posicionamento do isolante térmico.

A potência elétrica a ser utilizada através dos terminais da na placa, foi definida a partir do cálculo de calor necessário para que a amostra atingisse a temperatura de  $-20^{\circ}\text{C}$ . Primeiramente, as perdas de calor através das paredes do isolante ( $Q_i$ ) foram estimadas pela equação:

$$Q_i = (\Delta T_i \cdot A_i) / (x_i \cdot k_i^{-1})$$

Onde:

$Q_i$  = Calor conduzido através do material a ser congelado [W];

$\Delta T_i$  = diferença de temperatura entre o lado externo e interno do isolante =  $44^{\circ}\text{C}$ ;

$k_i$  = condutividade térmica do isolante =  $2,9 \times 10^{-2} \text{ W/m K}$ ;

$A_i$  = área da superfície externa do isolante =  $160 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ ;

$x_i$  = espessura do isolante =  $3,0 \times 10^{-2}$  m;

$$Q_i \cong 0,7 \text{ W}$$

Calor decorrente da refrigeração da amostra:

O calor a ser retirado da amostra foi estimado pela equação:

$$Q_{amostra} = m \cdot [c_{p\_Resf} \cdot (T_i - T) + L + c_{p\_Cong} \cdot (T - T_f)]$$

Onde:

$m$  = massa aproximada de amostra a ser refrigerada = 5 [g];

$c_{p\_Resf}$  = calor específico da amostra resfriada =  $0,99 \text{ cal/g}^\circ\text{C} = 4,18 \text{ J/ kg K}$ ;

$c_{p\_Cong}$  = calor específico da amostra congelada =  $0,50 \text{ cal/g}^\circ\text{C} = 2,09 \text{ J/ kg K}$ ;

$T_i$  = temperatura inicial da amostra a ser resfriada =  $25^\circ\text{C}$ ;

$T$  = temperatura de congelamento =  $-2,0^\circ\text{C}$ ;

$T_f$  = temperatura final da amostra congelada =  $-20^\circ\text{C}$ ;

$L$  = calor latente de congelamento da amostra =  $80 \text{ cal/g} = 334,9 \text{ J/g}$ .

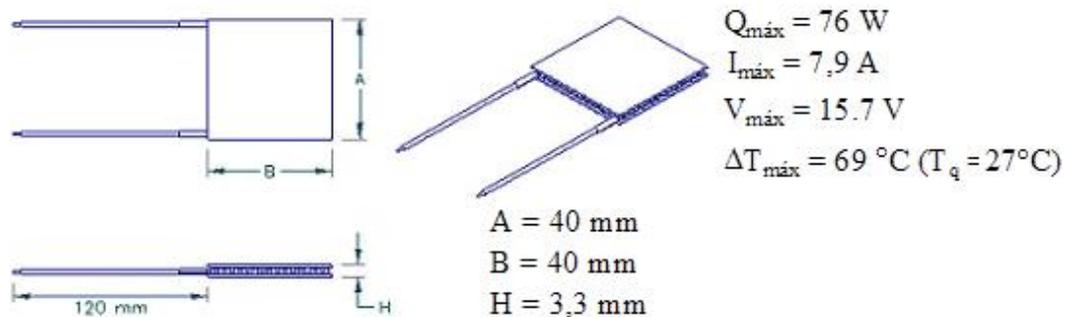
Obteve-se assim:

$$Q_{amostra} \cong 69,3 \text{ W}$$

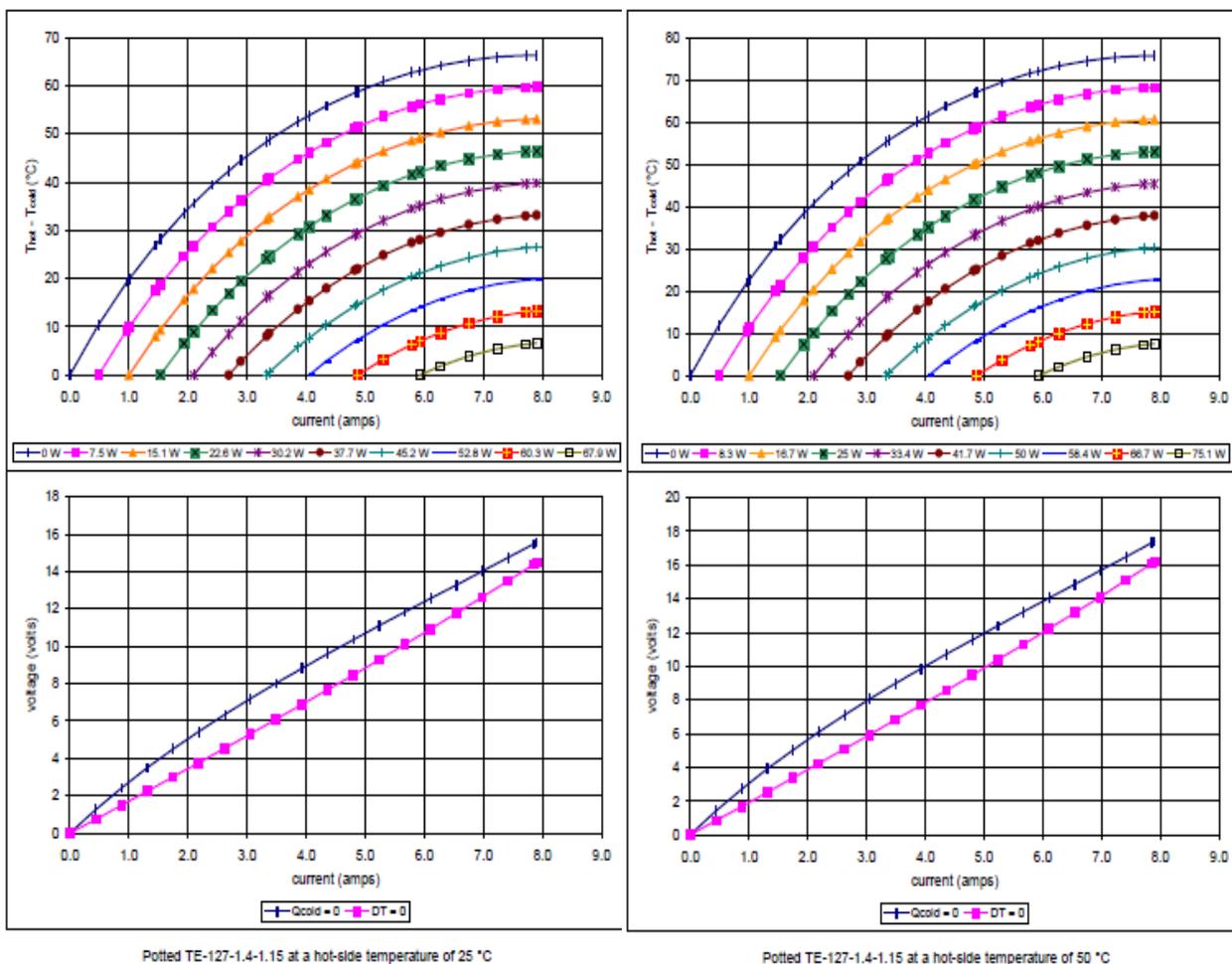
A carga térmica total calculada:

$$Q_{Total} = Q_i + Q_{amostra} \cong 70 \text{ W}$$

A partir das condições operacionais estabelecidas para efeitos de projeto e do valor necessário de potência do módulo, considerou-se o módulo termoeétrico comercial da marca TE Technology, modelo TE-127-1.4-1.15, com características físicas e operacionais apresentadas nas Figuras 14 e 15, adequado ao uso proposto.



**Figura 14:** Especificações do módulo termoeétrico TE-127-1.4- 1.15 (TE TECHNOLOGY, 2015).

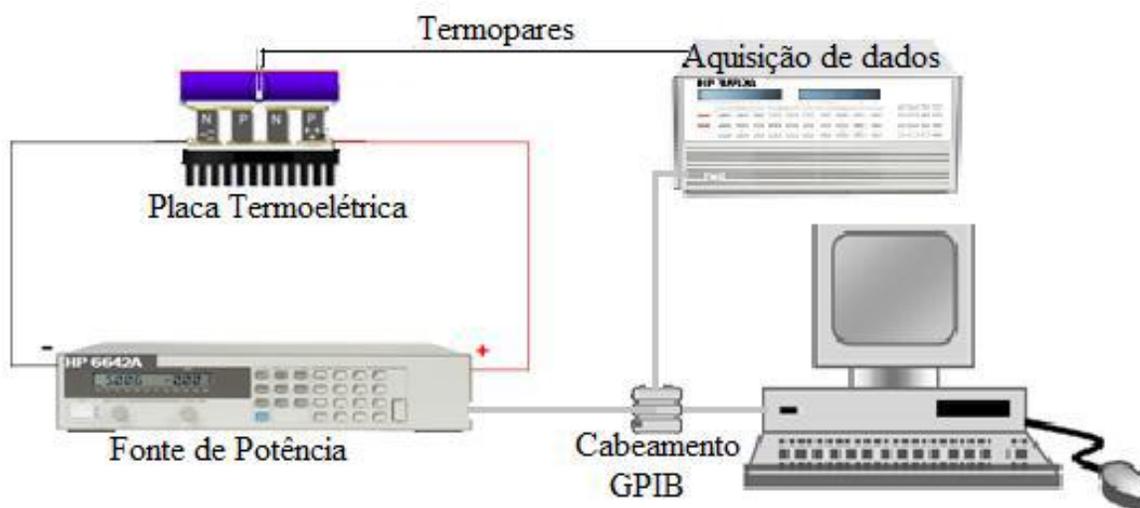


Potted TE-127-1.4-1.15 at a hot-side temperature of 25 °C

Potted TE-127-1.4-1.15 at a hot-side temperature of 50 °C

**Figura 15:** Características operacionais do módulo TE-127-1.4-1.15 (TE TECHNOLOGY, 2015).

Utilizou-se fonte de potência remotamente controlada via protocolo de comunicação GPIB (*General Purpose Interface Bus*), com possibilidade de imposições de corrente com sensibilidade mínima de 0,001 A. A fonte de potência e a aquisição de dados foram interconectadas ao microcomputador utilizando protocolo de comunicação GPIB por esse permitir simultaneidade, rapidez e segurança tanto no recebimento como envio de dados. A Figura 16 mostra a configuração dos equipamentos no sistema.



**Figura 16:** Disposição física do sistema de refrigeração termoelétrica montado.

O gerenciamento do sistema foi possibilitado pela implementação de interface gráfica, utilizando o MatLab® da MathWorks. As informações foram fornecidas em tempo real e permitiram monitoramento e interferência tanto remota como local.

Considerando que o calor absorvido, na junção fria, é enviado para a junção quente a uma taxa proporcional a corrente que passa pelo circuito, conforme afirmação da teoria proposta ao efeito Peltier, a potência fornecida para queda de temperatura da placa foi definida por incrementos de potência até verificação de condições de regime permanente de temperatura da amostra.

O sistema foi e aguardando-se estabilização da temperatura do sistema. Aplicou-se um aumento progressivo de inserção de corrente até a voltagem de 7V, promovendo o resfriamento da amostra. Posteriormente ao atingir o ponto de 7V, aplicou-se um decrescimento na inserção de tensão até que a mesma decresça de 7V para 0v. A temperatura da amostra foi monitorada em quatro pontos, sendo um no centro da amostra ( $T_a$ ) e os outros três nas extremidades da placa (P,P1,P2): esse monitoramento objetivou a detecção da alteração energética decorrente da transição vítrea. Um sistema de aquisição de dados registrou as entradas de tensão e corrente da

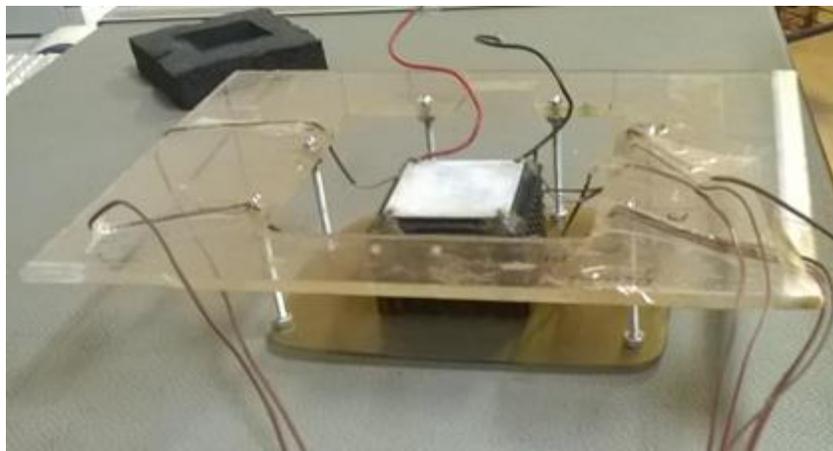
placa possibilitando o cálculo da Potência de entrada e a correlação posterior com o fluxo de calor.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

### 5.1 RECUPERAÇÃO E ADAPTAÇÃO DE SISTEMA TERMELÉTRICO

A revitalização da placa constituiu-se na troca do suporte da placa de peltier e dos parafusos de sustentação, além da recuperação dos contatos e soldas dos sensores de temperatura. A Figura 17 mostra o resultado final da recuperação do suporte.

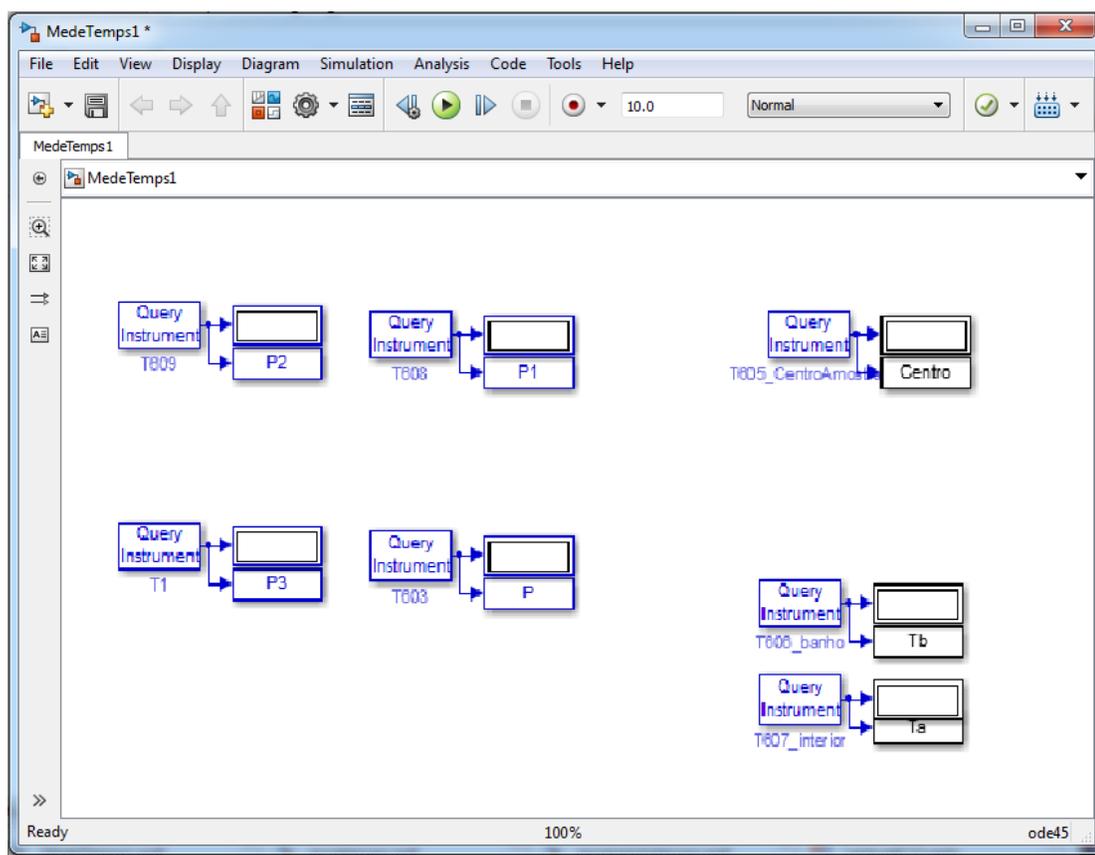


**Figura 17:** Suporte da placa de Peltier com sensores após a restauração.

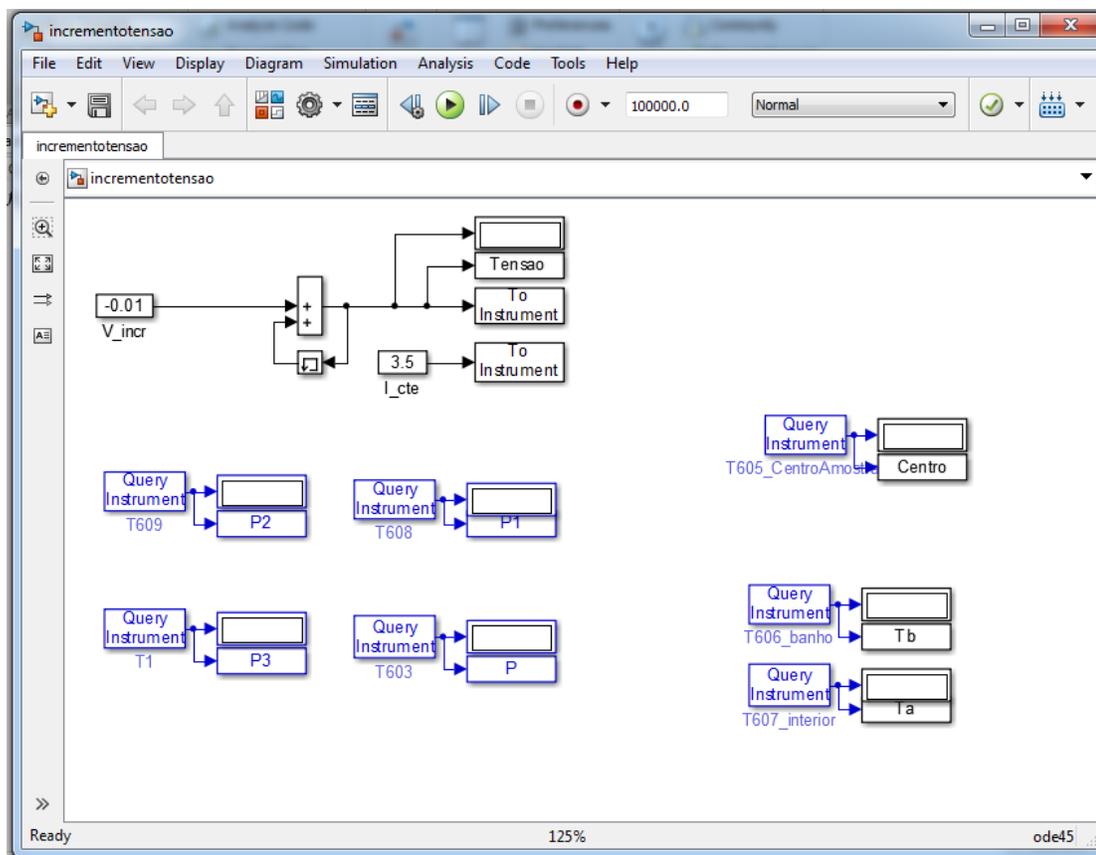
Verificou-se ainda o correto funcionamento dos demais componentes do módulo, como a aquisição de dados, a fonte de potência e o banho termostático.

### 5.2 IMPLEMENTAÇÃO DE ROTINA DE AQUISIÇÃO DE ENVIO DE DADOS

Inicialmente aguardou-se estabilização das temperaturas do sistema após a colocação da amostra sobre a placa. O monitoramento da estabilidade foi feito acompanhando-se as temperaturas aproximadamente iguais nos diferentes pontos monitorados na placa (Figura 18). A implementação da rotina de leitura das temperaturas (superfície da placa, banho e ambiente) foi feita considerando o envio das instruções aos equipamentos do sistema. Por meio da ferramenta SIMULINK® (do *software* MATLAB®) e implementou-se um algoritmo de envio de comandos ao equipamento de aquisição de dados, que posteriormente repassava os comandos aos demais periféricos, implicando ainda no registro dos resultados obtidos. A interface de comunicação criada para operar o módulo está mostrada na Figura 19. Através desse supervisor, foram inseridos os comandos de inserção de potência para a placa e rotinas de leitura, exposição em tela e registro das temperaturas do sistema.



**Figura 18:** Interface gráfica do Simulink® (MATLAB®) para monitoramento das temperaturas até estado estacionário, durante período sem envio de potência elétrica.



**Figura 19:** Interface gráfica do Simulink® (MATLAB®) para monitoramento do módulo termoeétrico.

O analista entra com o comando da variação desejada de tensão a ser desempenhada pela fonte de potência, inicializando a rotina: o software por meio da comunicação GPIB, envia o comando de potência para a fonte, que padroniza o sinal nos terminais da placa. Os sensores de temperatura sofrem o diferencial de tensão e transmitem a milivoltagem para a aquisição de dados que converte o sinal e envia para registro em matriz no Matlab®, que será gravada na unidade central de processamento possibilitando análises estatísticas e dos termogramas. Dependendo do sentido da tensão aplicada na placa, haverá a promoção de acréscimo ou decréscimo de temperatura na amostra (sentido direto ou inverso da corrente). As temperaturas são mensuradas pelos termopares dispostos na interface da placa termoeétrica com a amostra em posições

extremas e no centro, conforme já mencionado. As leituras das temperaturas pelos sensores são feitas progressivamente, em intervalos de segundos.

A interface de comunicação possibilitou a visualização dos dados em formato de matriz numérica (Figura 20). Foram feitas medidas triplicatas, selecionando-se média das duas repetições de menores desvios para plotagem dos termogramas característicos. Inicialmente aguardou-se o equilíbrio.

	1	2	3	4	5	6
1	7.3320	7.8604	8.1309			
2	7.3359	7.8438	8.1543			
3	7.3281	7.8125	8.1290			
4	7.3105	7.8242	8.0928			
5	7.2227	7.7748	8.0703			
6	7.2051	7.7784	8.0420			
7	7.1895	7.7549	8.0342			
8	7.1572	7.7363	8.0205			
9	7.1494	7.7178	8.0020			
10	7.1455	7.6924	7.9844			
11	7.0986	7.6924	7.9707			
12	7.0723	7.6924	7.9424			
13	7.0400	7.6995	7.9385			
14	7.0127	7.6748	7.9063			
15	6.9756	7.6641	7.8770			
16	6.9395	7.6560	7.8799			
17	6.9004	7.6340	7.8516			
18	6.8662	7.6377	7.8184			
19	6.8281	7.6279	7.7949			
20	6.7920	7.5967	7.7754			
21	6.7559	7.6035	7.7646			
22	6.7012	7.5781	7.7354			
23	6.6934	7.5615	7.7167			
24	6.6522	7.5479	7.7021			
25	6.6054	7.5264	7.6807			
26	6.5596	7.4854	7.6663			
27	6.5225	7.4414	7.6560			
28	6.4971	7.4102	7.6279			
29	6.4688	7.3525	7.6172			
30	6.3975	7.3447	7.5947			
31	6.3770	7.2998	7.5518			
32	6.3418	7.2783	7.5469			
33	6.3145	7.2393	7.5068			

Figura 20: Matriz de dados típica obtida e registrada durante análises térmicas.

### 5.3 ANÁLISE DE SÓLIDOS TOTAIS

Os resultados obtidos para análises de sólidos totais, expressos em °Brix encontram-se na Tabela 1 a seguir:

Tabela 1: Sólidos solúveis totais (°Brix) das amostras de polpa de goiaba expressos em °Brix

Amostra	°Brix
Sem adição de sacarose	36,6
5%	43,5

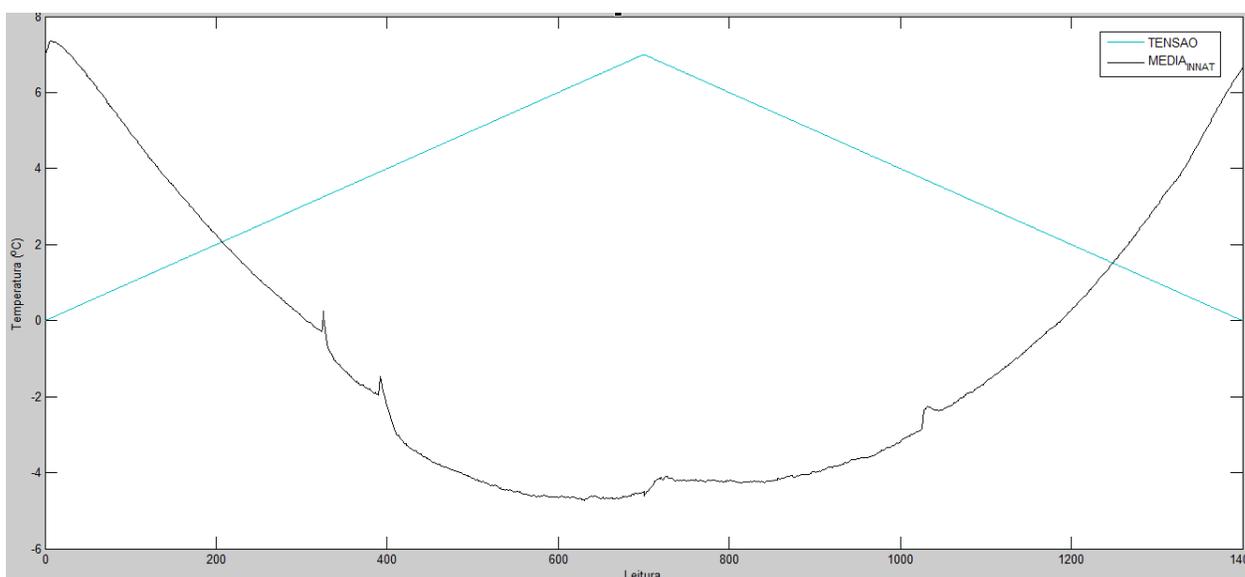
<b>10%</b>	<b>47,5</b>
<b>20%</b>	<b>57,3</b>

## 5.4 RESULTADOS DAS ANÁLISES TÉRMICAS NO MÓDULO TERMOELÉTRICO

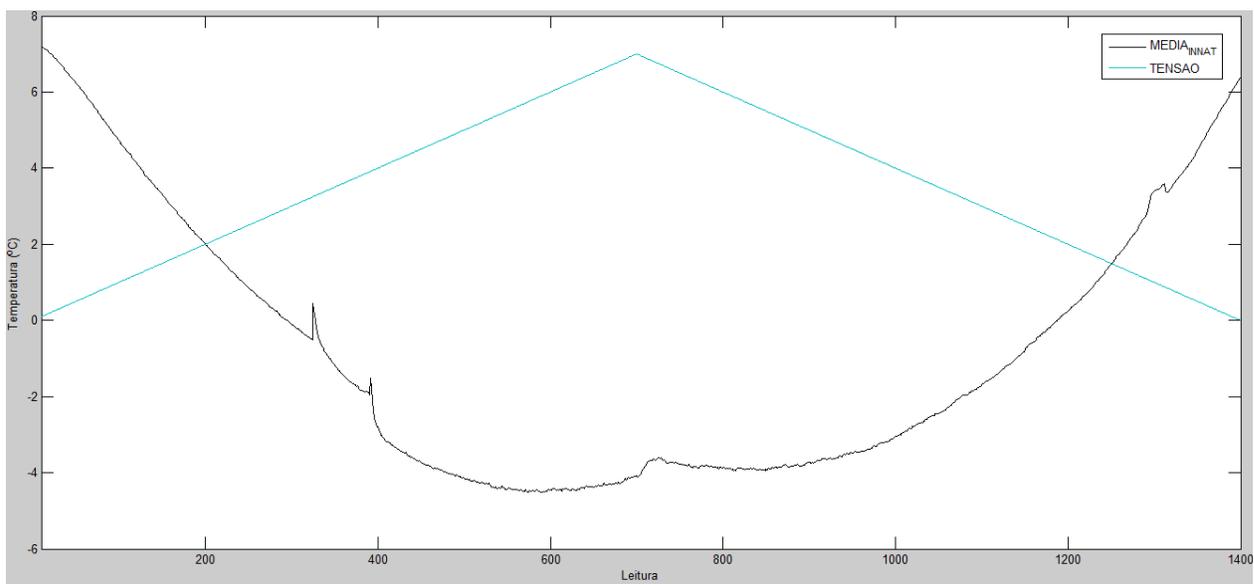
As análises no módulo termoeletrico retornaram quatro medidas de temperatura simultaneas durante o resfriamento das amostras, sendo uma medida de temperatura do interior da amostra (CENTRO) e três medidas de temperatura da interface amostra/placa de peltier (P, P1 e P2). A temperatura do banho termostático e do ambiente foi monitorada, sendo mantida dentro do desvio de meio grau.

### 5.4.1 TERMOGRAMA PARA AMOSTRA SEM ADIÇÃO DE SACAROSE

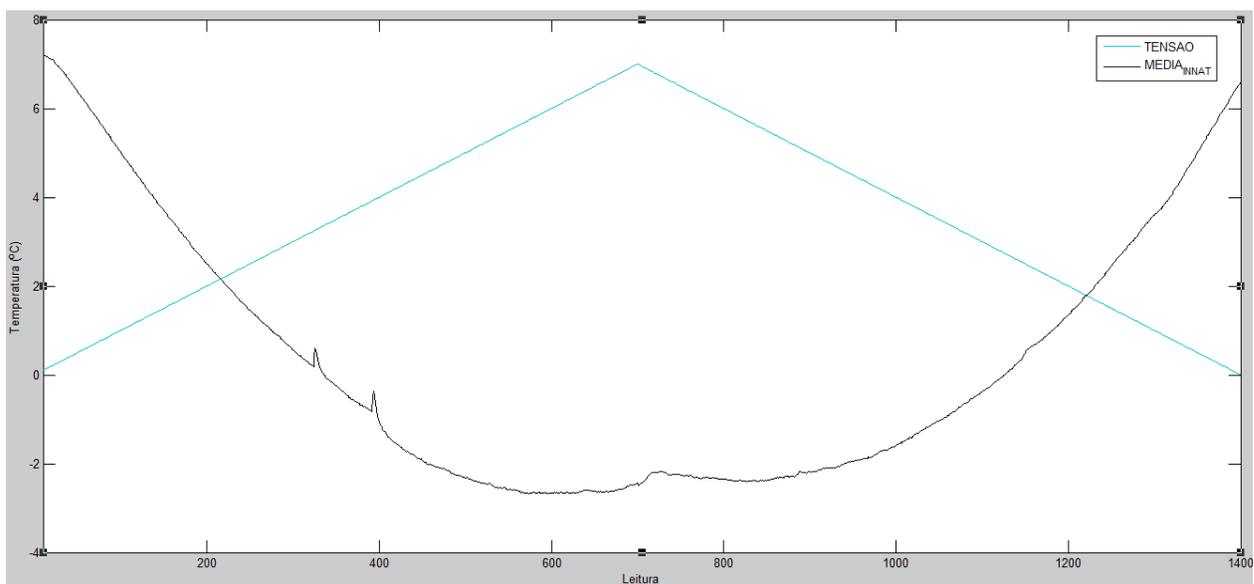
A amostra sem adição de sacarose submetida à análise no módulo apresentou os seguintes termogramas médios para cada medida de temperatura, apresentados nas Figuras de 21 a 24 para os termopares P, P1, P2 e Centro.



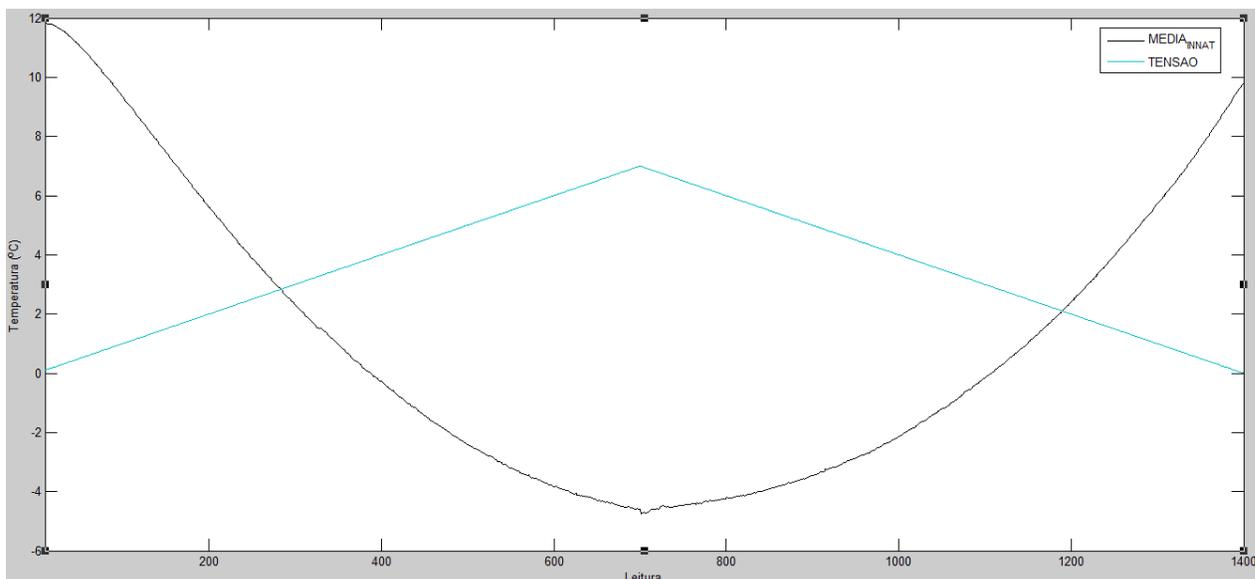
**Figura 21:** Termograma médio do termopar P para amostra sem adição de sacarose.



**Figura 22:** Termograma médio do termopar P1 para amostra sem adição de sacarose.



**Figura 23:** Termograma médio para o termopar P2 para amostra sem adição de sacarose.



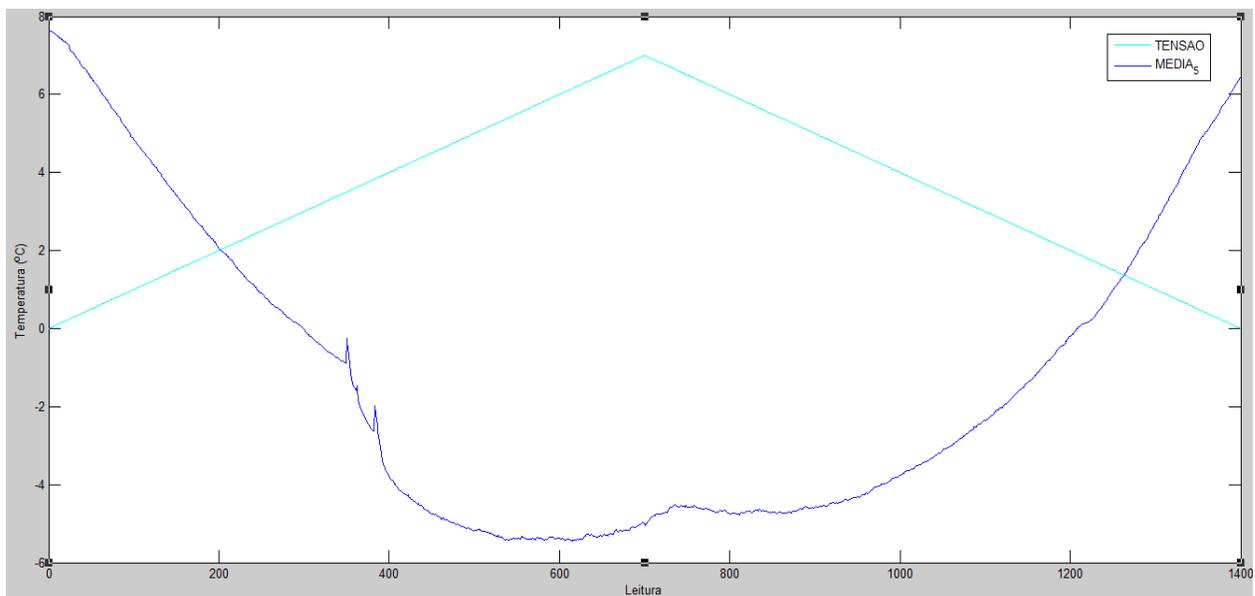
**Figura 24:** Termograma do termopar inserido no centro da amostra para amostra sem adição de sacarose.

Os termogramas, para amostra sem adição de açúcar, registrados aos sensores posicionados na extremidade da placa apresentam dois picos de temperatura: o primeiro nas proximidades do 0°C e o segundo próximo a -2°C. O termopar da região central, entretanto, não apresenta descontinuidade digna de nota. Ainda foi possível observar que os picos são evidentes apenas durante o ensaio com estímulo por rampa crescente de tensão (diminuição da temperatura da placa).

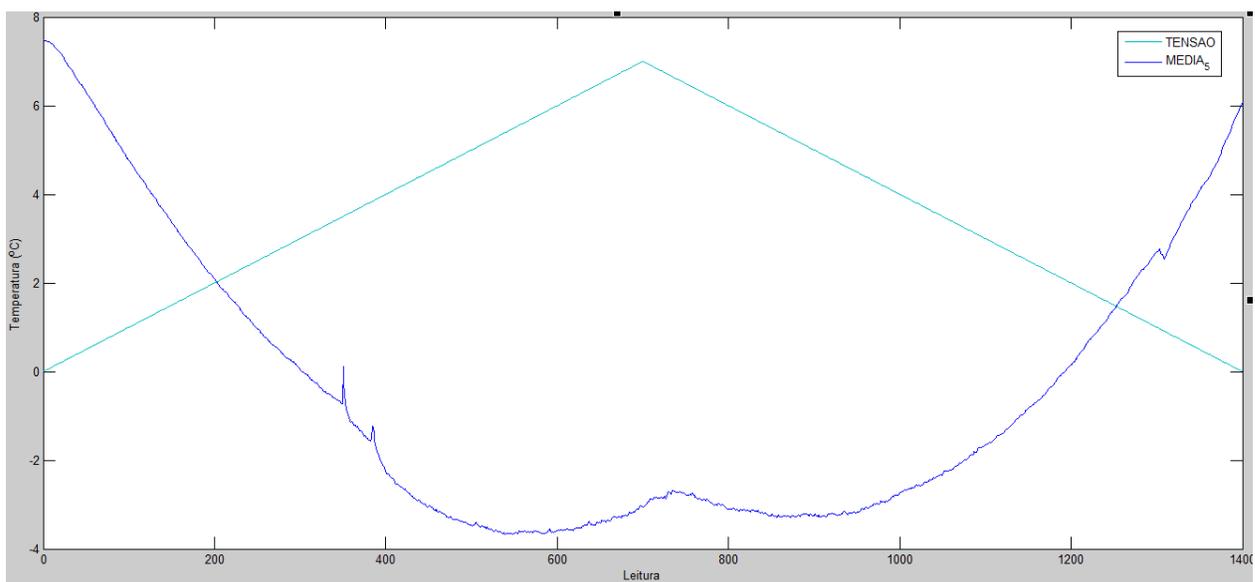
Observa-se também, nitidamente, a presença de ruídos ao longo dos termogramas, eventualmente causados por oscilações de tensão em decorrência da passagem de corrente pelos pares termelétricos do módulo.

#### 5.4.2 AMOSTRA COM ADIÇÃO DE 5% EM PESO DE SACAROSE

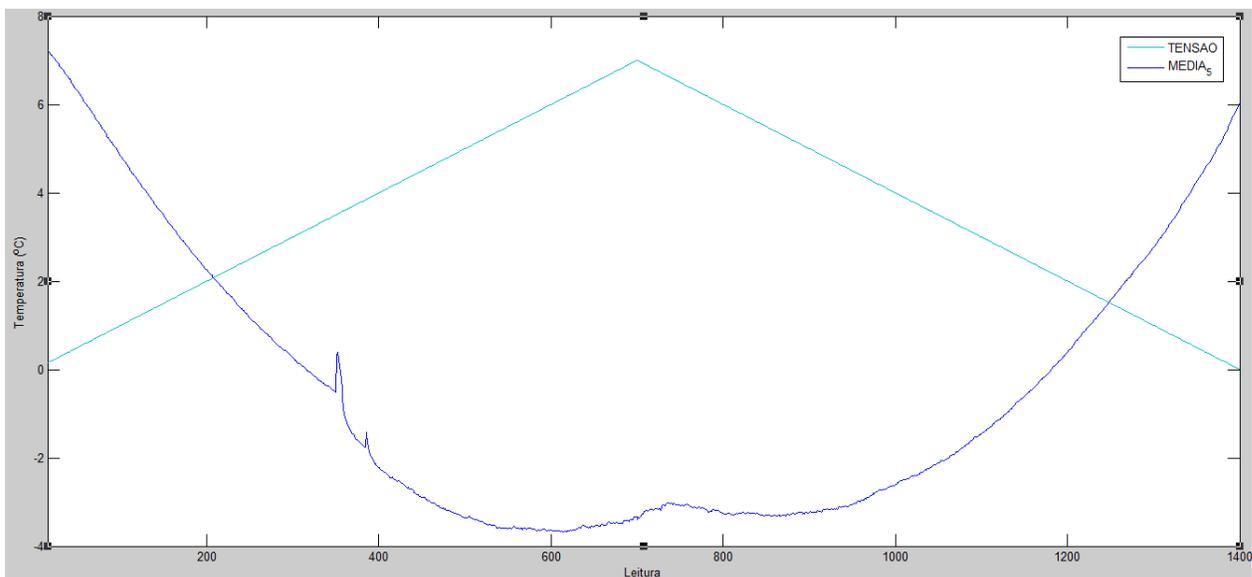
A amostra com adição de 5% em peso de sacarose submetida à análise no módulo apresentou os seguintes termogramas médios para cada medida de temperatura em termopares distribuídos ao longo da placa de Peltier e da amostra, apresentados nas Figuras de 25 a 28 expostas.



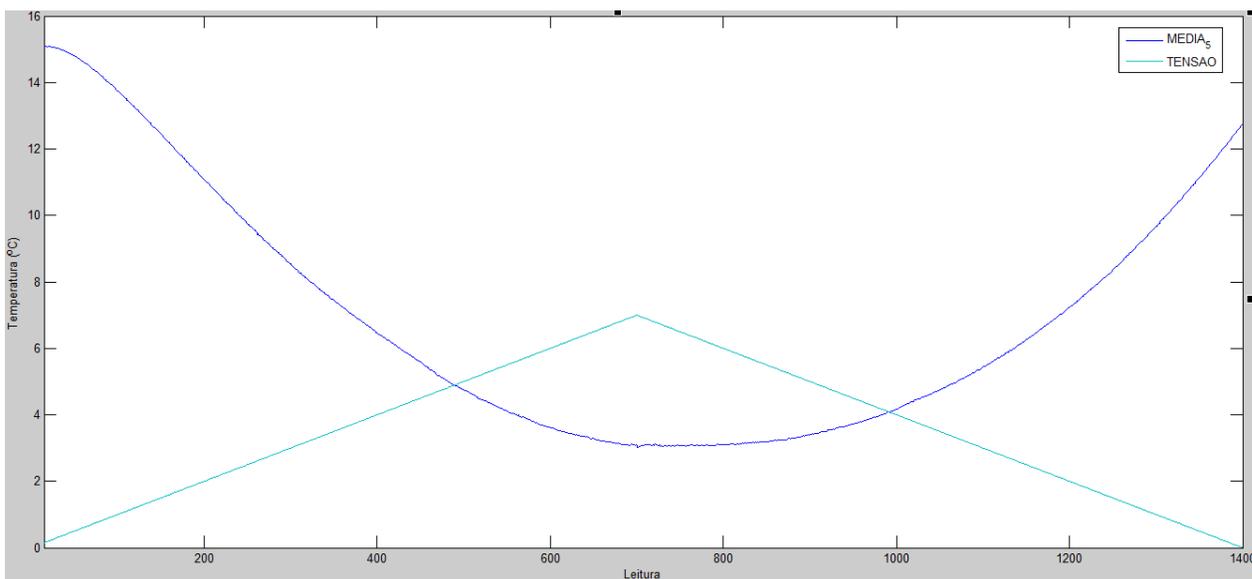
**Figura 25:** Termograma obtido pelo termopar P de amostra com adição de 5% em peso de sacarose.



**Figura 26:** Termograma obtido pelo termopar P1 de amostra com adição de 5% de sacarose.



**Figura 27:** Termograma obtido pelo termopar P2 de amostra com adição de 5% em peso de sacarose.

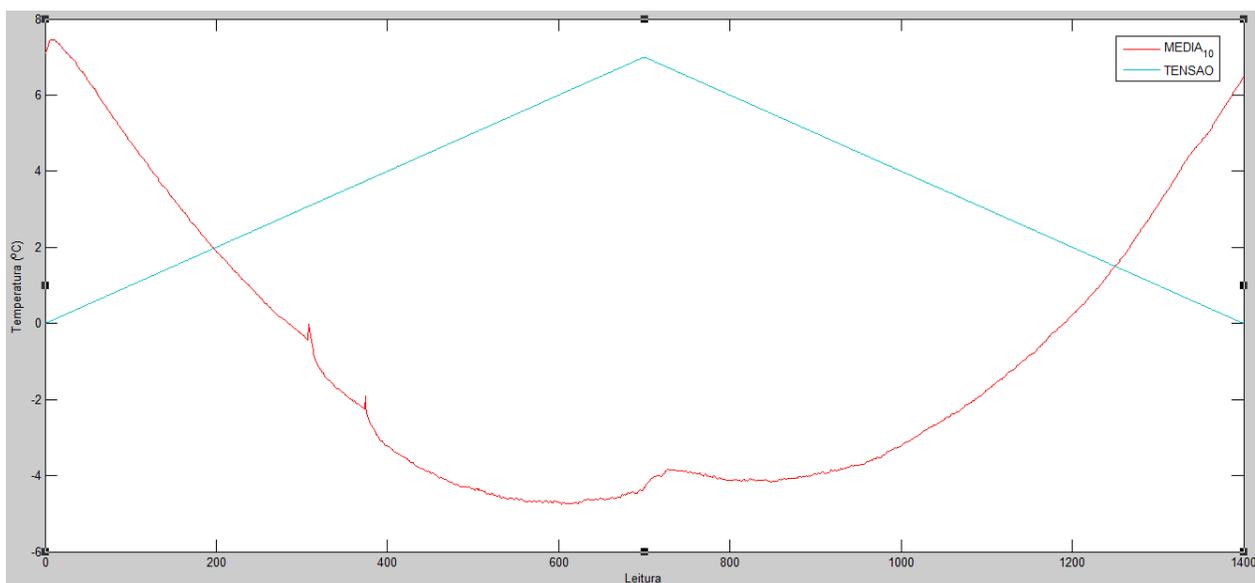


**Figura 28:** Termograma obtido pelo termopar inserido no centro da amostra com adição de 5% em peso de sacarose.

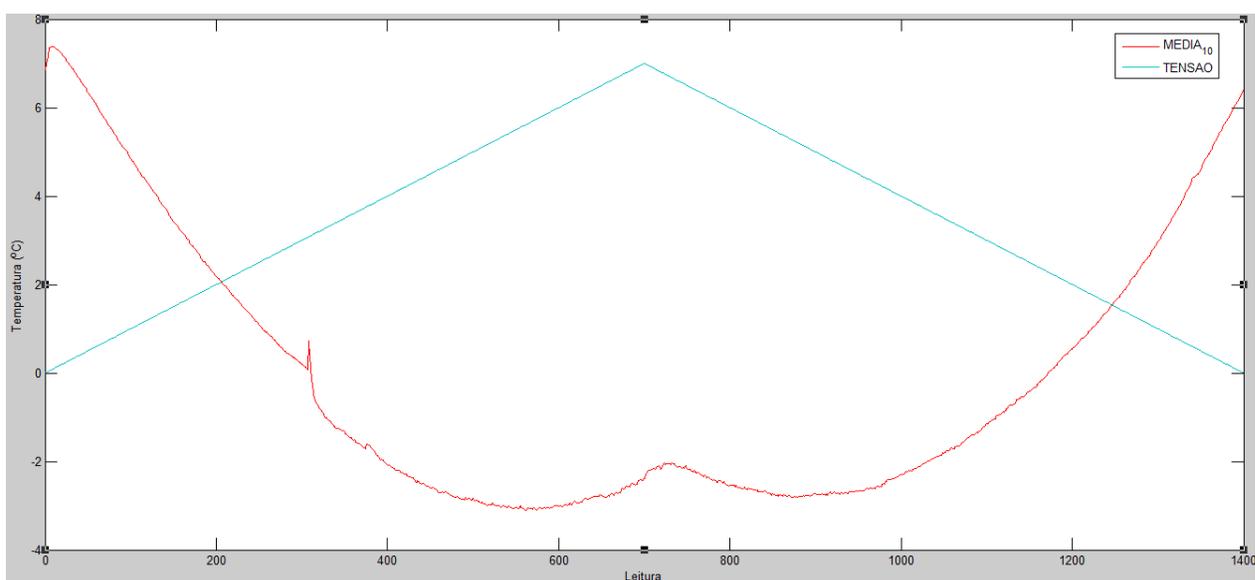
Para amostras com 5% de adição de sacarose, mais uma vez visualizaram-se dois picos de descontinuidade na faixa de temperatura entre 0 e -2°C aproximadamente. Também para esta série o termopar na posição central não obteve descontinuidade.

### 5.4.3 AMOSTRA COM ADIÇÃO DE 10% EM PESO DE SACAROSE

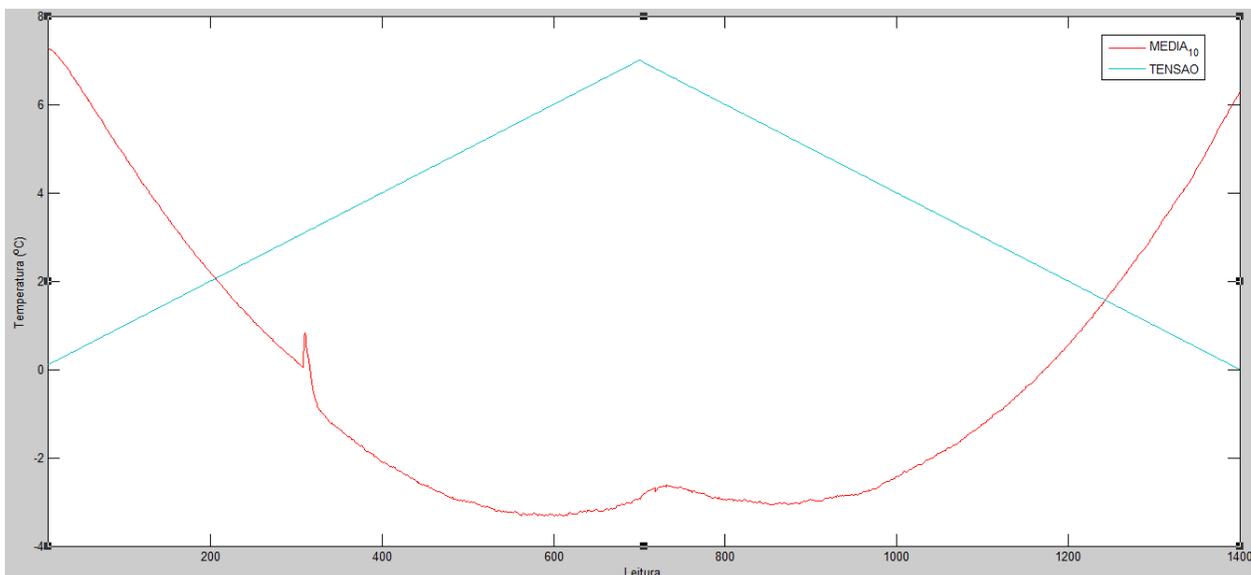
A amostra com adição de 10% em peso de sacarose submetida à análise no módulo apresentou os seguintes termogramas médios para cada medida de temperatura em termopares distribuídos ao longo da placa de peltier e da amostra, apresentados nas Figuras de 29 a 31.



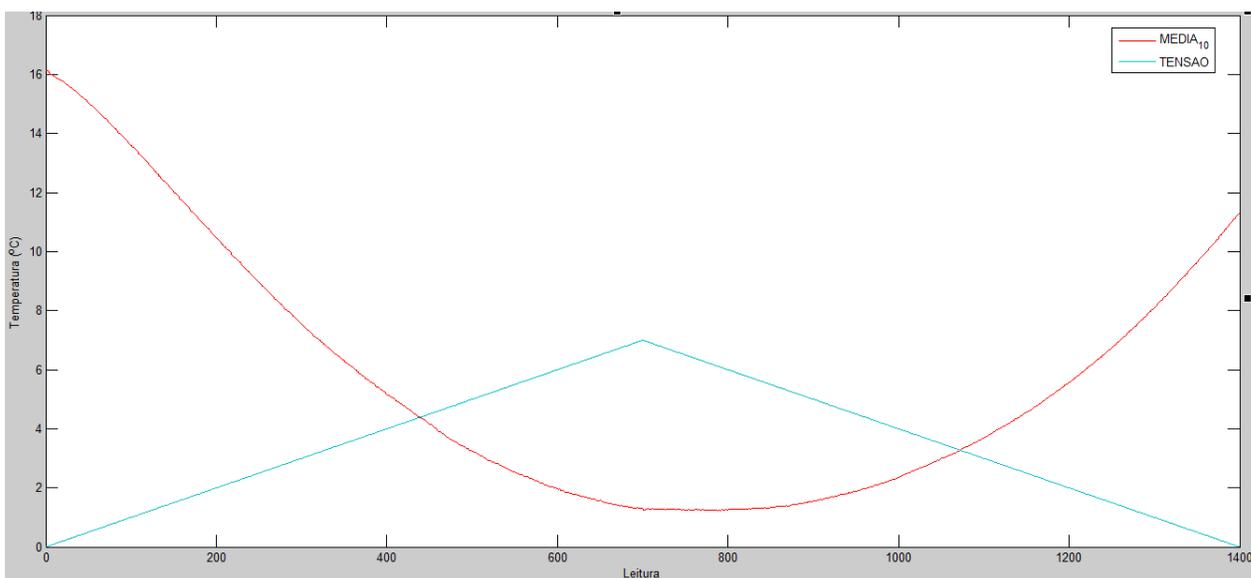
**Figura 29:** Termograma obtido pelo termopar P da amostra com adição de 10% em peso de sacarose.



**Figura 30:** Termograma obtido pelo termopar P1 de amostra com adição de 10% de sacarose.



**Figura 31:** Termograma obtido pelo termopar P2 de amostra com adição de 10% em peso de sacarose.

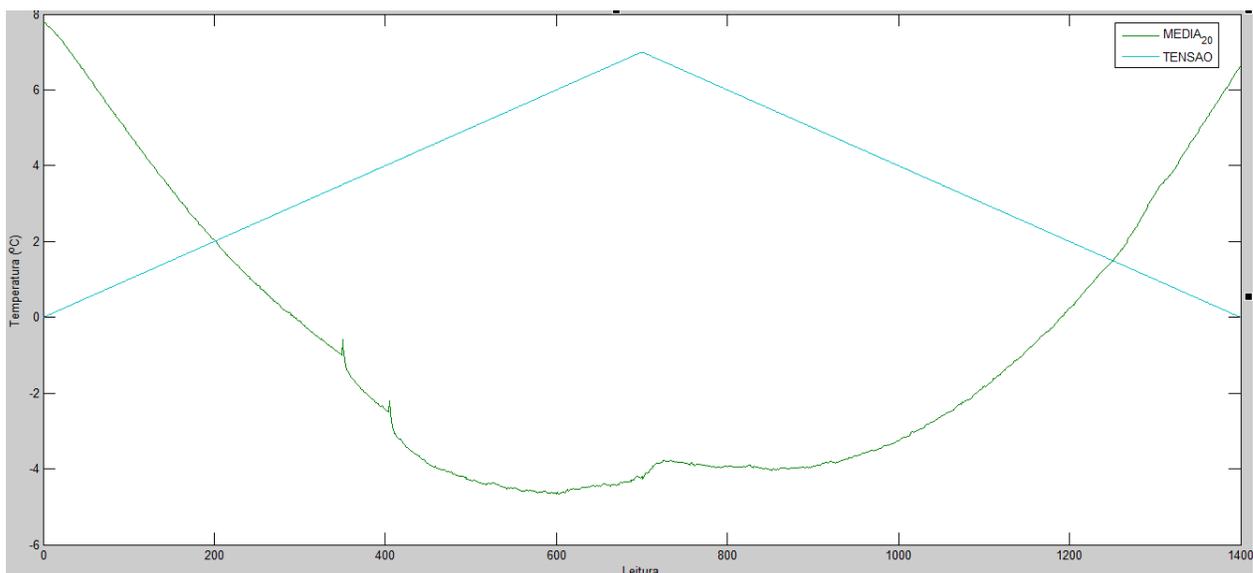


**Figura 32:** Termograma obtido pelo termopar inserido no centro da amostra com adição de 10% em peso de sacarose.

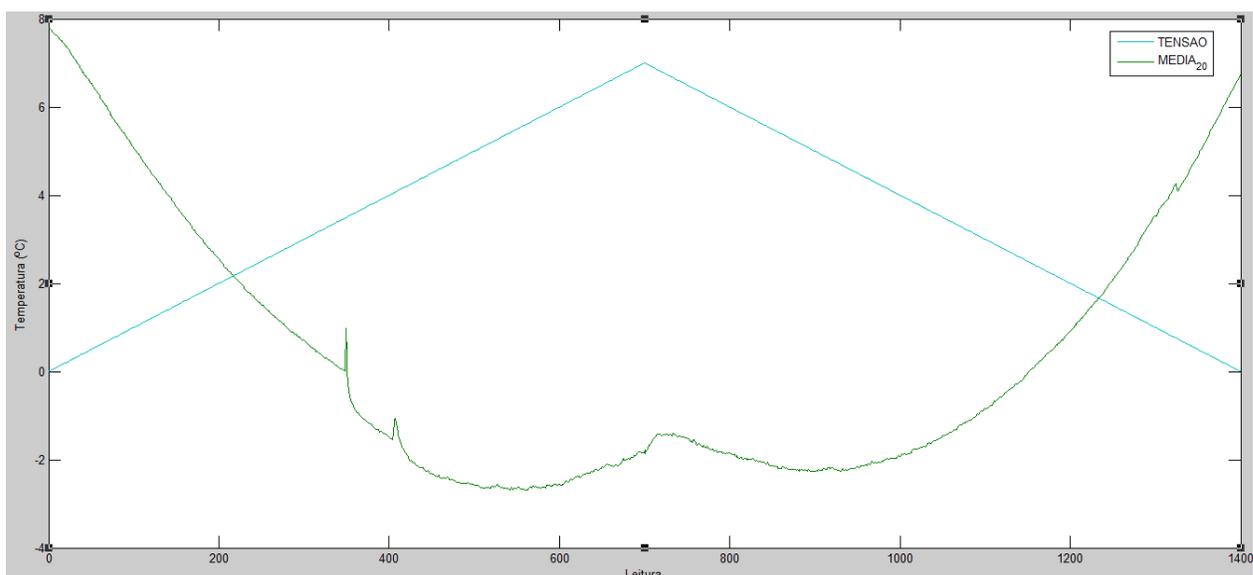
A série de termogramas obtidos para a amostra de polpa de goiaba liofilizada com 10% de sacarose mostrou picos menos característicos, menores no caso dos termopares P e P1. No termopar P2 houve evidencia de apenas um pico e no termopar da posição central também não foi verificada a presença de picos no termograma.

#### 5.4.4 AMOSTRA COM ADIÇÃO DE 20% EM PESO DE SACAROSE

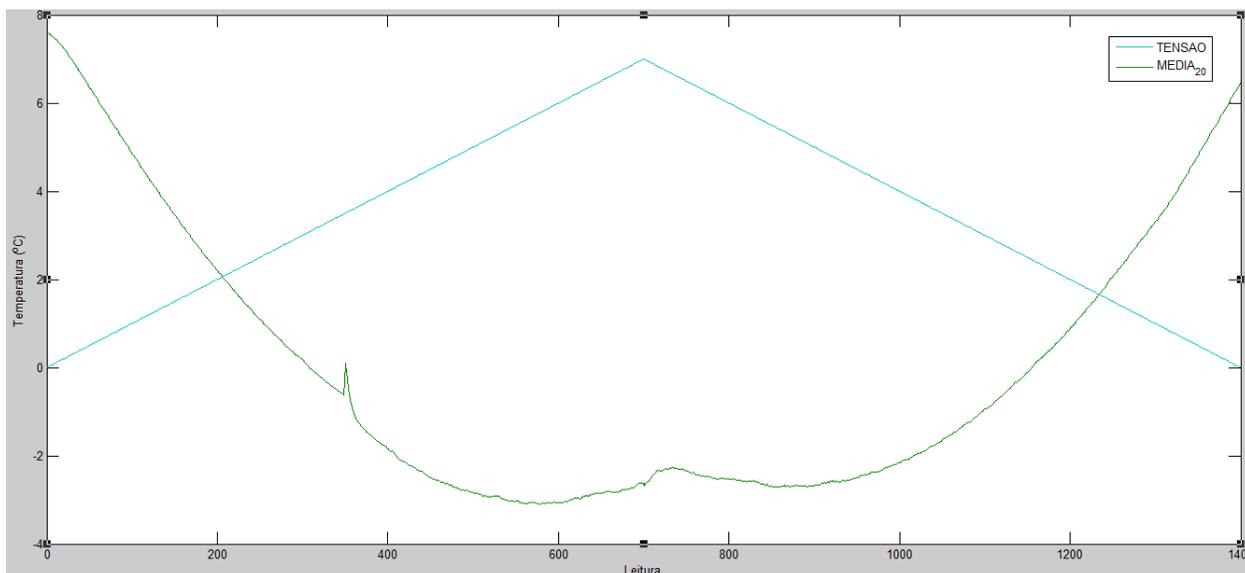
A amostra com adição de 20% em peso de sacarose submetida à análise no módulo apresentou os termogramas médios para cada medida de temperatura em termopares distribuídos ao longo da placa de Peltier e da amostra, apresentados nas Figuras de 33 a 36.



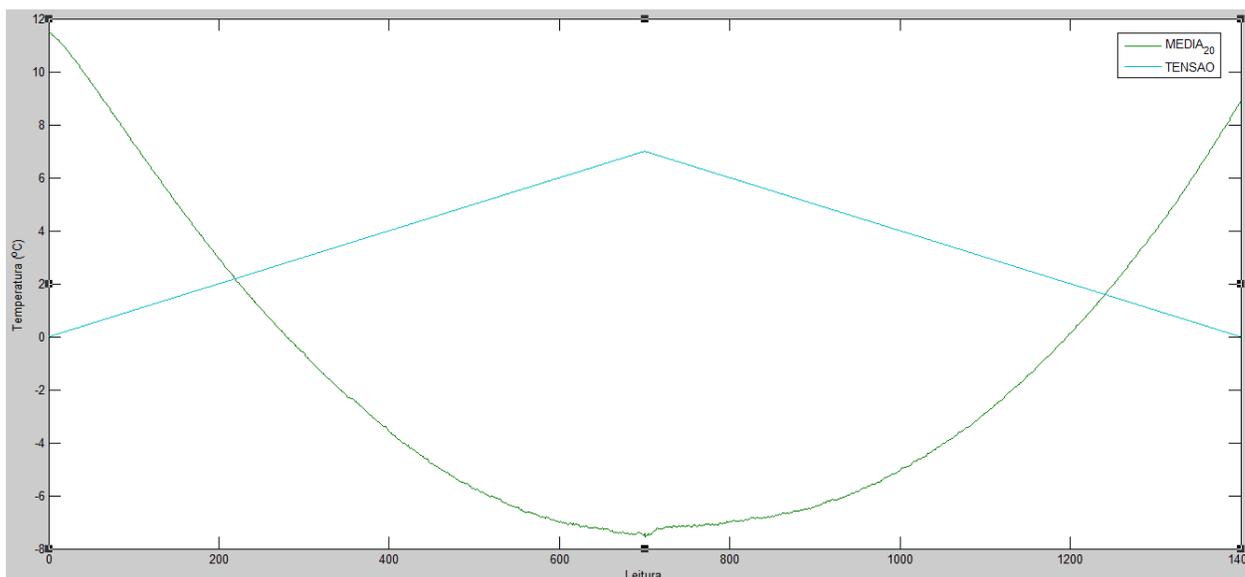
**Figura 33:** Termograma obtido pelo termopar P de amostra com adição de 20% em peso de sacarose.



**Figura 34:** Termograma obtido pelo termopar P1 de amostra com adição de 20% em peso de sacarose.



**Figura 35:** Termograma obtido pelo termopar P2 de amostra com adição de 20% em peso de sacarose.



**Figura 36:** Termograma obtido pelo termopar inserido no interior da amostra com adição de 20% em peso de sacarose

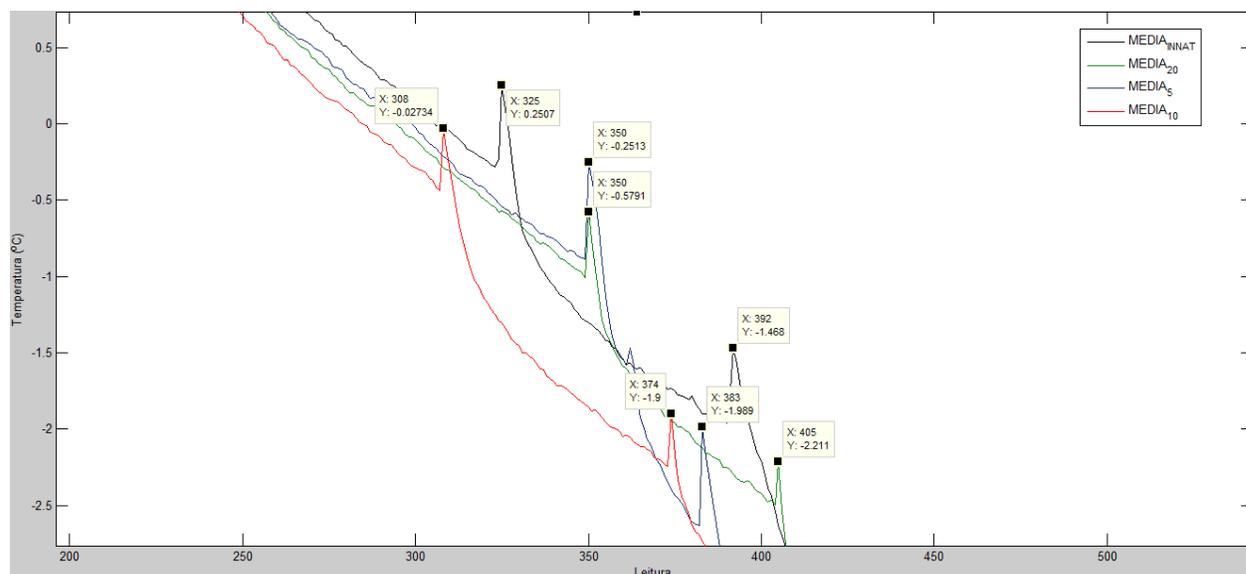
Também a série de termogramas obtidos para a amostra de polpa de goiaba liofilizada com 20% de sacarose mostrou picos menos característicos similares a amostra com 10% em sacarose: menores no caso dos termopares P e P1. No termopar

P2 houve evidência de apenas um pico; e sem evidências, também no termopar da posição central.

A comparação efetiva foi feita por comparação através da sobreposição dos termogramas ampliando-se a visualização da região de constatação dos picos característicos e identificação dos pontos instantâneos de medidas desses, conforme descrito no próximo item.

#### 5.4.5 SOBREPOSIÇÃO DOS TERMOGRAMAS MÉDIOS

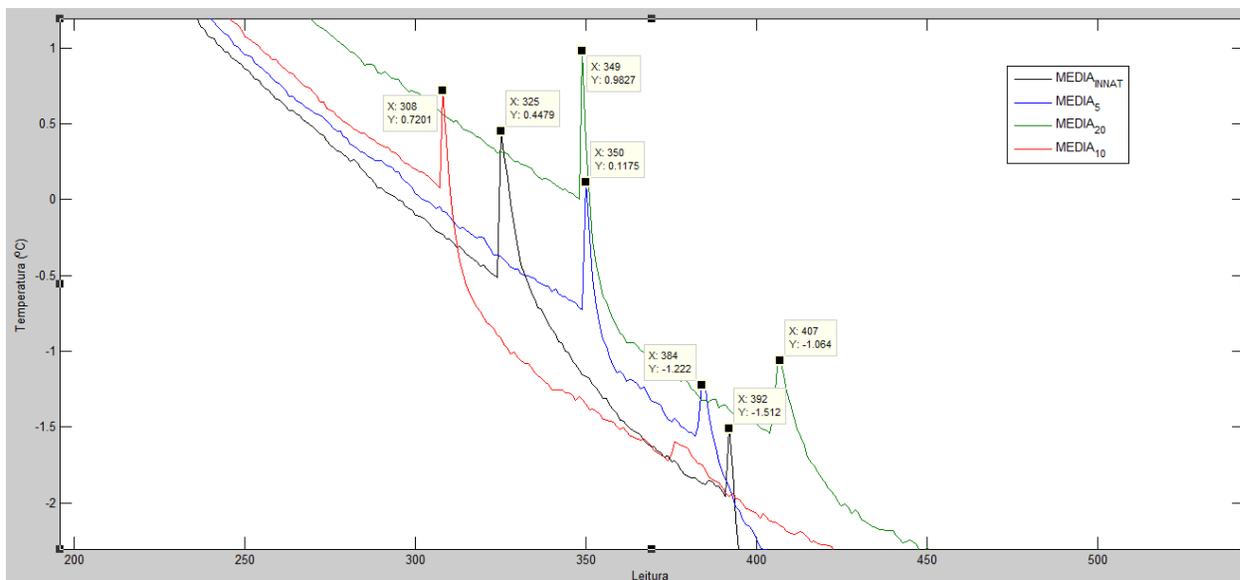
As Figuras 37 a 39 destaca os picos com identificação das coordenadas instantaneamente obtidas pelos sensores de temperatura e registrados no sistema. Sequencialmente, mostram-se os termogramas para os sensores posicionados em P, P1, P2 e Centro.



**Figura 37:** Termogramas médios sobrepostos referentes ao termopar P dos tratamentos de adição de sacarose em diferentes níveis de adição.

Para a posição P da amostra, o maior pico ocorreu a  $0,2 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ , para a amostra sem adição de sacarose. O segundo pico em mais baixa temperatura ocorreu em  $-2,2 \pm$

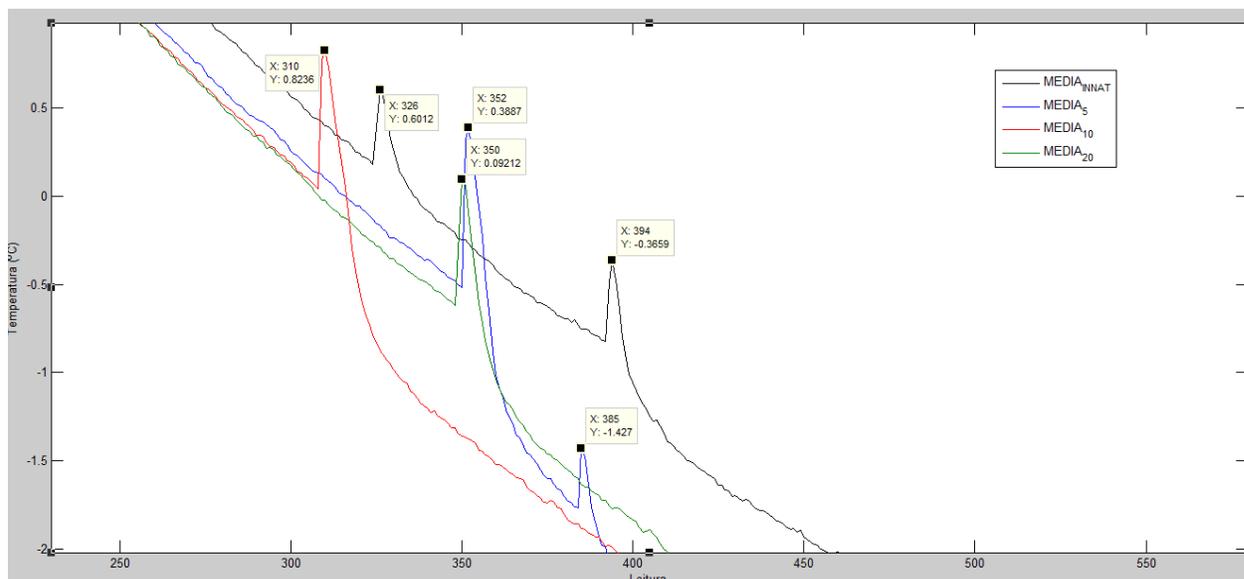
0,5°C. Não houve correlação entre o percentual de substituição com sacarose e a posição relativa dos picos de descontinuidade para este sensor de temperatura.



**Figura 38:** Termogramas médios sobrepostos referentes ao termopar P1 dos tratamentos de adição de sacarose em diferentes níveis de adição.

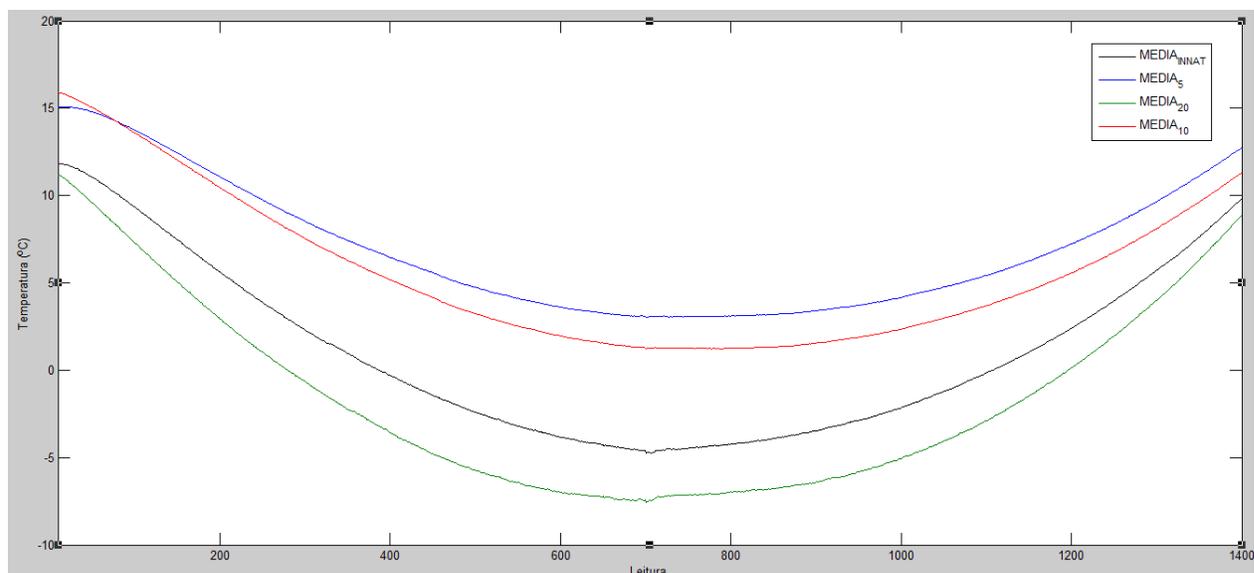
Para as médias das leituras feitas com o termopar P1 (Figura 38), o pico de temperatura aconteceu em  $1,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ , para amostra com 20% de substituição da polpa por sacarose. Para este sensor ainda, o mais baixo valor de ocorrência da descontinuidade térmica foi detectado a  $-1,1 \pm 0,5^\circ\text{C}$  para a amostra sem adição de sacarose. Considerando que a adição de sacarose tende a aumentar o ponto de transição de fase, este resultado contraria o esperado.

Em relação as medidas médias registradas pelo termopar P2 mostradas na Figura 39, o maior valor foi verificado a  $0,8 \pm 0,5^\circ\text{C}$  para a amostras com 10% em sacarose e a  $-1,4 \pm 0,5^\circ\text{C}$  para amostras com 5% em sacarose. Embora este comentário sugira uma tendência esperada de aumento da temperatura de transição com aumento do percentual de açúcar substituinte, esse fato não pode ser assegurado tendo em vista o comportamento aleatório quando comparados os demais picos.



**Figura 39:** Termogramas médios sobrepostos referentes ao termopar P2 dos tratamentos de adição de sacarose em diferentes níveis de adição.

Finalmente comparando os valores médios registrados pelos termopares para as quatro diferentes amostras em níveis de substituição de 0, 5, 10 e 20% em sacarose, não foram identificados de fato picos característicos. A grande diferença térmica constatada no estado inicial estacionária sugere que as massas das amostras diferiram de maneira considerável, influenciando significativamente o do fluxo de calor na placa.

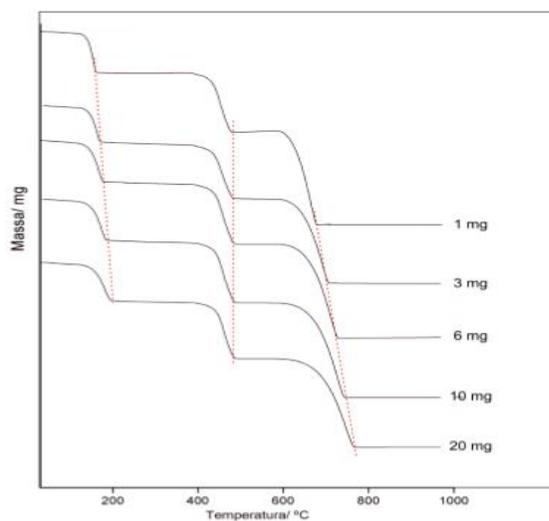


**Figura 40:** Termogramas médios sobrepostos referentes ao termopar central dos tratamentos de adição de sacarose em diferentes níveis de adição.

#### 5.4.6 INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

Como esperado, os termogramas sobrepostos das diferentes composições demonstraram o mesmo comportamento para o termopar analisado, entretanto, a temperatura alcançada para cada adição de sacarose se diferenciou de amostra para amostra. Como relata Ionashiro (2012) tal efeito pode ser explicado pelo efeito da massa da amostra no termograma. A adição de amostras com mais massa ao equipamento gera um diferente fluxo de calor, afetando no diferencial de temperatura.

Tal efeito pode ser observado na Figura 41.



**Figura 41:** Efeito da massa da amostra em termogramas (IONASHIRO, 2012).

Embora as amostras tenham sido pesadas no seu preparo, a inserção das amostras no módulo termoelétrico não foi mensurada, acarretando em uma diferença de massa de amostra para amostra e influenciando no comportamento dos termogramas estabelecidos pelo módulo termoelétrico durante o estímulo elétrico.

Em estudos anteriores, Marques *et al.*, (2008) encontrou valores de transição vítrea para polpa de fruta liofilizada, incluindo a goiaba, que situou-se na faixa de -15,09 °C à -17,9 °C para polpa de goiaba adicionada de 10% em peso de sacarose. Também em estudos anteriores, Conceição (2009) obteve valores de transição vítrea para polpa liofilizada de goiaba situando entre -10 °C à -5,81 °C para polpa com adição de 10% em peso de sacarose. Tais faixas de temperaturas não foram atingidas pelo módulo,

provavelmente pelo alto desvio da massa de amostra comparativamente ao valor de projeto e condições operacionais esperadas do módulo.

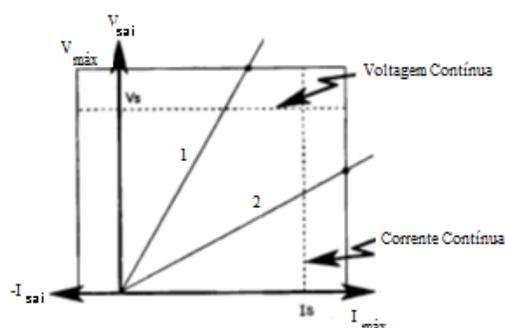
É conhecido o problema da repetitividade de análises térmicas, devido ao grande número de fatores que podem influenciar nas análises. Como relata Ionashiro (2012) fatores como a razão de aquecimento do forno e as condições da atmosfera onde o equipamento se situa pode interferir consideravelmente no termograma.

Como observou-se nos termogramas apresentados, os valores de temperatura medidos pelos termopares não atingiram temperaturas tão baixas para a visualização das transições vítreas, impedindo a visualização do fenômeno.

Os valores de temperaturas atingidos são em função da tensão aplicada e do gradiente de temperatura presente na placa. A tensão máxima de 7 V, embora não suficiente para alcançar tão baixas temperaturas fora determinada devido as condições da instalação elétrica do local de instalação do módulo.

Ainda é possível que a metodologia proposta de inserção de potência elétrica na placa tenha alcançado o limite de corrente contínua *versus* tensão contínua característico do equipamento utilizado (Figura 42) acarretando em ruído na placa e, conseqüentemente, artefatos nos termogramas que tenham induzido os picos característicos. Considerando o comportamento da placa, sugere-se que o incremento do fluxo de calor seja feito considerando a equação descrita por IOFFE (1960) levando em conta as alterações das temperaturas do lado quente e frio e as respectivas alterações das propriedades dos pares termoelétricos para correção do fluxo de calor.

Um estudo mais apurado para detecção de regiões no plano horizontal da placa deve ser feito, buscando-se identificar pontos passíveis fixação dos sensores para medidas mais homogêneas de temperatura.



$V_{m\acute{a}x} = 20\text{ V}$   
 $I_{m\acute{a}x} = 10\text{ A}$   
 Precisão de programação:  
 $V = 10\text{ mV}$   
 $I = 150\text{ mA}$   
 Protocolo de comunicação: GPIB

**Figura 42:** Especificações de funcionamento e desempenho da fonte HP-6642A.

## 6. CONCLUSÃO

---

Por meio dos resultados obtidos conclui-se que a revitalização do módulo apresentou resultados positivos, uma vez que o funcionamento do mesmo decorreu sem problemas operacionais. A comunicação entre os componentes do módulo e o uso da interface gráfica de inserção de tensão apresentaram alta funcionalidade e operaram sem erros ou dificuldades.

A transição vítrea das amostras não pode ser determinada pelo módulo termoelétrico devido a problemas operacionais e fatores externos, porém mudanças na operação do módulo foram propostas para assegurar a aplicabilidade do equipamento em análises térmicas e conseqüentemente a determinação da transição vítrea de matrizes alimentares.

## 7. REFERENCIAS

---

ANDERSEN, A.B; RISBO, J.; ANDERSEN, M. L.; SKIBSTEB, L. H. **Oxygen Permeation Through an Oil Encapsulated Food Matrix Studied by ESR Line Broadening Using Nitroxyl Spin Probe**. Food Chemistry, v. 70, 2000.

ARANTES, R. C. **Controle de Temperatura de Agua Utilizando Microcontrolador**. Tese de Bacharelato. UniCEUB, Brasília –DF, 2013.

AZZOLINI, M.; JACOMINO, A. P.; SPOTO, M. H. F. **Estádio de Maturação e Qualidade Pós-Colheita de Goiabas ‘Pedro Sato’**. Revista Brasileira de Fruticultura, v. 26, 2004.

BAIER-SCHENK, A; HANDSCHIN, S.; CONDE-PETIT, B. **Ice in prefermented frozen bread dough – an investigation based on calorimetry and microscopy**. Cereal Chemistry, v.82 (2005), p. 251–255, 2005.

BRITO, C.M.C. **Utilização do Simulink/MATLAB no Ensino Experimental de Eletrônica Industrial**. In: Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica (I CONNEPI), 1., 2006, Natal-RN.

SPINK, C. H. **Methods in cell biology**. New York : Elsevier, 2008, Vol.8, chapter 5, 115-141 p.

CELESTINO, S. M. C. **Princípios de Secagem de Alimentos**. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados, 2010. p. 33-46.

CONCEIÇÃO, M. C. **Efeito da concentração de sacarose e pectina sobre a estabilidade da polpa de goiaba (*Psidium guajava L.*) liofilizada**. Lavras: UFLA, 2009. p 116.

GILAT, A. **MATLAB: An Introduction With Applications**. 4ªed. Bookmark, 2008.

FERROTEC (EUA) (Org.). **Thermoelectric Technical Reference Guide**. Disponível em: <<http://www.ferrotec.com/technology/thermoelectric>>, Acesso em: 21 junho 2015.

GRIMBERG, J. P. **Digital Instrument Course: IEC Bus Interface**. Tewnte University of Technology, Department of Eletrical Engeneering. Netherlands, 1990.

HAMINIUK, C. H. I. **Estudo do Comportamento Reológico e Colorimétrico de Misturas Ternárias e Sistemas Pécticos de Polpa de Morango, Amora-Preta e Framboesa**. Tese de Doutorado em Tecnologia de Alimentos –Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2007.

HATAKEYAMA, T., QUINN, F. X. **Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science**, 2<sup>nd</sup> ed. New York, John Wiley & Sons, 2009.

IOFFE, A.F. **PoluprovTodnikonie Termoementi**. Moscow : Pres Ahademia Nauk, 1960.

IONASHIRO, M. G. **Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial**, 1. ed. São Paulo: Giz, 2012.

KRYOTHERM (Russia) (Org). Production of thermoelectric modules. Disponível em <<http://www.kryotherm.ru/?tid=23>> Acesso em 20 de junho de 2014.

MARQUES, L. G. **Liofilização de Frutas Tropicais**. Tese (Doutorado). Universidade Tecnológica Federal de São Carlos, 2008.

MARTINES, N. N; ANDRES, A. M. G.;CHIRALT, A. B.;FITO, P. M. **Transiciones de Fase em Alimentos**. In FITO, P. M. (Org.). Valencia: Universidad Politecnica de Valencia, 1998. cap 9. p 223-262.

NETO, H. J. L. **Obtenção do tomate seco através do uso de um sistema solar alternativo de baixo custo**. 2008. 42 f. Tese (Mestrado em Engenharia mecânica) – Programa de Pós- Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio grande de Norte, Natal-RN.

ROOS, Y. H. Glass transition temperature and its relevance in food processing. **Anual Review in Food Science and Technology**, v. 1, p. 469–496, 2010.

RUAN, R.R; LONG ,Z.; SONG, A.; CHEN, P.L. **Determination of the Glass Transition Temperature of Food Polymers Using Low Field NMR**. *Lebensm, Wiss. U-Technology*, v.31, 1998.

SAHIN, S; SUMNU, E. **Physical Properties of foods**. New York: Springer, 2006. 250p.

SILVA, K. **Sistema termoelétrico aplicado ao estudo dos efeitos de congelamento e de propriedades térmicas**. 170 p. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, SP.2012.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**, 6ª ed., Bookman: São Paulo, 2009. p. 913-918.

TARASOV, A. **Thermal Analysis**: methods, principles, application[R], Lecture series heterogeneous catalysis, 2012.

TELLUREX (EUA) (Org). *Introduction to thermoelectrics & Design Manua*. Disponível em: <<http://tellurex.com/products/manuals/>>. Acesso em: 01 de novembro 2012.

TIAN, W.; CHEN, Y. **Modern Research Methods in Polymer Science**. Sept.-Dec. 2014. Disponível em: [jpkc.nwpu.edu.cn/yjsgsp/2013/14/.../Lecture3.pptx](http://jpkc.nwpu.edu.cn/yjsgsp/2013/14/.../Lecture3.pptx)>.

VAN WYLEN, G. J.; SONNTAG, R.; BORGNAKKE, C. (2003). **Fundamentos da Termodinâmica**. 6a Edição. Ed. Edgard Blücher, São Paulo - SP, 2003.

ZAMBÃO, J. C.; BELLINTANI NETO, A. M. **Cultura de Goiaba**. Campinas: CATI, 1998.