

UNIVERSIDADE TÉCNOLOGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ALIMENTOS
CURSO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

FERNANDO CASTRO LEAL

**DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA PARA
DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS EM ALIMENTOS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CAMPO MOURÃO

2017

FERNANDO CASTRO LEAL

**DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA PARA
DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS EM ALIMENTOS**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Diplomação, do Curso Superior de Engenharia de Alimentos, do Departamento Acadêmico de Alimentos – DALIM – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Bogdan Demczuk
Junior

CAMPO MOURÃO

2017



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Campo Mourão
Departamento Acadêmico de Alimentos
Engenharia de Alimentos



TERMO DE APROVAÇÃO
DESENVOLVIMENTO E VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA PARA
DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS EM
ALIMENTOS

por
FERNANDO CASTRO LEAL

Este Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) foi apresentado no dia 06 de dezembro de 2017, as 14:00 horas, como requisito parcial para 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. Dr. Bogdan Demczuk Junior

Prof^a. Dr^a. Ângela Maria Gozzo

Prof. Dr. Paulo Henrique Março

Nota: O documento original e assinado pela banca examinadora encontra-se na Coordenação do Curso de Engenharia de Alimentos da UTFPR campus Campo Mourão.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por todas as bênçãos e proteções concedidas durante toda a caminhada até aqui. Aos meus pais, Rita Maria de Oliveira Castro e Sirio Leal, todos meus irmãos, tios e tias no geral e minha namorada.

Aos meus amigos que fiz em Campo Mourão que conviveram comigo durante todo este período. Onde passamos bons e maus momentos sem nunca perder a alegria.

Ao meu orientador Professor Dr. Bogdan Demczuk Junior, pela paciência, dedicação, profissionalismo e confiança que tornou a elaboração deste estudo

possível, meus sinceros agradecimentos. Não esquecendo o professor Lucas Ricken Garcia e os alunos do Departamento de Engenharia Eletrônica que puderam elaborar e desenvolver os aparatos para análise das propriedades no presente trabalho.

Aos professores da Universidade Tecnológica Federal do Paraná *Campus* Campo Mourão, agradeço pela contribuição para minha formação acadêmica. Agradeço a todos que de uma maneira ou de outra contribuíram para que minha caminhada fosse possível. Obrigado.

RESUMO

LEAL, Fernando Castro. Desenvolvimento e validação de metodologia para determinação de propriedades termofísicas em alimentos. 2017. 50f. **Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia de Alimentos)**, Departamento Acadêmico de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2017.

Os processos térmicos estão entre as mais importantes técnicas da preservação de alimentos. No processamento, propriedades como densidade, condutividade térmica, calor específico e difusividade térmica apresentam mudanças substanciais dependendo da composição, da temperatura e da estrutura física do alimento. Devido à escassez desses dados ou diferenças entre métodos de determinação, é necessária a avaliação da eficiência dos procedimentos na rotina do laboratório. Tal avaliação envolve um processo conhecido como validação, que leva em conta a relação entre resultados experimentais e as questões que o método deve responder. A validação é usada para o desenvolvimento de um método analítico, adaptação ou implementação de um método conhecido. O método é considerado validado somente se suas características estiverem de acordo com os pré-requisitos estabelecidos, havendo assim diferença entre a execução de experimentos e a validação. O presente trabalho teve o objetivo de desenvolver e validar uma metodologia para determinação do calor específico e da difusividade térmica em alimentos, através dos parâmetros linearidade, precisão e exatidão e além disso, utilizar os dados experimentais de densidade, calor específico e difusividade térmica para determinação indireta da condutividade térmica em alimentos. As amostras utilizadas foram polpa comercial de tangerina em diferentes teores de sólidos solúveis totais. A densidade real foi obtida através da utilização de picnômetro e balança analítica. O calor específico foi obtido através do método das misturas. A difusividade térmica foi obtida por meio da utilização de um tubo de alumínio, sensores e banho termostático. Foi obtida também a condutividade térmica, indiretamente através da combinação dos parâmetros determinados experimentalmente. O valor médio de calor específico encontrado para a polpa de tangerina, contendo sete diferentes diluições, foi de $2,276 \pm 0,209$ J/kg°C, o valor médio da difusividade térmica foi de $1,75 \times 10^{-7} \pm 8,975 \times 10^{-9}$ m²/s e o valor médio obtido para a condutividade térmica foi de $0,415 \pm 0,0305$ W/m°C. Em relação aos parâmetros de validação do experimento do calor específico, apesar de alguns apresentarem valores aceitáveis, ao serem comparados com a literatura, a validação deste método não foi considerada, por apresentar a maior parte dos valores de precisão acima do recomendado e altos valores de erro experimental. Para a determinação da difusividade térmica, os parâmetros de validação calculados apresentaram respostas coerentes com a literatura, podendo assim ser possível considerar a validação do experimento.

Palavras-chave: Propriedades termofísicas, calor específico, difusividade térmica, parâmetros de validação.

ABSTRACT

LEAL, Fernando Castro. Development and validation of methodology for determination of thermophysical properties in foods. 2017. 50p. **Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia de Alimentos)**, Departamento Acadêmico de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2017.

Thermal processes are among the most important techniques of food preservation. In the processing, properties such as density, thermal conductivity, specific heat and thermal diffusivity present substantial changes depending on the composition, temperature and physical structure of the food. Due to the scarcity of these data or differences between methods of determination, it is necessary to evaluate the efficiency of the procedures in the laboratory routine. Such evaluation involves a process known as validation, which considers the relationship between experimental results and the questions that the method must answer. Validation is used for the development of an analytical method, adaptation or implementation of a known method. The method is considered validated only if its characteristics agree with the established prerequisites, thus there is a difference between the execution of experiments and the validation. The present work had the objective of developing and validating a methodology for the determination of specific heat and thermal diffusivity in foods through the parameters linearity, precision and accuracy and to use the experimental data of density, specific heat and thermal diffusivity for determination of thermal conductivity in food. The samples used were commercial pulp of mandarin in different contents of total soluble solids. The actual density was obtained using pycnometer and analytical balance. Specific heat was obtained by the blends method. The thermal diffusivity was obtained using an aluminum tube, sensors and thermostatic bath. The thermal conductivity was also obtained indirectly through the combination of experimentally determined parameters. The average specific heat value found for the mandarin pulp containing seven different dilutions was $2,276 \pm 0,209$ J / kg °C, the average value of the thermal diffusivity was $1.75 \times 10^{-7} \pm 8.975 \times 10^{-9}$ m² /s and value obtained for the thermal conductivity was 0.415 ± 0.0305 W / m. Regarding the validation parameters of the specific heat experiment, although some presented acceptable values, when compared with the literature, the validation of this method was not considered, since most of the values of precision were above the recommended and high values of experimental error. For the determination of the thermal diffusivity, the calculated validation parameters presented coherent answers with the literature, so it may be possible to consider the validation of the experiment.

Keywords: Thermophysical properties, specific heat, thermal diffusivity, validation parameters.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	14
2.1	Objetivo geral	14
2.2	Objetivos específicos	14
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1	Propriedades termofísicas.....	15
3.2	Calor específico	15
3.3	Difusividade térmica.....	16
3.4	Condutividade térmica.....	17
3.5	Validação	18
3.5.1	Parâmetros de validação.....	18
3.5.2	Linearidade e faixa de trabalho	18
3.5.3	Precisão	19
3.5.3.1	Repetitividade	19
3.5.3.2	Precisão intermediária.....	20
3.5.4	Sensibilidade.....	20
3.5.5	Erro relativo.....	21
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	22
4.1	Amostras	22
4.2	Materiais.....	22
4.3	Métodos.....	22
4.3.1	Umidade	22
4.3.2	Densidade real	23
4.3.3	Calor específico (Cp).....	23
4.3.4	Difusividade térmica (α).....	25
4.3.5	Condutividade térmica (k).....	28
4.3.6	Validação das metodologias.....	28
4.3.6.1	Linearidade e faixa de trabalho	28
4.3.6.2	Precisão	29
4.3.6.2.1	Repetitividade.....	29

4.3.6.2.2	Precisão intermediária	29
4.3.6.3	Sensibilidade	30
4.3.6.4	Erro relativo	30
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
5.1	Caracterização inicial das amostras	32
5.2	Umidade	32
5.3	Densidade real	34
5.4	Calor específico	35
5.5	Difusividade térmica	35
5.6	Condutividade térmica (k).....	36
5.7	Parâmetros de validação	39
5.7.1	Linearidade e faixa de trabalho	39
5.7.2	Repetitividade.....	41
5.7.3	Precisão intermediária.....	42
5.7.4	Sensibilidade	43
5.7.5	Erro relativo	43
6	CONCLUSÃO.....	46
7	REFERÊNCIAS	47

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Tubo de alumínio utilizado para determinação da difusividade térmica. ...	26
Figura 2 – Banho termostático contendo o conjunto tubo+amostra conectado ao sistema de aquisição de dados.	26
Figura 3 – Interface gráfica computacional de aquisição dos dados para o cálculo da difusividade térmica.....	27
Figura 5 - Relação entre a densidade média e o teor de sólidos (°Brix).....	34
Figura 6: Relação entre a condutividade térmica e o teor de sólidos (°Brix).	37
Figura 7 - Relação entre o calor específico e o teor de sólidos (°Brix).	40
Figura 8 - Relação entre a difusividade térmica e o teor de sólidos (°Brix).	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Caracterização inicial das amostras.....	32
Tabela 2 - Equações para o cálculo da condutividade térmica.	38
Tabela 3 - Comparação entre os resultados experimentais de k e os valores obtidos pelas equações da literatura.	38
Tabela 4 – Comparação dos coeficientes de determinação (R^2) com alimentos na literatura para propriedades termofísicas.	41
Tabela 5 - Valores de desvio padrão absoluto (repetitividade) obtidos em relação ao calor específico e a difusividade térmica.	41
Tabela 6: Resultados dos desvios padrões médios (Precisão intermediária) obtidos para determinação do calor específico e da difusividade térmica.	42
Tabela 7: Comparação dos resultados de erro relativo do calor específico ($J/kg^{\circ}C$) obtidos com valores de diferentes autores.	44
Tabela 8: Comparação dos resultados de erro relativo da difusividade térmica (m^2/s) obtidos com valores de diferentes autores.	44

1 INTRODUÇÃO

Os processos térmicos estão entre as mais importantes técnicas da preservação de alimentos, particularmente polpas de frutas e sucos. A otimização do processamento térmico de frutas é altamente desejável, por resultar na manutenção das propriedades nutricionais, sensoriais, qualidade e segurança do alimento, além do menor consumo de energia (MERCALI *et al.*, 2011; OLIVEIRA *et al.*, 2012).

Informações sobre as propriedades termofísicas de alimentos são utilizadas no dimensionamento de sistemas de aquecimento, resfriamento, secagem, evaporação e manutenção de temperatura. Através delas, é possível prever as relações tempo-temperatura necessárias para atingir os parâmetros desejados num processo ou em aplicações científicas (MUNIZ *et al.*, 2006; MERCALI *et al.*, 2011).

O conhecimento das propriedades termofísicas, entre elas o calor específico, a difusividade térmica e a condutividade térmica são essenciais para um processamento térmico eficiente de alimentos (SINGH *et al.*, 2009; OLIVEIRA *et al.*, 2012). Mata e Duarte (2003), afirmam que a dificuldade na medida do calor específico de materiais biológicos deve-se aos teores de umidade, ao ponto de congelamento e os teores de açúcares, como é o caso das polpas de frutas. Apesar da escassez de dados de calor específico para determinados tipos de alimentos disponíveis na literatura, a maioria das técnicas utilizam o método das misturas para determinação destas propriedades.

Sarría e Onório (2004), através de suas pesquisas, mostraram que o emprego de equações e modelos matemáticos para o cálculo das propriedades térmicas de determinados alimentos é restrito, pela escassez de informações. As propriedades termofísicas têm sido frequentemente representadas como função da temperatura e dos componentes majoritários dos alimentos, como: umidade, proteínas, lipídeos e carboidratos. Frequentemente, os valores estimados por essas equações podem mostrar discrepâncias significativas quando comparadas com valores experimentais, principalmente devido à complexa estrutura físico-química de produtos alimentícios (BON *et al.*, 2010; MERCALI *et al.*, 2011). Além disso, pesquisas sobre o desenvolvimento de modelos matemáticos e determinações experimentais das propriedades térmicas de alimentos são realizadas utilizando

sistemas modelo e os resultados são aplicados para alimentos de composição similar (BROCK *et al.*, 2008).

Devido à escassez de dados tabelados ou diferenças entre métodos de determinação, é necessária a avaliação da eficiência dos procedimentos na rotina do laboratório. Essa avaliação envolve um processo conhecido como validação, que avalia relação entre resultados experimentais e as questões que o método deve responder. A validação tem como objetivo demonstrar que o método analítico é adequado, seja para adaptações em metodologias já validadas incluindo novas técnicas ou diferentes equipamentos (BRITO *et al.*, 2003). Um processo de validação bem definido oferece evidências objetivas de que os métodos e os sistemas são adequados para o uso desejado (RIBANI *et al.*, 2004).

Oliveira e Zanoelo (2012), em um estudo sobre a determinação de propriedades termofísicas de um subproduto da indústria frigorífica, realizaram testes preliminares com alimentos cujos valores de calor específico encontravam-se definidos em literatura. Os autores consideraram esses experimentos para validação do procedimento. Bon *et al.*, (2010) determinaram a densidade, a condutividade térmica e o calor específico de polpa de manga em diferentes temperaturas e conteúdos e umidade, correlacionando os dados experimentais com valores obtidos a partir de equações empíricas. Em geral, os autores verificaram similaridade dos dados experimentais quando comparados com outros autores e concluíram que a densidade, a condutividade térmica e o calor específico mostraram-se mais dependentes do teor de umidade do que da variação de temperatura.

Shamsudin *et al.* (2005), determinaram a densidade e a condutividade térmica de polpa de goiaba através de determinações experimentais e o calor específico foi calculado a partir da composição do alimento, levando em conta o teor de umidade, proteínas, carboidratos, cinzas, lipídeos. Zanoelo *et al.* (2011), ao determinarem as propriedades termofísicas de folhas de erva mate, validaram o experimento pela comparação dos valores experimentais e teóricos com resultados disponíveis em literatura. Moura *et al.* (2003), afirmam que a falta de conhecimento das propriedades termofísicas e como elas se comportam em função de variações no processo, pode gerar prejuízos que poderiam ser facilmente evitados. Os autores determinaram experimentalmente a difusividade térmica e o calor específico de

soluções modelo similares a sucos e compararam os dados experimentais e calculados com os obtidos de modelos matemáticos encontrados na literatura.

Diante das informações acerca da importância da validação das técnicas experimentais que envolvem a determinação das propriedades termofísicas de alimentos, o presente estudo tem como objetivo desenvolver e validar métodos de obtenção de tais propriedades.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Desenvolver e validar uma metodologia para determinação das propriedades termofísicas de alimentos.

2.2 Objetivos específicos

Desenvolver e validar uma metodologia para determinação do calor específico e determinação da difusividade térmica em polpa comercial de tangerina, através dos parâmetros linearidade e faixa de trabalho, precisão, sensibilidade e erro relativo.

Utilizar os dados experimentais de densidade, calor específico e difusividade térmica para determinação indireta da condutividade térmica em alimentos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Propriedades termofísicas

O aumento da demanda de produtos alimentícios no país traz consigo a modernização, juntamente com necessidade de melhor qualidade dos produtos e também de uma adequação tecnológica. Assim necessitam-se, de maiores informações científicas sobre as propriedades termofísicas dos alimentos, possibilitando cálculos eficientes de projetos e economia nas operações de processamento (PEREIRA, 2013).

As propriedades termofísicas são essenciais para o processamento térmico dos alimentos. Aplicações que envolvem não apenas o *design* do equipamento (bomba, trocador de calor, evaporador, misturador, filtro, etc.), mas também análise, modelagem e controle de processos, onde há dependência da temperatura e ocorrendo mudanças físicas, químicas e bioquímicas (BON *et al.*, 2010).

Durante o processamento, propriedades como densidade, condutividade térmica e capacidade de calor apresentam mudanças substanciais dependendo da composição e a estrutura física do alimento. Existem diferentes equações para prever essas propriedades a partir dos constituinte principais dos alimentos (água, proteína, gordura, carboidratos) e da temperatura. No entanto, há discrepâncias significativas que podem existir entre o estimado e o valor experimental, devido a inúmeras variações dos produtos alimentícios (BON *et al.*, 2010).

3.2 Calor específico

O calor específico é a medida da energia necessária para variar a temperatura de um alimento em um grau, em unidade de massa, não alterando seu estado físico. Dessa forma o calor específico ou “cp” pode ser usado a fim de

calcular a carga térmica imposta aos equipamentos de refrigeração ou aquecimento. Além disso, nos processos de transferência de calor submetidos a matérias biológicas, como a variação de pressão é ínfima, é utilizado o conceito de calor específico a pressão constante (PEREIRA, 2013).

O conhecimento do calor específico da polpa de frutas, por exemplo, é de suma importância, permitindo empregar a carga térmica correta nas unidades de processamento, pois o calor específico se altera durante o congelamento com a alteração do estado da água presente no produto e com os quantitativos de açúcares existentes. Há também uma certa dificuldade de efetuar medição do calor específico de materiais biológicos, devido ao conteúdo de umidade e ao calor de absorção. Devido a estas dificuldades, os valores de calor específico estão pouco disponíveis na literatura. Há diversos métodos utilizados para determinar o calor específico, baseando-se no equilíbrio térmico estabelecido entre um primeiro corpo, que se pretende determinar o calor específico, e um segundo corpo de calor específico conhecido (MATA; DUARTE, 2003).

O método mais comum para determinação do calor específico em produtos biológicos é o método das misturas. Este método consiste em utilizar um recipiente isolado de capacidade calorífica conhecida, com um líquido inerte, geralmente a água. O cálculo é feito através de um balanço global de massa e energia em um sistema isolado termicamente, que considera o calor perdido pela amostra como a soma do calor ganho pela água e o calor ganho pelo calorímetro (MOURA; FRANÇA; LEAL, 2003).

3.3 Difusividade térmica

A difusividade térmica, expressa pela letra grega α , indica o quão rápido o calor se propaga dentro de uma amostra, ocorrendo aquecimento ou resfriamento, ou seja, é a capacidade da amostra em transferir e armazenar calor. Como a taxa de calor que se difunde por condução através de um material é dependente da

difusividade térmica, ela pode ser também obtida pela relação com outras variáveis como a densidade, o calor específico e a condutividade térmica (PEREIRA, 2013).

Materiais de alto valor de difusividade térmica são altamente sensíveis a variações de temperatura em seu ambiente, enquanto que materiais com baixo valor de difusividade térmica apresentam lenta resposta à variação da temperatura no seu ambiente, levando mais tempo para atingir o novo estado de equilíbrio (MERCALI *et al.*, 2011).

3.4 Condutividade térmica

A transferência de calor é um processo identificado pela troca de energia entre dois corpos ou sistemas somente pela diferença de temperatura existente entre eles. Há três meios possíveis de transferência de calor, que são: condução, convecção e radiação. (PEREIRA, 2013).

A condutividade térmica é uma das propriedades mais influentes durante um processamento em que ocorre troca de calor, sendo altamente dependente da composição do alimento e da temperatura em que este se encontra (MERCALI *et al.*, 2011).

A grande importância da condutividade térmica no processamento térmico está vinculada ao fato de que durante um tratamento de aquecimento ou resfriamento, ocorrem mudanças nas estruturas químicas e físicas dos alimentos, podendo alterar esta propriedade. Desse modo, a condutividade térmica em alimentos é altamente dependente tanto da composição como de qualquer fator que afeta o fluxo de calor através do material, como por exemplo a densidade, o teor de umidade e a temperatura (SARRIA; HONÓRIO, 2004).

3.5 Validação

A necessidade de se mostrar a qualidade de medições físicas e químicas através de sua comparabilidade, rastreabilidade e confiabilidade, é cada vez mais reconhecida e exigida nos equipamentos. Dados analíticos não confiáveis conduzem a decisões desastrosas e também a prejuízos financeiros. A fim de garantir que um novo método analítico dê como resposta informações confiáveis e interpretáveis sobre a amostra, ele deve sofrer uma avaliação denominada validação (RIBANI *et al.*, 2004).

A validação é usada para o desenvolvimento de um método analítico, adaptação ou implementação de um método conhecido (BRITO *et al.*, 2003).

O método é considerado validado somente se suas características estiverem de acordo com os pré-requisitos estabelecidos, havendo assim diferença entre a execução de experimentos e a validação. A validação é responsável pela relação entre os resultados experimentais e as questões que o método se propõe a responder. O objetivo da validação é a demonstração de que o método analítico é adequado para o seu propósito. Os parâmetros de validação devem ser sempre avaliados quando ocorre desenvolvimento ou alterações de metodologias já validadas, inclusão de novas técnicas ou uso de diferentes equipamentos (BRITO *et al.*, 2003).

3.5.1 Parâmetros de validação

3.5.2 Linearidade e faixa de trabalho

A maioria dos equipamentos de medição estabelece a sua faixa dinâmica linear. É necessário, entretanto, verificar até que ponto a faixa de concentração do analito coincide com a faixa dinâmica linear e assegurar que nenhum outro fenômeno tenha impacto indesejável na resposta (RIBANI *et al.*, 2004).

A linearidade de um método analítico é definida como a habilidade do método em gerar resultados diretamente proporcionais a concentração do analito em uma determinada faixa de concentração (OLIVEIRA, 2010).

Em geral, serão necessários vários níveis de concentração, no mínimo cinco, para construir a curva analítica. O número de replicatas em cada nível de concentração deve ser o mais próximo possível daquele empregado na rotina do laboratório. A linearidade de um método pode ser observada pelo gráfico dos resultados dos ensaios em função da concentração do analito, devendo ser verificada a ausência de valores discrepantes para cada nível de concentração (INSTITUTO DE METROLOGIA..., 2010).

3.5.3 Precisão

É determinada para circunstâncias específicas de medição, sendo expressa em três formas mais comuns, sendo: repetitividade, precisão intermediária, reprodutibilidade, através do uso do desvio padrão e coeficiente de variação (INSTITUTO DE METROLOGIA..., 2010).

3.5.3.1 Repetitividade

A repetitividade pode ser expressa de forma quantitativa em termos da característica da dispersão dos resultados, podendo ser determinada por meio da análise de padrões, material de referência ou adição do analito a branco da amostra, em várias concentrações na faixa de trabalho (INSTITUTO DE METROLOGIA..., 2010).

É necessário, segundo INMETRO (2010), o cumprimento de algumas características como mesmo procedimento de medição, mesmo observador, mesmos instrumentos e utilizando as mesmas condições, mesmo local e repetições

com o menor tempo de espaço possível. É também obtida a partir do desvio padrão absoluto das amostras.

3.5.3.2 Precisão intermediária

A precisão intermediária refere-se à precisão avaliada sobre a mesma amostra, amostras idênticas ou padrões, utilizando o mesmo método, no mesmo laboratório. Esta medida de precisão representa a variabilidade dos resultados em um laboratório. Na maioria dos casos, o valor de precisão intermediária é função do nível de concentração do ensaio e o seu cálculo é efetuado, preferencialmente, a partir dos resultados obtidos, após eliminação dos resultados discrepantes. A visualização gráfica dos valores também pode ser útil para identificá-los (INSTITUTO DE METROLOGIA..., 2010).

A precisão intermediária é reconhecida como a mais representativa da variabilidade dos resultados em um único laboratório, sendo mais aconselhável de ser adotada. O objetivo da validação deste quesito é verificar que no mesmo laboratório o método fornecerá os mesmos resultados. O número de ensaios necessários para se avaliar a precisão intermediária segue a mesma recomendação. A precisão intermediária pode ser expressa através da estimativa do desvio padrão relativo (RIBANI *et al.*, 2004).

3.5.4 Sensibilidade

A sensibilidade é a capacidade do método em diferenciar, com bom nível de confiança, duas concentrações próximas. Na prática, o valor da sensibilidade é o coeficiente angular do gráfico analítico expresso. No caso de métodos sensíveis, uma pequena diferença na concentração do analito causa grande variação no valor do sinal analítico medido (BRITO *et al.*, 2003).

Esse critério expressa a capacidade de o procedimento analítico gerar variação no valor da propriedade monitorada ou medida, causada por pequeno incremento na concentração ou quantidade do analito (RIBANI *et al.*, 2004).

3.5.5 Erro relativo

Outro cálculo muito utilizado para a avaliação da exatidão do método analítico é o erro relativo, que consiste na variação entre o valor experimental e um valor dado pela literatura, ainda sendo dividido pelo valor experimental e esse resultado é expresso em porcentagem (INSTITUTO DE METROLOGIA..., 2010).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Amostras

Para a validação dos equipamentos de medição do calor específico e da difusividade térmica, foi utilizada polpa comercial de tangerina cedida pela Cooperativa Agroindustrial de Produtores de Corumbataí do Sul - PR (COAPROCOR).

A polpa de fruta foi descongelada a temperatura ambiente e homogeneizada. Primeiramente foi medida a quantidade de sólidos solúveis na amostra (°Brix), de acordo com metodologia do Instituto Adolfo Lutz (2008). Para cada experimento, a amostra foi diluída com água destilada, sucessivamente, até obterem-se sete concentrações diferentes, variando entre 20,53 a 9,92 °Brix.

4.2 Materiais

Cadinho SportLabor®, estufa digital (Cienlab®): determinação de umidade; Refratômetro: determinação do teor de sólidos(°Brix) das amostras; Picnômetros de 10 mL e balança analítica (AD500- Marte®): determinação de densidade; Béqueres(PHOX®), água destilada, banho termostático(Dist®), garrafa térmica encamisada com poliestireno e poliuretano, termopar: determinação do calor específico; Banho termostático com agitação (Marconi®), tubo de alumínio, termopares: determinação da difusividade térmica.

4.3 Métodos

4.3.1 Umidade

A determinação da umidade da amostra, em triplicata, segundo metodologia do Instituto Adolfo Lutz (2008), consistiu-se na pesagem da polpa em cadinho de massa conhecida e secagem em estufa a 105 °C por 24 horas. Em seguida, os cadinhos foram resfriados em dessecador e pesados para obtenção das massas da

matéria seca restante, indicando assim a quantidade de umidade perdida pela amostra. O resultado foi calculado conforme a Equação 1.

$$U = \frac{100 \times N}{P} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

U = umidade da amostra (%);

N = número de gramas de umidade (perda de massa, em g);

P = massa da amostra (g).

4.3.2 Densidade real

A densidade das polpas de tangerina foi determinada conforme metodologia sugerida por Bon *et al.* (2010).

Foram utilizados picnômetros de 10 mL de massa conhecida e previamente secos. As amostras, em triplicata, colocadas nos picnômetros e tiveram suas massas determinadas em balança analítica, sendo o cálculo da densidade realizado conforme a Equação 2.

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

ρ = densidade real da amostra (kg/m³);

m = massa de amostra adicionada no picnômetro (kg);

v = volume do picnômetro (m³).

4.3.3 Calor específico (Cp)

Foi utilizado o método de mistura calorimétrica, baseado no emprego de um recipiente isolado (calorímetro) de capacidade calorífica conhecida, contendo água a uma temperatura e massa conhecidas (ZANOELO *et al.* 2011).

O calorímetro foi construído utilizando-se uma garrafa térmica envolvida por duas camadas de isolante térmico, sendo uma de poliuretano e outra de poliestireno expandido. Para medição da temperatura interna foi empregado o termopar. Foi necessário determinar a capacidade calorífica do calorímetro, de acordo com a metodologia sugerida por Mata e Duarte (2003), antes da determinação do Cp da polpa. Uma massa conhecida (0,2 kg) de água destilada à temperatura ambiente foi colocada no equipamento. Em seguida, o calorímetro foi fechado com uma rolha de borracha acoplada ao termopar e foi determinada a temperatura T_1 no interior do calorímetro. Posteriormente, foi colocado no equipamento mais uma quantidade conhecida (0,150kg) de água aquecida (50 °C) e chamada de temperatura T_2 . A mistura foi agitada e, posteriormente, esperado o tempo até atingir o equilíbrio térmico T_3 . A capacidade calorífica foi calculada com base na Equação 3.

$$c_1 m_1 (T_1 - T_3) + c_{cal} (T_1 - T_3) = c_2 m_2 (T_3 - T_2) \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

$c_1 = c_2 = C_p$ da água, 4,186 J/Kg °C;

m_1 = massa de água em temperatura ambiente, 0,2 kg;

m_2 = massa de água quente, 0,150 kg;

T_1 = temperatura da água ambiente (°C);

T_2 = temperatura da água quente (°C);

T_3 = temperatura de equilíbrio da mistura (°C);

c_{cal} = capacidade calorífica do calorímetro, J/°C.

Após determinada a capacidade calorífica do calorímetro (c_{cal}) e a temperatura de equilíbrio (T_3), foi colocada uma amostra a uma temperatura T_4 , padronizada de 16°C, no calorímetro. A mistura foi agitada até que se atingiu um novo equilíbrio térmico (T_5). O calor específico da amostra foi determinado pelo seguinte balanço de energia (Equação 4) (MATA; DUARTE, 2003; OLIVEIRA, 2009), dependente da massa e do conteúdo de umidade da amostra (Equação 5).

$$C_s = \frac{m_3 c_1 (T_5 - T_3) + C_{cal} (T_5 - T_4)}{MBS (T_5 - T_4)} \quad (\text{Equação 4})$$

$$MBS = \frac{m_s 100}{100 - \text{UMIDADE}} \quad (\text{Equação 5})$$

Onde:

c_1 = Cp da água, 4,186 J/kg^o C;

m_s = massa de amostra (kg);

c_s = Cp da amostra (J/kg^o C);

T_4 = temperatura da amostra (°C);

T_5 = temperatura de equilíbrio da mistura (°C);

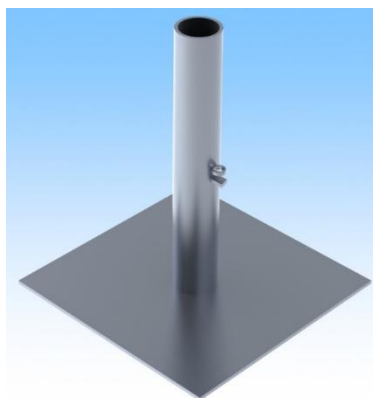
$m_3 = m_1 + m_2$ (kg);

MBS = massa da amostra (Kg) em base seca.

4.3.4 Difusividade térmica (α)

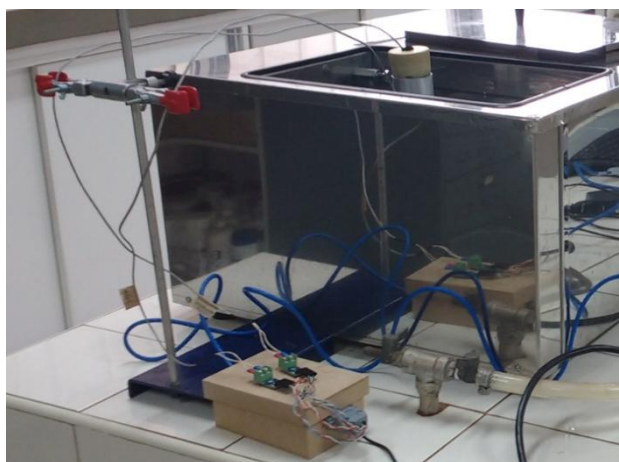
O método usado na determinação da difusividade térmica foi baseado no trabalho de Moura, França e Leal (2003), através do uso de um aparato de medição composto por um tubo de alumínio, com $2,35 \times 10^{-2}$ m de raio e 0,15 m de altura, fechado na extremidade inferior (Figura 1).

Figura 1 - Tubo de alumínio utilizado para determinação da difusividade térmica.



Foram instalados dois termopares acoplados, sendo um na superfície, para tomadas de medidas de temperatura nesta posição, outro, tipo agulha, disposto no plano central da amostra. O aparato de medição contendo a amostra foi então totalmente mergulhado em banho térmico de água a 10 °C (Figura 2).

Figura 2 – Banho termostático contendo o conjunto tubo+amostra conectado ao sistema de aquisição de dados



Após o equilíbrio térmico entre o tubo, amostra e o banho, foi iniciado o aquecimento, sendo interrompido quando a temperatura interna da amostra atingiu aproximadamente 70 °C. As medidas de temperatura foram registradas automaticamente através de interface computacional, em intervalos de 5 segundos (Figura 3).

Figura 3 –Interface gráfica computacional de aquisição dos dados para o cálculo da difusividade térmica.



Além de possibilitarem a monitoração da taxa de elevação de temperatura do banho térmico, os dados obtidos serviram de base para o tratamento do gráfico dos perfis de evolução das temperaturas externa e interna. A difusividade térmica foi então calculada pela Equação 6 (MOURA; FRANÇA; LEAL, 2003).

$$\alpha = \frac{AR^2}{4(T_{\text{ext}} - T_{\text{int}})} \quad (\text{Equação 6})$$

Onde:

α = difusividade térmica ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$);

A = taxa de aumento de temperatura do banho ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$);

R = raio do tubo (m);

$(T_{\text{ext}} - T_{\text{int}})$ = diferença entre a temperatura externa e a temperatura interna do tubo ($^{\circ}\text{C}$).

O valor de A utilizado no cálculo foi o valor obtido a partir da fase constante de aumento da temperatura do banho. O valor da diferença de temperatura externa

e interna deve diminuir à medida que a temperatura do banho aumenta, devido ao aumento da convecção. A partir dos valores medidos, a difusividade térmica foi obtida a partir da média dos valores na faixa estudada.

4.3.5 Condutividade térmica (k)

A condutividade térmica do produto foi determinada indiretamente através da Equação 7, utilizando-se os valores experimentais da densidade real, do calor específico e da difusividade térmica (MOURA; FRANÇA; LEAL, 2003).

$$k = \alpha\rho C_p \quad (\text{Equação 7})$$

Onde:

α = difusividade térmica ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$);

k = condutividade térmica ($\text{W}.\text{m}^{-1}.\text{C}^{-1}$);

ρ = densidade real ($\text{kg}.\text{m}^{-3}$);

C_p = calor específico da amostra ($\text{J}.\text{kg}^{-1}.\text{C}^{-1}$).

4.3.6 Validação das metodologias

Os parâmetros aplicados nesse trabalho, de acordo com Inmetro (2010), foram a linearidade, precisão, sensibilidade e erro relativo, através da utilização do Microsoft Excel.

4.3.6.1 Linearidade e faixa de trabalho

A linearidade e a faixa de trabalho correspondem à capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à propriedade de interesse, dentro de uma determinada faixa de aplicação (RIBANI *et al.*, 2004). O parâmetro foi medido através da determinação do calor específico e da difusividade térmica em

uma faixa de trabalho composta por sete níveis de teor de sólidos (^oBrix) na polpa, avaliando o coeficiente de determinação (R²).

4.3.6.2 Precisão

A precisão foi calculada a partir de dois parâmetros, sendo eles a repetitividade e a precisão intermediária.

4.3.6.2.1 Repetitividade

Segundo Ribani *et al.*, (2004), a repetitividade pode ser calculada com base no desvio padrão absoluto das amostras, através da Equação 8, que expressa o desvio padrão absoluto.

$$Dpa = \frac{\sum |X - Xi|}{n} \quad (\text{Equação 8})$$

Onde:

Dpa = desvio padrão absoluto;

X = valor obtido experimentalmente;

Xi = média das triplicatas;

n = número de amostras (n=3).

4.3.6.2.2 Precisão intermediária

A precisão intermediária, segundo Inmetro (2010), é calculada através do desvio padrão relativo das amostras, expressa pela Equação 9.

$$Dpr = \frac{Dpa}{Xi} \times 100 \quad (\text{Equação 9})$$

Onde:

Dpr = desvio padrão relativo;

Dpa= desvio padrão absoluto;

Xi= média das triplicatas.

4.3.6.3 Sensibilidade

A sensibilidade foi obtida segundo Inmetro (2010), através do coeficiente angular da reta obtida nos gráficos analisados. No presente trabalho, foram analisados os gráficos de cada propriedade termofísica pelo teor de sólidos (°Brix) e obtida a equação da reta semelhante a Equação 10.

$$y = ax + b \quad (\text{Equação 10})$$

Onde:

y = propriedade termofísica a ser medida;

a= coeficiente angular da reta (sensibilidade);

x=variável (umidade ou teor de sólidos(°Brix);

b=termo constante da equação.

4.3.6.4 Erro relativo

O erro relativo foi obtido através da diferença entre o valor medido e um valor dito como verdadeiro, encontrado na literatura. O resultado foi expresso em porcentagem, conforme Equação 11 (INSTITUTO DE METROLOGIA..., 2010).

$$Erro(\%) = \frac{|Xe - Xl|}{Xi} \times 100 \quad (\text{Equação 11})$$

Onde:

X_e = valor experimental;

X_i =valor obtido na literatura.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização inicial das amostras

A amostra inicial da polpa de tangerina apresentou um teor médio de sólidos de 20,53 °Brix. A partir dela, foram preparadas mais seis diluições utilizando água destilada, até atingir-se a diluição máxima de 9,92 °Brix, conforme apresentado na Tabela 1.

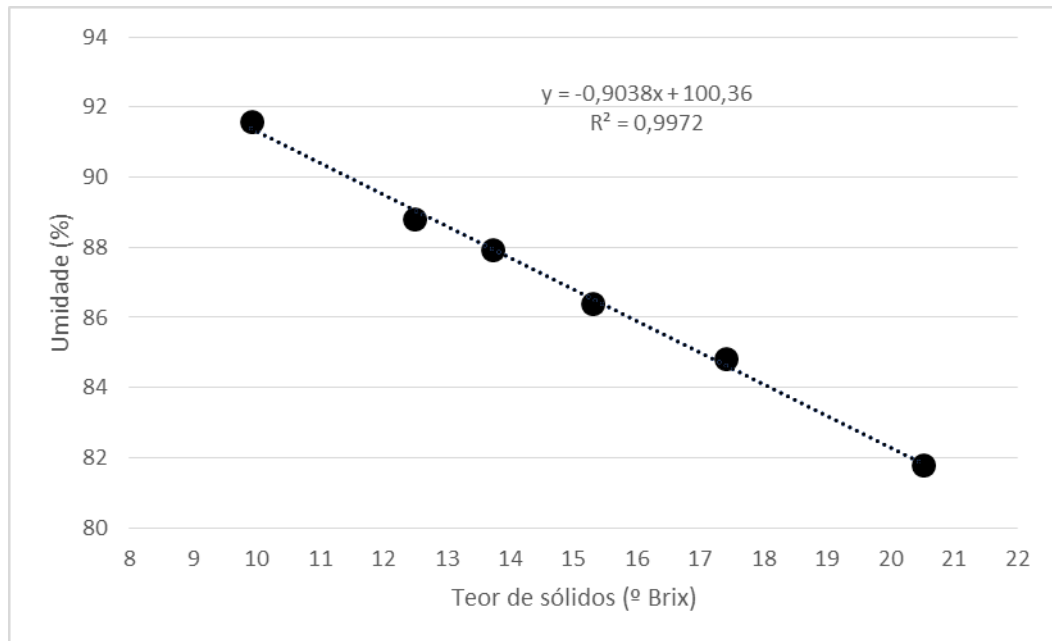
Tabela 1 - Caracterização inicial das amostras.

Diluição	Teor de sólidos (°Brix)
1	20,53 ± 0,010
2	17,40 ± 0,100
3	15,30 ± 0,109
4	13,72 ± 0,010
5	12,50 ± 0,020
6	11,00 ± 0,360
7	9,92 ± 0,025

5.2 Umidade

O valor inicial de umidade da polpa foi de 87,25 ± 0,245 %, para um teor de sólidos solúveis de 20,53 °Brix. Foram também determinadas as umidades das demais diluições e comparadas com seus respectivos teores de sólidos (°Brix), conforme a Figura 4. Para um teor de sólidos de 9,92 ° Brix, encontrou-se um valor de 91,60 %.

Figura 4 - Relação entre a umidade da polpa de tangerina e o teor de sólidos (°Brix).



Segundo o estudo de Mata e Medeiros, (2008) a polpa de tangerina continha um valor experimental de 88,49% de umidade e teor de sólidos inferior ao encontrado no presente trabalho, de 9,8°Brix.

Ainda, segundo Souza *et al.*, (2010), polpas congeladas como a de umbu contêm um valor de umidade 89,72%, apresentando teor de sólidos de 9,67°Brix. Os mesmos autores analisaram também polpa de manga congelada, obtendo 79,51% de umidade e um teor de sólidos de 19,55°Brix.

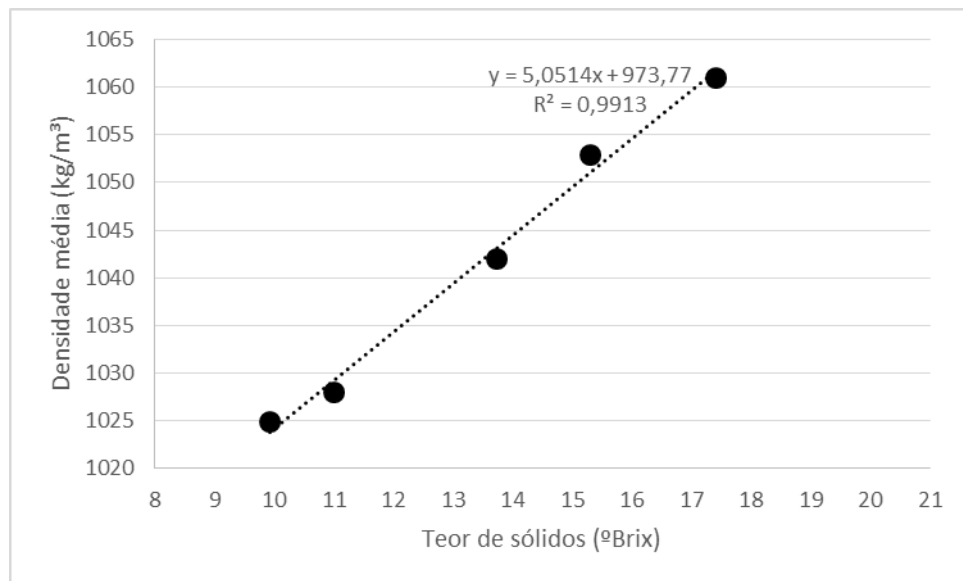
Conceição *et al.*, (2016), analisaram a composição centesimal da polpa de goiaba e determinaram valor de umidade de 88,48% e um teor de sólidos de 8,57°Brix.

Foi verificado que quanto maior o teor de umidade, menor o teor de sólidos solúveis encontrado. A relação linear é comprovada pelo valor de $R^2 = 0,9972$. O mesmo comportamento também foi verificado por vários autores.

5.3 Densidade real

A densidade foi determinada em triplicata nas diversas diluições. Os valores encontrados variaram de 1066 kg/m³ (20,53 °Brix) à 1025 kg/m³ (9,92 °Brix), como demonstrado na Figura 5.

Figura 5 - Relação entre a densidade média e o teor de sólidos (°Brix).



Mattos e Mederos (2008), analisando polpa de tangerina chegaram no resultado de 990 kg/m³, com teor de sólidos de 9,4° Brix.

Araujo, Queiroz e Figueiredô (2004), ao analisarem polpa de cupuaçu na temperatura de 20 °C, encontraram valores de densidade variando de 1044 a 1030 kg/m³, para uma faixa de teor de sólidos de 12°Brix à 9 °Brix, respectivamente.

Os autores também estudaram amostras em várias concentrações, e em todos os casos a densidade real diminuiu, proporcionalmente ao teor de sólidos (°Brix).

5.4 Calor específico

Foi determinado o calor específico de cada diluição, em triplicata, sendo obtido o valor médio de $2,349 \pm 0,0934$ J/kg°C. Para a amostra pura (20,53 °Brix) o calor específico foi de 2,175 J/kg°C, enquanto que para a maior diluição utilizada (11 °Brix) foi de 2,427 J/kg°C. Foi possível verificar que o valor do calor específico experimental aumentou com o aumento da umidade. Os valores de cada diluição foram apresentados na Figura 7.

Souza *et al.* (2010) encontraram valores variando entre 3,65 à 4,2 J/kg°C, para polpa de umbu com umidade entre 70 a 95%, respectivamente.

Muniz *et al.* (2006) encontraram valores de calor específico da polpa de bacuri, em relação a concentração de sólidos (°Brix), obtendo valores que variaram entre 2,986 a 3,616 J/kg°C, com teor de sólidos de 20 a 5° Brix, respectivamente. Silva, (1997) encontrou o valor de 3,78 J/kg°C para a polpa de abacaxi na concentração de 15°Brix. No mesmo trabalho, o calor específico diminuiu para 2,18 J/kg°C quando a concentração de sólidos subiu para 25°Brix. Pode-se assim comprovar que com a diminuição do teor de sólidos (°Brix) da amostra, o valor de calor específico aumenta

5.5 Difusividade térmica

A difusividade térmica da polpa de tangerina foi determinada em triplicata para todas as amostras. O valor médio obtido foi de $1,75 \times 10^{-7} \pm 8,309 \times 10^{-9}$ m²/s. Para a amostra pura (20,53 °Brix) a difusividade térmica foi de $1,61 \times 10^{-7}$ m²/s, enquanto que para a maior diluição utilizada (9,92 °Brix) foi de $1,86 \times 10^{-7}$ m²/s. Os valores de cada diluição foram apresentados na Figura 8.

Moura *et al.* (1998) encontraram valores experimentais de difusividade térmica para as polpas de cupuaçu, açaí e graviola, obtendo respectivamente os seguintes resultados: $1,46 \times 10^{-7}$ m²/s, $1,51 \times 10^{-7}$ m²/s e $1,50 \times 10^{-7}$ m²/s. Sarria e Honório (2004) encontraram valores de difusividade térmica do figo, apresentando

um valor médio das amostras de $3,05 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, variando a temperatura entre 40 a 70°C. Silva (1997) obteve resultado de $1,84 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ para a polpa de abacaxi e este valor diminuiu conforme aumento da concentração de sólidos para 25°Brix, abaixando para $1,74 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$.

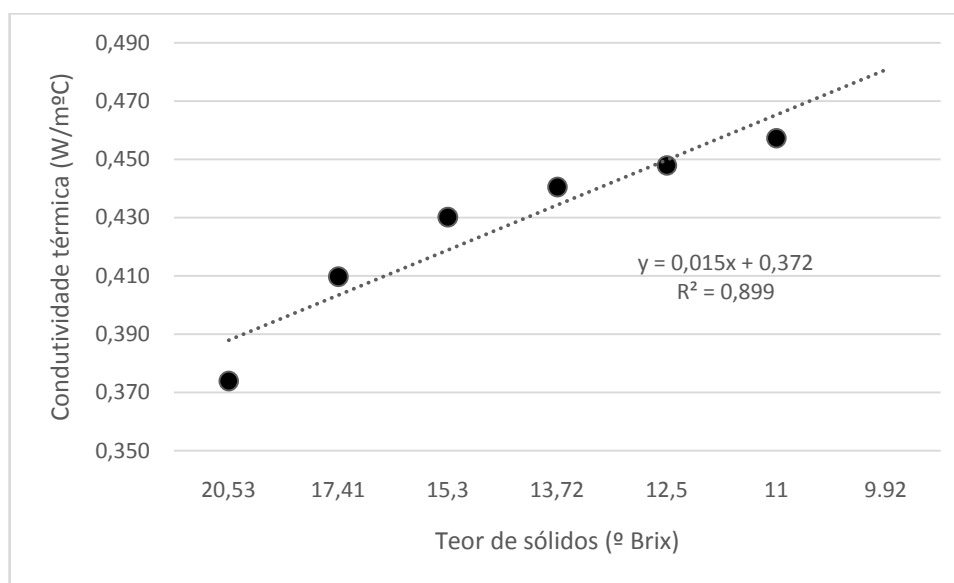
Muniz *et al.*(2006) encontraram valores de difusividade térmica relacionando-os diretamente com o teor de sólidos (°Brix). Os autores obtiveram valores de $1,63 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ à $1,78 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ para polpa de bacuri, variando o teor de sólidos entre 20 °Brix à 5 °Brix. Rosa (2015) obteve dados de difusividade térmica da casca de maracujá variando também o teor de umidade da amostra, entre 31,4% a 73,7% com $1,01 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ e $1,32 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, respectivamente.

Para todos os casos,foi possível observar que a difusividade térmica aumentou com a diminuição do teor de sólidos (° Brix), ou seja, quanto maior a umidade do alimento, maior foi também a capacidade de difundir calor.

5.6 Condutividade térmica (k)

A condutividade térmica da polpa de tangerina foi determinada em triplicata para todas as amostras. O valor médio obtido foi de $0,415 \pm 0,0305 \text{ W/m}^\circ\text{C}$ e comparado com o teor de sólidos (°Brix) como apresentado na Figura 6.

Figura 6 - Relação entre a condutividade térmica e o teor de sólidos (°Brix).



Telis Romero *et al.*, (1998) obtiveram valores experimentais para a condutividade térmica do suco de laranja em relação a concentração de sólidos, variando entre 0,275 a 0,475 W/m°C, enquanto que o teor de umidade variou entre 45 a 85%. Já Mata e Duarte (2003) ao trabalharem com polpa de bacuri, apresentaram valores de condutividade térmica variando entre 0,64 a 0,50 W/m°C, enquanto o teor de sólidos variou entre 5 a 20°Brix.

Moura *et al.* (1998) encontraram valores de condutividade térmica para os sucos de cupuaçu, açaí e graviola obtendo um resultado médio de 0,578 W/m°C, 0,575 W/m°C e 0,603 W/m°C, respectivamente.

Foram comparados também os valores experimentais obtidos com equações (12 e 13) sugeridas pela literatura (Tabela 2), que levam em conta o teor de umidade (%) e a temperatura do material (°C).

Tabela 2 - Equações para o cálculo da condutividade térmica.

Equação	Referência	Alimento
$k = 0,140 + 0,42X_w$ (12)	Kolarov e Gromov,(1989)	Alimentos em geral
$k = 0,0797 + 0,5238X_w + 0,02510 \times 10^{-8}T$ (13)	Telis Romero <i>et al.</i> ,(1998)	Suco de laranja

NOTA:

k = Condutividade térmica(W/m°C);

X_w = Teor de umidade (%);

T = Temperatura (°C).

Na Tabela 3 são mostrados os valores calculados e experimentais a partir da temperatura ambiente (20°C) e umidade. Através dos trabalhos analisados e também dos resultados experimentais, foi possível observar que com o aumento da umidade do alimento, ou seja, diminuindo-se a concentração de sólidos, o valor da condutividade térmica aumenta.

Apesar do aumento crescente da condutividade térmica, os valores apresentam-se abaixo dos verificados através das equações. Pode-se afirmar que os baixos valores experimentais de calor específico utilizados para o cálculo indireto da condutividade tiveram influência nos resultados.

Tabela 3 - Comparação entre os resultados experimentais de k e os valores obtidos pelas equações da literatura.

Teor de sólidos (° Brix)	Umidade (%)	Resultados experimentais (W/m °C)	Equação 12 (W/m °C)	Equação 13 (W/m °C)
20,53	81,81	0,374	0,483	0,508
17,4	84,82	0,410	0,496	0,523
15,3	86,40	0,430	0,502	0,532
13,72	87,94	0,440	0,509	0,540
12,5	88,81	0,448	0,513	0,544
11	89,4	0,457	0,515	0,548

5.7 Parâmetros de validação

Para a validação dos métodos termofísicos, foram utilizados os parâmetros: linearidade, repetitividade, precisão intermediária, exatidão, sensibilidade e erro relativo. Os métodos submetidos a validação foram o calor específico e a difusividade térmica. Os dados experimentais de umidade serviram para os cálculos do balanço de energia na determinação do calor específico. Os dados experimentais de densidade serviram para a determinação indireta da condutividade térmica, incluindo a combinação com os já citados calor específico e difusividade térmica.

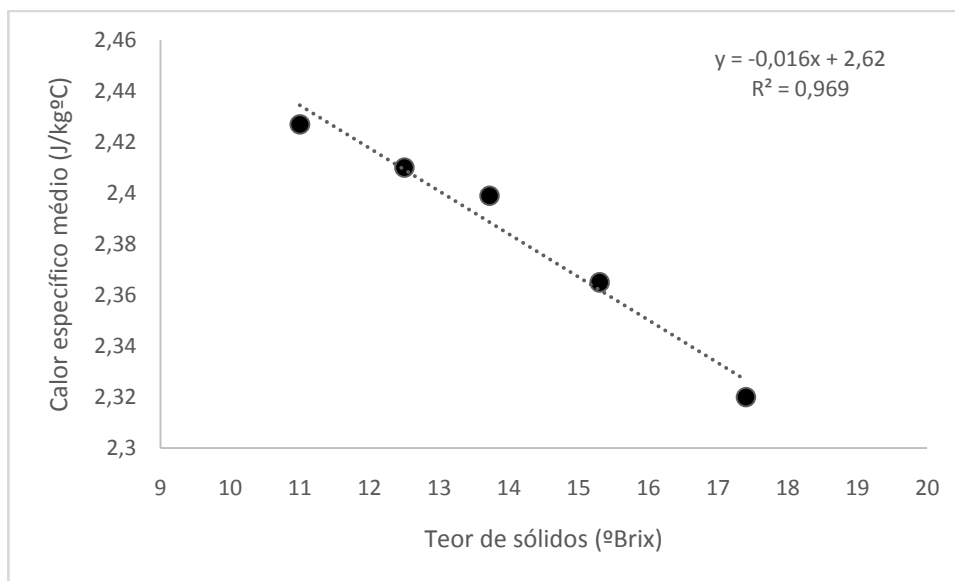
5.7.1 Linearidade e faixa de trabalho

Para análise do parâmetro da linearidade e faixa de trabalho, de acordo com Inmetro (2010), foi utilizado o coeficiente de determinação (R^2), obtido através da regressão linear entre as medidas de calor específico e difusividade térmica com o teor de sólidos das amostras ($^{\circ}$ Brix), retirando também valores de medição discrepantes.

O coeficiente de determinação (R^2) é avaliado de 0 a 1, sendo que quanto mais próximo de 1, mais linear é a curva e melhor a linearidade do método analítico (RIBANI *et al.*, 2004). Segundo ANVISA(2003), o coeficiente de determinação recomendado deve ser acima de 0,9, para melhor linearidade do método.

O valor do coeficiente de determinação (R^2) da regressão linear do calor específico foi de 0,9699 (Figura 7) na faixa de trabalho de 11 a 17,4 $^{\circ}$ Brix, sendo acima do recomendado pela ANVISA.

Figura 7 -Relação entre o calor específico e o teor de sólidos (°Brix).



Para a difusividade térmica, o valor do coeficiente de determinação (R^2) foi de 0,9929 (Figura 8) dentro da faixa de trabalho de 9,92 a 20,53 °Brix. Foram comparados também valores encontrados na literatura de coeficiente de determinação (R^2), para resultados experimentais semelhantes ao obtido (Tabela 4).

Figura 8 -Relação entre a difusividade térmica e o teor de sólidos (°Brix).

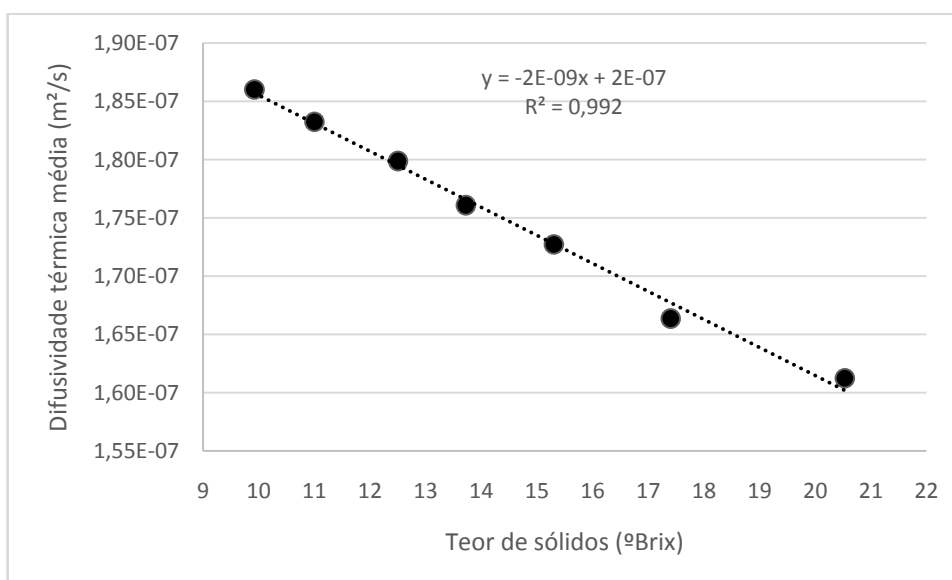


Tabela 4 – Comparação dos coeficientes de determinação (R²) com alimentos na literatura para propriedades termofísicas.

Cp (R ²)	α (R ²)	Alimento	Referência
0,9699	0,9929	Polpa de tangerina	Presente trabalho
0,8602	0,9690	Polpa de bacuri	Muniz <i>et al</i> (2006).
0,9725	0,9885	Suco de laranja	Telis Romero <i>et al.</i> (1998).
0,9654	0,9754	Polpa de cupuaçu	Moura <i>et al.</i> (1998)

Apesar da determinação da difusividade térmica apresentar-se como um método com melhor linearidade frente a metodologia do calor específico, ambos apresentaram valor de R² superior ao recomendado pela ANVISA (0,9). Entretanto, o FDA (2003) estabelece o critério mínimo aceitável para o coeficiente de correlação linear de 0,995.

5.7.2 Repetitividade

A repetitividade analisada em um método, segundo Inmetro (2010), é expressa quantitativamente em termos da característica da dispersão dos resultados e pode ser determinada por meio do desvio padrão absoluto (Tabela 5).

Tabela 5 - Valores de desvio padrão absoluto (repetitividade) obtidos em relação ao calor específico e a difusividade térmica.

Teor de sólidos (°Brix)	Cp experimental (J/kg°C)	Repetitividade Cp	α experimental (m ² /s)	Repetitividade α
20,53	2,175	±0,134	1,612 x 10 ⁻⁷	±1,206 x 10 ⁻⁹
17,41	2,320	±0,127	1,663 x 10 ⁻⁷	±1,599 x 10 ⁻⁹
15,3	2,365	±0,043	1,727 x 10 ⁻⁷	±1,808 x 10 ⁻⁹
13,72	2,399	±0,020	1,760 x 10 ⁻⁷	±1,018 x 10 ⁻⁹
12,5	2,410	±0,095	1,798 x 10 ⁻⁷	±7,065 x 10 ⁻¹⁰
11	2,427	±0,007	1,832 x 10 ⁻⁷	±3,526 x 10 ⁻¹⁰
9,92	2,842	±0,038	1,860 x 10 ⁻⁷	±1,312 x 10 ⁻⁹

Através do parâmetro repetitividade, calculado por meio do desvio padrão das amostras, foi possível observar que a metodologia da difusividade térmica apresentou valores inferiores aos obtidos para o calor específico, mostrando assim que a metodologia da difusividade térmica apresentou melhor repetitividade dos resultados, quando comparada com a metodologia do calor específico. Ribani *et al.*, (2004) consideram recomendável um valor de repetitividade menor que 1%. Verifica-se, ainda conforme a Tabela 5, que somente uma concentração da faixa de trabalho estudada apresentou valor abaixo de 1% para calor específico e que todos os resultados obtidos para difusividade térmica apresentaram desvio padrão dentro da porcentagem recomendada em literatura.

5.7.3 Precisão intermediária

A precisão intermediária foi calculada segundo Inmetro (2010), pelo método do desvio padrão relativo obtendo os resultados expressos na Tabela 6.

Tabela 6: Resultados dos desvios padrões médios (Precisão intermediária) obtidos para determinação do calor específico e da difusividade térmica.

Teor de sólidos(°Brix)	Calor específico (J/kg°C)		Difusividade térmica (m ² /s)	
	Valor Experimental	Precisão intermediária (%)	Valor Experimental	Precisão intermediária (%)
20,53	2,175	6,196	1,612 x 10 ⁻⁷	0,747
17,41	2,320	5,481	1,663 x 10 ⁻⁷	0,961
15,3	2,365	1,835	1,727 x 10 ⁻⁷	1,047
13,72	2,399	0,848	1,760 x 10 ⁻⁷	0,578
12,5	2,410	3,942	1,798 x 10 ⁻⁷	0,392
11	2,427	0,311	1,832 x 10 ⁻⁷	0,192
9,92	2,842	2,085	1,860 x 10 ⁻⁷	0,705

A precisão intermediária foi apresentada na forma dos resultados de desvio padrão relativo. Anvisa (2003) sugere que o valor de precisão intermediária não

ultrapasse 5%. Já o FDA (2003) estabelece como critério de aceitação para o coeficiente de variação um valor menor ou igual a 2%. Para a metodologia do calor específico, a maioria dos pontos considerados na faixa de trabalho ultrapassaram ambos os valores recomendados. Para a difusividade térmica, nenhum valor obtido ultrapassou máximo recomendado, mostrando-se um método mais preciso.

5.7.4 Sensibilidade

A sensibilidade é a capacidade do método em distinguir, com determinado nível de confiança, duas concentrações próximas. Sob o ponto de vista prático, a sensibilidade constitui o coeficiente angular do gráfico analítico. Em métodos sensíveis, uma pequena diferença na concentração do analito ou do parâmetro analisado causa grande variação no valor do sinal analítico medido (BRITO *et al.*, 2003). Dessa forma, puderam ser avaliados os sensores de temperatura utilizados para determinação do calor específico e da difusividade térmica.

Foram observados os coeficientes angulares dos gráficos analíticos, Figuras 7 e 8, a fim da determinação da sensibilidade das medições. Para o valor da sensibilidade, quanto maior o coeficiente angular da reta (a), maior será a sensibilidade do equipamento. Desse modo, a sensibilidade do calor específico encontrada foi de 0,0169 J/kg°C, enquanto que para a difusividade térmica foi encontrado o valor de 2×10^{-9} m²/s. Burin *et al.*, 2008 encontrou em seu trabalho de validação de metodologia para determinação de cálcio em produtos cárneos, o valor de sensibilidade de 1,0057 mg de Cálcio.

5.7.5 Erro relativo

O erro relativo é uma das formas de calcular a exatidão do método, segundo Inmetro (2010). Seu valor real é dado mediante a variação entre o valor experimental

obtido e o valor dito como verdadeiro da literatura e tem seu resultado dividido pelo valor real da literatura e por fim, expresso em porcentagem (BRITO *et al.*,2003).

Dessa forma, foi calculado o erro relativo do calor específico experimental comparando-se com valores sugeridos pela literatura (Tabela 7).

Tabela 7: Comparação dos resultados de erro relativo do calor específico (J/kg°C) obtidos com valores de diferentes autores.

Autor	Material analisado	Calor específico (J/kg°C)	Valores experimentais (presente trabalho)	
			Valor teórico médio (J/kg°C)	Erro (%)
Moura <i>et al.</i> (1998)	Suco de Cupuaçu	3,82	2,35	38,48
	Suco de Açaí	3,69	2,35	36,31
	Suco de Graviola	3,97	2,35	14,28
Silva (1997)	Polpa de abacaxi	3,0	2,35	40,80
Muniz <i>et al.</i> (2006)	Polpa de bacuri	3.19	2,35	26,33

De forma análoga ao calor específico, foi calculado o erro relativo da difusividade térmica experimental, comparando-se com valores sugeridos pela literatura, como mostrado na Tabela 8.

Tabela 8: Comparação dos resultados de erro relativo da difusividade térmica (m²/s) obtidos com valores de diferentes autores.

Autor	Material analisado	Difusividade térmica (m ² /s)	Valores experimentais (presente trabalho)	
			Valor teórico médio (m ² /s)	Erro (%)
Moura <i>et al.</i> (1998)	Suco de Cupuaçu	1,46x10 ⁻⁷	1,75x10 ⁻⁷	16,57
	Suco de Açaí	1,51x10 ⁻⁷	1,75x10 ⁻⁷	13,71
	Suco de Graviola	1,50x10 ⁻⁷	1,75x10 ⁻⁷	14,28
Silva (1997)	Polpa de abacaxi	1,798 x10 ⁻⁷	1,75x10 ⁻⁷	2,74

Muniz <i>et al.</i> (2006)	Polpa de bacuri	1,705 x10 ⁻⁷	1,75x10 ⁻⁷	2,57
-------------------------------	--------------------	-------------------------	-----------------------	------

Foi possível através das comparações com valores de polpas da literatura expressar os valores de erros relativos. Os erros provenientes do experimento da difusividade térmica apresentaram valores mais baixos que os valores de erros relativos encontrados para o calor específico.

6 CONCLUSÃO

Os processos térmicos estão entre as mais importantes técnicas da preservação de alimentos, particularmente polpas de frutas e sucos. Durante o processamento, propriedades como densidade, condutividade térmica e capacidade de calor apresentam mudanças substanciais dependendo da composição, a temperatura e a estrutura física do alimento.

A validação, usada para o desenvolvimento de um método analítico, adaptação ou implementação de um método conhecido permite que um método seja considerado validado somente se suas características estiverem de acordo com os pré-requisitos estabelecidos, havendo assim diferença entre a execução de experimentos e a validação.

Foi possível através dos equipamentos e da metodologia utilizada determinar os parâmetros de calor específico e difusividade térmica da polpa de tangerina.

Em relação aos parâmetros de validação do experimento do calor específico, os parâmetros de linearidade e faixa de trabalho, sensibilidade e repetitividade apresentaram valores compatíveis com os estabelecidos por órgãos normatizadores. Apesar disso, os altos valores de erro relativo contribuíram negativamente para a exatidão do método.

Para o experimento da difusividade térmica, os parâmetros de validação apresentaram respostas favoráveis à validação do método experimental. Os altos valores de erro relativo encontrados para o experimento da difusividade térmica permitiram concluir que as equações teóricas podem não ser adequadas para a determinação da exatidão das metodologias.

Portanto, apesar de pouca exatidão, a maior parte dos parâmetros contribuiu para que os métodos sejam considerados principalmente lineares e precisos dentro de uma faixa de trabalho.

7 REFERÊNCIAS

ANVISA. Agência Nacional da Vigilância Sanitária. Resolução RE899, de 29 de maio de 2003. **Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos**. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 2003.

ARAUJO, J.L.; QUEIROZ, A.J.M; FIGUEIREDO, R.M.F. Propriedades Termofísicas da Polpa de Cupuaçu com diferentes teores de sólidos. 2004. –**Dissertação de mestrado**, Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2004.

BON, J.; VÁQUIRO, H.; BENEDITO, J.; TELIS-ROMERO, J.I. Thermophysical properties of mango pulp (*Mangifera indica* L. cv. Tommy Atkins). **Journal of Food Engineering**. p. 563-568, 2010.

BRITO, N.M., AMARANTE JUNIOR, O.P.; POLESE, L.; RIBEIRO, M.L. Validação de Métodos Analíticos: Estratégia e Discussão. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**. Curitiba, p. 129-146, 2003.

BROCK, J.; NOGUEIRA, M. R.; ZAKRZEWSKI, C.; CORAZZA, F.C.; CORAZZA, M. L.; OLIVEIRA, J.V. Determinação experimental da viscosidade e condutividade térmica de óleos vegetais. **Food Science And Technology**. p. 564-570, 2008.

CHOI, Y.; OKOS, M.R. Effects of temperature and composition on the thermal properties of foods. In: LEMAUGUER, M.; JELEN, M. **Food engineering and process applications: transport phenomena**. London: Elsevier Applied Science Publishers, v. 1, cap. 6, p. 93-101, 1986.

CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 25., 2016, Gramado. **Caracterização físico-química de polpas de goiaba e acerola para elaboração de doce cremoso diet**. 2016. 6 p. Disponível em: <<http://www.ufrgs.br/sbctars-eventos/xxvcbcta/anais/files/1615.pdf>>. Acesso em: 06 set. 2017.

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION. Ora Laboratory Procedure. **Methods, method verification**. Rockville, 2003.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ (São Paulo). Procedimentos e determinações gerais. In: _____. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 1. Ed. Digital. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, p. 83-158, 2008.

INMETRO (INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL); **Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos**, DOQ-CGCRE-008, 2010

KOLAROV, K. M.; GROMOV, M. A. Khromitelna Promishenost 2(10):32, In: JOWITT, R.; ESCHER, F.; HALLSTROM, H. F.; MEFFERT, T.; SPIESS, W.E.L.; VOS, G. Physical Properties of Foods. **Applied Science**, 1989.

MANOHAR, B.; RAMAKRISHNA, P.; UDAYASANKAR, K. Some physical properties of tamarind (*tamarindos indica* L.) juice concentrates. **Journal of Food Engineering**, v. 13, n. 4, p. 241-258, 1991.

MARTENS, T. Mathematical model of heat processing in flat containers. Ph. D. thesis. Katholieke University, Leuven, Belgium, 1980. Apud: SINGH, R.P. Thermal Diffusivity in Food Processing, **Food Technology**, v. 36, n. 2, p.87-91, 1982.

MATA, M.E.R.M.C., DUARTE, M.E.M. Calor Específico da Polpa de Cajá a Temperaturas Criogênicas e Diferentes Concentrações de Sólidos Solúveis: Métodos das Misturas. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 1, n. 3, p.1-7,2003.

MATTOS, J.S.; MEDEROS, B.J.T. **Densidade de polpa de frutas tropicais: Banco de dados e determinação experimental**. 2008. 10 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

MERCALI, G.D.; SARKIS, J. R.; JAESCHKE, D. P.; TESSARO, I.C.; MARCZAK, L.D.F. Physical properties of acerola and blueberry pulps. **Journal of Food Engineering**, v. 106, n. 3, p.283-289,2011.

MOURA, S.C.S.R.;
GERMER, S.P.M.; JARDIM, D.C.P.; SADAHIRA, M.S. Thermophysical Properties of Tropical Fruit Juices. **Brasilian Food Technology**, Campinas, v. 2, n. 1, p.70-76, 1998.

MOURA, S.C.S.R.; FRANÇA, V.C. L.; LEAL, A.M.C.B. Propriedades Termofísicas de Soluções Modelo Similares a Sucos – Parte I. **Food Science And Technology**. p. 62-68, 2003.

MUNIZ, M.B.; QUEIROZ, A.J.M.; FIGUEIREDO, R.M.F.; DUARTE, M.E.M. Caracterização termofísica de polpas de bacuri. **Ciência e Tecnologia de alimentos**, v. 2, n. 26, p.360-368,2006.

OLIVEIRA, G.A. Propriedades Termofísicas de Mistura Proteica Resultante da Hidrólise de Subprodutos da Indústria Frigorífica. 2009. 75 f. **Dissertação (Mestrado)**, Curso de Tecnologia de Alimentos. Universidade federal do Paraná, 2009.

OLIVEIRA, M.S. Validação de metodologia analítica para análise de aflatoxina M1 e sua ocorrência em leite bovino comercializado no sul do Brasil. 2010. 107 f. **Dissertação (Mestrado)** - Curso de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Maria, 2010.

OLIVEIRA, J. M.; LESSIO, B. C.; MORGANTE, C. M.; SANTOS, M. M.; AUGUSTO, P. E. D. Specific heat (Cp) of tropical fruits: Cajá, Cashew Apple, Cocoa, Kiwi,

Pitanga, Soursop fruit and Yellow melon. **International Food Research Journal**, , v. 19, n. 3, p.811-814,2012.

PEREIRA, C. G. Propriedades termofísicas e comportamento reológico de polpa de acerola em diferentes concentrações e temperatura. 2013. 136 f. **Dissertação (Mestrado)** - Curso de Ciencia de Alimentos, Universidade Federal de Lavras,2013.

RIBANI, M., BOTTOLI, C.B.G., COLLINS, C.H., JARDIM, I.C.S.F., MELO, L.FC., Validação de Métodos Cromatográficos e Eletroforéticos. **Química Nova**, Campinas, v. 27, n. 5, p.771-780, 2004.

ROSA, P. C.; **Propriedades Termofísicas da Casca do Maracujá**. 2015. 33f. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso Superior de Engenharia de Alimentos), Departamento Acadêmico de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2015.

SARRIA, S.D.; HONÓRIO, S.L.; Condutividade e Difusividade Térmica do Figo (*Ficus carica L.*) "Roxo de Valinhos". **Revista Engenharia Agrícola**, v. 24, n. 1, p.185-194, 2004.

SHAMSUDIN, R.; MOHAMED, I.O.; YAMAN, N.K.M. Thermophysical properties of Thai seedless guava juice as affected by temperature and concentration. **Journal of Food Engineering**,p. 395-399, 2005.

SILVA, S.B. Propriedades termofísicas da polpa de abacaxi. 1997. 111 f. **Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação)**,Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

SINGH, R. P.; ERDOGDU, F.; RAHMAN, M.S. **Specific heat and enthalpy of foods**. In: Rahman, M.S.Food Properties Handbook. Boca Raton: CRC Press, 2009.

SOUZA, M. A.; BONOMO, R. C. F.; FONTAN, R. C. I.; MINIM, L. A.; COIMBRA, J. S. R.; BONOMO, P. Thermophysical properties of umbu pulp. **Brazilian Journal Of Food Technology**, v. 13, n. 03, p.219-225, 2010.

BURIN, R., BURIN, V.M.,TAHA, P., BORDIGNON-LUIZ, M, T.,**Validação de metodologia analítica para determinação de cálcio em produtos cárneos**. Campinas: Ciencia e Tecnologia de Alimentos, v. 28, n. 4, 2008.

VIEIRA, J.A.G. Propriedades termofísicas e convecção no escoamento laminar de suco de laranja em tubos.Campinas, 1996, 87 p. **Dissertação (Mestrado)**em Engenharia de Alimentos), Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), 1996.

TELIS ROMERO, J.; TELIS, V.R.N; GABAS, A.L.;YAMASHITA,F. Thermophysical Properties of Brazilian Orange Juice as Affected by Temperature and Water Content. **Journal Of Food Engineering**,v. 2, n. 38, p.27-40,1998.

ZANOELO, E.F., BENINCÁ, C.; RIBEIRO, E. Thermophysical Properties of Mate Leaves: Experimental Determination and Theoretical Effect of Moisture Content. **Journal of Food Process Engineering**, v. 34, p. 2124-2136, 2010.