

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

**MODELAGEM E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE LIOFILIZAÇÃO:  
APLICAÇÃO PARA LEITE DESNATADO E CAFÉ SOLÚVEL**

EDINARA ADELAIDE BOSS

ORIENTADOR: PROF. DR. RUBENS MACIEL FILHO

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo

MARÇO 2004

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

B653m      Boss, Edinara Adelaide  
              Modelagem e otimização do processo de liofilização:  
              aplicação para leite desnatado e café solúvel / Edinara  
              Adelaide Boss.--Campinas, SP: [s.n.], 2004.

              Orientador: Rubens Maciel Filho.  
              Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de  
              Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

              1. Modelos matemáticos. 2. Otimização matemática.  
              3. Secagem por congelamento. 4. Planejamento  
              experimental. Simulação (Computadores). I. Maciel  
              Filho, Rubens. II. Universidade Estadual de Campinas.  
              Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

## BANCA EXAMINADORA

Tese de Doutorado defendida por EDINARA ADELAIDE BOSS e aprovada em 09 de março de 2004 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

---

Prof. Dr. Rubens Maciel Filho - Orientador

---

Prof. Dra. Sandra Cristina S. Rocha

---

Dr. Eduardo Coselli Vasco de Toledo

---

Dr. Rogério Favinha Martini

---

Prof. Dr. Osvaldir Pereira Taranto

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química defendida por Edinara Adelaide Boss e aprovada pela comissão julgadora em 9 de março de 2004.

---

Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

## **Dedicatória**

À minha família e ao meu esposo  
Cláudio Roberto Gallo.

## AGRADECIMENTOS

---

1. Ao Departamento de Processos Químicos (DPQ) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) pelo fornecimento de toda estrutura necessária ao desenvolvimento deste trabalho.
2. Aos integrantes do Laboratório de Otimização Projeto e Controle Avançado (LOPCA) e do Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) pela colaboração na realização do projeto, sobretudo a Nagel Alves Costa, Rubens Villalba Medeiros e Eduardo Coselli Vasco de Toledo.
3. Ao meu orientador Professor Rubens Maciel Filho pela amizade e compreensão.
4. Em especial à Marcela Mota de Santos, Paula Sbaite Duarte dos Santos, Claudia Jovita G. Vasconcelos, Elenise Bannwart de Moraes Torres e Maria Pureza Alves dos Santos pela amizade e suporte emocional.
5. À FAPESP pelo apoio financeiro, sem o qual não seria possível a realização desta tese de doutorado.

“As coisas simples são as mais extraordinárias”.

## RESUMO

---

Liofilização é um processo de separação baseado no fenômeno da sublimação. Este processo tem as seguintes vantagens quando comparado com o processo convencional de secagem: a estrutura do material é mantida, a umidade é removida a baixas temperaturas (reduz as taxas de transporte), aumento da estabilidade do produto durante a estocagem, a minimização de várias reações de degradação devido a fácil transição de material hidratado para desidratado.

O processo de liofilização ainda não foi bem estudado quando comparado com processos convencionais. Para entender o comportamento do processo e definir estratégias operacionais, um modelo matemático que engloba os balanços de massa e de energia foi desenvolvido, baseado em um modelo matemático determinístico proposto por LIAPIS e SADIKOGLU (1997). O modelo proposto contém as equações de liofilização, que foram resolvidas por colocação ortogonal usando-se polinômios Jacobi. Planejamento Fatorial foi usado para fazer melhorias no modelo matemático dinâmico.

Os resultados mostram que o modelo matemático dinâmico representa bem o processo e pode ser utilizado para otimização em tempo real.

Como caso de estudo para ilustrar a utilização do modelo dinâmico, o processo de liofilização foi otimizado resolvendo as equações não lineares pelo método de Programação Quadrática Sucessiva (SQP) para leite desnatado e café solúvel. Para a otimização do processo de liofilização optou-se pela rotina de NLPQL desenvolvida por SCHITTKOWSKY (1985). Este algoritmo adaptou-se bem ao modelo matemático utilizado, mostrando-se robusto para ambos os casos de estudo considerados.

Os resultados mostraram que a otimização é uma ferramenta importante para maximizar a quantidade de água removida e minimizar o tempo de secagem do processo, com significativo impacto no consumo de energia e conseqüentemente nos custos do processo.

**Palavras Chave:** liofilização, modelo matemático dinâmico, otimização.

## ABSTRACT

---

Freeze drying is a separation process based on the sublimation phenomenon. This process has the following advantages compared to the conventional drying process: the material structure is maintained, moisture is removed at low temperature (reduced transport rates), product stability during storage is increased, the fast transition from moisturized product to dehydrated product minimizes several degradation reactions.

Freeze drying process has not been studied well enough compared to conventional processes. In order to put it to practice, a mathematical model based on fundamental mass and energy balance equations has been developed, based on a deterministic mathematical model proposed by LIAPIS and SADIKOGLU (1997). The proposed model contains the freeze-drying equations, which are solved by orthogonal collocation and Jacobi polynomial approximation. Factorial design was used to improve the dynamic mathematical model.

The results show that the dynamic mathematical model represents well the process and is especially well suited for real time optimization.

As a case study to illustrate the model utilization in a real time optimization procedure, the freeze-drying process was optimized by the method of Successive Quadratic Programming (SQP) used for solution of non-linear equations, for skimmed milk and soluble coffee. For the optimization of the freeze-drying process, the NLPQL routine developed by SCHITTKOWSKY (1985) was chosen. This algorithm adapted well to the used mathematical model and it showed itself robust for both case studies considered.

The results showed that the optimization is an important tool in maximizing the amount of removed water and minimizing the time of the freeze drying process with significant impact on the energy consumption and hence in the process costs.

**Keywords :** Freeze-drying, Dynamic Mathematical Model, Optimization.

## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA.....</b>	<b>i</b>
<b>AGRADECIMENTOS.....</b>	<b>ii</b>
<b>EPÍGRAFE.....</b>	<b>iii</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>iv</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>v</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>viii</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS.....</b>	<b>xiii</b>
<b>LISTA DE VARIÁVEIS .....</b>	<b>xv</b>
<b>CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS .....</b>	<b>1</b>
I.1. INTRODUÇÃO .....	1
I.2. OBJETIVOS .....	2
I.3. ESTRUTURA DA TESE.....	2
<b>CAPÍTULO II: LIOFILIZAÇÃO.....</b>	<b>4</b>
II.1. INTRODUÇÃO .....	4
II.1.1. MECANISMO .....	7
II.2. CONTRIBUIÇÃO DE MODELOS TEÓRICOS AVANÇADOS .....	7
II.2.1. ESTÁGIO – CONGELAMENTO .....	8
II.2.2. ESTÁGIO – SECAGEM PRIMÁRIA .....	10
II.2.3. ESTÁGIO – SECAGEM SECUNDÁRIA .....	11
II.3. EQUIPAMENTOS .....	12
II.3.1. LIOFILIZADOR TIPO BANDEJA .....	12
II.3.2. MULTIBATELADA .....	13
II.3.3. TÚNEL .....	14
II.3.4. “VACUUM-SPRAY FREEZE DRYERS” .....	15
II.3.5. LIOFILIZADOR CONTÍNUO .....	16
II.3.6. LIOFILIZADOR POR MICROONDAS .....	17
II.4. MODELAGEM MATEMÁTICA - LIOFILIZADOR.....	17
<b>CAPÍTULO III: RESOLUÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO DA LITERATURA.....</b>	<b>29</b>
III.1. INTRODUÇÃO.....	29
III.2. RESOLUÇÃO DO MODELO.....	29
<b>CAPÍTULO IV: MODELO MATEMÁTICO.....</b>	<b>39</b>
IV.1. INTRODUÇÃO.....	39

IV.2. ALTERAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO DA LITERATURA.....	39
IV.3. ANÁLISE DE SENSITIVIDADE PARAMÉTRICA.....	44
IV.3.1. “SCREENING DESIGN”.....	44
IV.3.2. PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO .....	48
IV.4. NOVO MODELO MATEMÁTICO.....	61
IV.5. VALIDAÇÃO DO NOVO MODELO MATEMÁTICO.....	66
IV.6. CONCLUSÃO.....	67
<b>CAPÍTULO V: OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE LIOFILIZAÇÃO...</b>	<b>68</b>
V.1. PROGRAMAÇÃO QUADRÁTICA SUCESSIVA (SQP) .....	68
V.1.1. OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE LIOFILIZAÇÃO DO LEITE DESNATADO.....	69
V.1.2. OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE LIOFILIZAÇÃO DO CAFÉ SOLÚVEL.....	72
V.2. CONCLUSÃO.....	73
<b>CAPÍTULO VI: ANÁLISE DAS VARIÁVEIS.....</b>	<b>74</b>
VI.1. PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO PARA O PROCESSO DO LEITE DESNATADO.....	74
VI.2. PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO PARA O PROCESSO DO CAFÉ SOLÚVEL.....	77
VI.3. CONCLUSÃO.....	82
<b>CAPÍTULO VII: CONCLUSÕES FINAIS E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>83</b>
VII.1. CONCLUSÕES FINAIS.....	83
VII.2. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	84
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>85</b>
<b>APÊNDICE A: MODELO MATEMÁTICO- SAGARA E ICHIBA (1994).....</b>	<b>88</b>
A.1. MODELO MATEMÁTICO.....	88
A.2. PLANEJAMENTO FATORIAL.....	92
A.2.1. ESPECIFICAÇÕES.....	93
A.2.2. PLANEJAMENTO DATORIAL FRACIONÁRIO.....	94
A.2.3. PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO.....	97
A.2.4. CONCLUSÕES.....	101
<b>APÊNDICE B: TABELAS.....</b>	<b>102</b>
B.1. TABELAS DO “SCREENING DESIGN”.....	102
B.2. TABELAS DO PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO.....	105

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

<b>CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS .....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO II: LIOFILIZAÇÃO .....</b>	<b>4</b>
Figura II.1.1: Diagrama de fases da água.	5
Figura II.1.2: Diferentes reidratações de acordo com o tipo de material e o tipo de secagem. Adaptado de NEUMANN (1962). SCFD é matéria-prima não cozida secada em “freeze dryer”, CFD é matéria-prima cozida secada em “freeze dryer”, SCSS matéria-prima não cozida secada em secador por evaporação, CSS matéria-prima cozida secada em secador por evaporação. Nesta Figura, de 0 a 5 minutos tem-se o estágio de secagem, de 5 a 10 minutos tem-se o estágio em que o material seco está a uma umidade constante e de 10 minutos em diante tem-se a reidratação.	6
Figura II.3.1: “Freeze dryer” tipo Bandeja.	13
Figura II.3.2: Liofilizador Tipo Túnel. Reportado de DALGLEISH (1990).	15
Figura II.3.3: “Vacuum Spray Freeze Dryer”.	16
Figura II.3.4: Liofilizadores Contínuos – (Figura da esquerda) Kraus-Maffei e (Figura da direita) Cryo-Maid (tipo vibratório).	17
Figura II.4.1: Diagrama de um Material na Bandeja de um Liofilizador – a posição X indica a interface da sublimação (frente) entre a camada de secagem I e o material congelado II. Reportado de LIAPIS e SADIKOGLU (1997).	18
<b>CAPÍTULO III: RESOLUÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO DA LITERATURA .....</b>	<b>29</b>
Figura III.2.1: Algoritmo simplificado da resolução matemática do modelo da literatura. EQ. = equação.	35
Figura III.2.2: Comparação dos dados reais de uma planta piloto (LIAPIS e BRUTTINI, 1994) - PLANTA, dados obtidos do modelo matemático da literatura (LIAPIS e SADIKOGLU,1997) resolvido por LIAPIS e SADIKOGLU (1997) - LITORIG e os dados obtidos do modelo matemático da literatura (LIAPIS e SADIKOGLU,1997) resolvido como descrito neste capítulo – LITPROG, para quantidade de água removida.	36
Figura III.2.3: Comparação dos dados reais de uma planta piloto (LIAPIS e BRUTTINI, 1994) - PLANTA, dados obtidos do modelo matemático da literatura (LIAPIS e SADIKOGLU,1997) resolvido por LIAPIS e SADIKOGLU (1997) - LITORIG e os dados obtidos do modelo matemático da literatura (LIAPIS e SADIKOGLU,1997) resolvido como descrito neste capítulo – LITPROG, para quantidade de água residual.	37

<b>CAPÍTULO IV: MODELO MATEMÁTICO.....</b>	<b>39</b>
Figura IV.2.1: Efeito estimado para o termo quadrático (TERMO1) da Equação da II.4.1 e para o termo de primeira ordem (TERMO2) da mesma equação.	40
Figura IV.2.2: Comparação dos dados reais de uma planta piloto (LIAPIS e BRUTTINI, 1994) - PLANTA, dados obtidos do modelo matemático da literatura (LIAPIS e SADIKOGLU,1997) resolvido por LIAPIS e SADIKOGLU (1997) – LITORIG, os dados obtidos do modelo matemático da literatura (LIAPIS e SADIKOGLU,1997) resolvido como descrito no Capítulo III – LITPROG e os dados obtidos do modelo matemático da literatura (LIAPIS e SADIKOGLU,1997) sem o termo quadrático resolvido como descrito no Capítulo III – LITSTQ, para quantidade de água removida.	42
Figura IV.2.3: Comparação dos dados reais de uma planta piloto (LIAPIS e BRUTTINI, 1994) - PLANTA, dados obtidos do modelo matemático da literatura (LIAPIS e SADIKOGLU,1997) resolvido por LIAPIS e SADIKOGLU (1997) – LITORIG, os dados obtidos do modelo matemático da literatura (LIAPIS e SADIKOGLU,1997) resolvido como descrito no Capítulo III – LITPROG e os dados obtidos do modelo matemático da literatura (LIAPIS e SADIKOGLU,1997) sem o termo quadrático resolvido como descrito no Capítulo III – LITSTQ, para quantidade de água residual.	43
Figura IV.3.1: Efeitos para quantidade de água removida. $C1= C_1$ , $C2=C_2$ , $ROIE = \rho_{Ie}$ , $ROI = \rho_I$ , $ROII = \rho_{II}$ , $TPLACA = T_{PLACA}$ .	46
Figura IV.3.2: Gráfico de Pareto para quantidade de água removida em 6 horas de processamento. $C1= C_1$ , $C2=C_2$ , $ROIE = \rho_{Ie}$ , $ROI = \rho_I$ , $ROII = \rho_{II}$ , $TPLACA = T_{PLACA}$ .	47
Figura IV.3.3: Efeitos para quantidade de água residual. $C1= C_1$ , $C2=C_2$ , $ROIE = \rho_{Ie}$ , $ROI = \rho_I$ , $ROII = \rho_{II}$ , $TPLACA = T_{PLACA}$ .	47
Figura IV.3.4: Gráfico de Pareto para quantidade de água residual em 16 horas de processamento. $C1= C_1$ , $C2=C_2$ , $ROIE = \rho_{Ie}$ , $ROI = \rho_I$ , $ROII = \rho_{II}$ , $TPLACA = T_{PLACA}$ .	48
Figura IV.3.5: Superfície de resposta e diagrama de contorno da quantidade de água removida (AWREMOVED) como função de: $C_2$ e L.	51
Figura IV.3.6: Superfície de resposta e diagrama de contorno da quantidade de água residual (AWRESIDUAL) como função de: $C_2$ e L.	52
Figura IV.3.7: Superfície de resposta e diagrama de contorno da quantidade de água removida (AWREMOVED) como função de: $C_2$ e $\rho_{Ie}$ (ROIE).	53
Figura IV.3.8: Superfície de resposta e diagrama de contorno da quantidade de água residual (AWRESIDUAL) como função de: $C_2$ e $\rho_{Ie}$ (ROIE).	54

Figura IV.3.9: Superfície de resposta e diagrama de contorno da quantidade de água removida (AWREMOVED) como função de: $C_2$ e P.	55
Figura IV.3.10: Superfície de resposta e diagrama de contorno da quantidade de água residual (AWRESIDUAL) como função de: $C_2$ e P.	56
Figura IV.3.11: Superfície de resposta e diagrama de contorno da quantidade de água removida (AWREMOVED) como função de L e $\rho_{1e}$ (ROIE).	57
Figura IV.3.12: Superfície de resposta e diagrama de contorno da quantidade de água residual (AWRESIDUAL) como função de: L e $\rho_{1e}$ (ROIE).	58
Figura IV.3.13: Superfície de resposta e diagrama de contorno da quantidade de água removida (AWREMOVED) como função de: L e P.	59
Figura IV.3.14: Superfície de resposta e diagrama de contorno da quantidade de água residual (AWRESIDUAL) como função de: L e P.	60
Figura IV.4.1: Algoritmo simplificado da resolução matemática do novo modelo.	62
Figura IV.4.2: Comparação dos dados reais de uma planta piloto (LIAPIS e BRUTTINI, 1994) - PLANTA, dados obtidos do modelo matemático da literatura (LIAPIS e SADIKOGLU,1997) resolvido por LIAPIS e SADIKOGLU (1997) – LIT ORIG, os dados obtidos do modelo matemático da literatura (LIAPIS e SADIKOGLU,1997) resolvido como descrito no Capítulo III – LITPROG, os dados obtidos do modelo matemático da literatura (LIAPIS e SADIKOGLU,1997) sem o termo quadrático resolvido como descrito no Capítulo III – LITSTQ e os dados obtidos com o modelo matemático desenvolvido neste trabalho – NOVO MOD, para quantidade de água removida.	63
Figura IV.4.3: Comparação dos dados reais de uma planta piloto (LIAPIS e BRUTTINI, 1994) - PLANTA, dados obtidos do modelo matemático da literatura (LIAPIS e SADIKOGLU,1997) resolvido por LIAPIS e SADIKOGLU (1997) – LIT ORIG, os dados obtidos do modelo matemático da literatura (LIAPIS e SADIKOGLU,1997) resolvido como descrito no Capítulo III – LITPROG, os dados obtidos do modelo matemático da literatura (LIAPIS e SADIKOGLU,1997) sem o termo quadrático resolvido como descrito no Capítulo III – LITSTQ e os dados obtidos com o modelo matemático desenvolvido neste trabalho – NOVO MOD, para quantidade de água residual.	64
Figura IV.5.1: Quantidade de água removida versus o tempo durante o estágio de secagem primária do processo de “freeze drying” do café solúvel. DADOSREAIS = dados reais, NOVOMOD= modelo matemático proposto e LITPROG = dados obtidos através do modelo matemático da literatura (LIAPIS e SADIKOGLU, 1997).	66
Figura IV.5.2: Quantidade de água residual versus o tempo durante o estágio de secagem secundária do processo de “freeze drying” do café solúvel. DADOSREAIS = dados reais, NOVOMOD = modelo matemático proposto e LITPROG = dados obtidos através do modelo matemático da literatura (LIAPIS e SADIKOGLU, 1997).	67

<b>CAPÍTULO V: OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE LIOFILIZAÇÃO...</b>	<b>68</b>
Figura V.1.1: Algoritmo simplificado da otimização do processo de liofilização.	69
Figura V.1.2: Quantidade de água removida versus o tempo durante o estágio de secagem primária do processo de “freeze drying” do leite desnatado. Comparação dos dados sem otimizar (SEMOTIMIZAR) com os dados otimizados.	70
Figura V.1.3: Quantidade de água residual versus o tempo durante o estágio de secagem secundária do processo de “freeze drying” do leite desnatado. Comparação dos dados sem otimizar (SEMOTIMIZAR) com os dados otimizados.	71
Figura V.1.4: Quantidade de água removida versus o tempo durante o estágio de secagem primária do processo de “freeze drying” do café solúvel. Comparação dos dados sem otimizar (SEMOTIMIZAR) com os dados otimizados.	72
Figura V.1.5: Quantidade de água residual versus o tempo durante o estágio de secagem secundária do processo de “freeze drying” do café solúvel. Comparação dos dados sem otimizar (SEMOTIMIZAR) com os dados otimizados.	73
<b>CAPÍTULO VI: ANÁLISE DAS VARIÁVEIS.....</b>	<b>74</b>
Figura VI.1.1: Superfície de resposta para quantidade de água removida no processo de liofilização do leite desnatado expresso como função de: L e P.	76
Figura VI.1.2: Diagrama de contorno para quantidade de água removida no processo de liofilização do leite desnatado expresso como função de: L e P	76
Figura VI.1.3: Efeito em função do tempo de secagem para: espessura de matéria prima colocada sobre a bandeja do liofilizador (L), temperatura da placa (Tplaca), pressão total (P), interação entre L e P (LP), interação entre L e Tplaca (LTplaca) e interação de P e Tplaca (PTplaca).	78
Figura VI.2.1: Superfície de resposta para quantidade de água removida no processo de liofilização do café solúvel expresso como função de: L e P.	80
Figura VI.2.2: Diagrama de contorno para quantidade de água removida no processo de liofilização do café solúvel expresso como função de: L e P.	80
Figura VI.2.3: Efeito em função do tempo de secagem para: : espessura de matéria prima colocada sobre a bandeja do liofilizador (L), temperatura da placa (Tplaca), pressão total (P), interação entre L e P (LP), interação entre L e Tplaca (LTplaca) e interação de P e Tplaca (PTplaca).	81
<b>CAPÍTULO VII: CONCLUSÕES FINAIS E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>83</b>

<b>APÊNDICE A: MODELO MATEMÁTICO- SAGARA E ICHIBA (1994).....</b>	<b>88</b>
Figura A.1.1: Modelo para análise de propriedades de transporte na liofilização. Adaptado de SAGARA e ICHIBA (1994).	89
Figura A.1.2: Uma forma de representar o agrupamento da água dentro do fluido durante o processo de sublimação. Adaptado de SAGARA e ICHIBA (1994).	91
Figura A.2.1: Algoritmo simplificado da resolução matemática do modelo da literatura.	93
Figura A.2.2.: Efeitos principais das variáveis analisadas no planejamento fatorial fracionário $2^{7-2}$ . LAMBDA é $\lambda$ , TETAS é $\theta_s$ e TETAF é $\theta_f$ .	96
Figura A.2.3.: Efeitos principais das variáveis analisadas no planejamento fatorial completo $2^4$ . LAMBDA = $\lambda$ , TETAS = $\theta_s$ e TETAF = $\theta_f$ .	100
Figura A.2.4.: Efeitos de interação das variáveis analisadas no planejamento fatorial completo $2^4$ . LAMBDA ou LAMBD = $\lambda$ , TETAS = $\theta_s$ e TETAF = $\theta_f$ .	100
<b>APÊNDICE B: TABELAS.....</b>	<b>102</b>

## ÍNDICE DE TABELAS

---

<b>CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS .....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO II: LIOFILIZAÇÃO .....</b>	<b>4</b>
Tabela II.4.1: Valores dos parâmetros e expressões para o leite desnatado. Adaptado de LIAPIS e SADIKOGLU, 1997	26
<b>CAPÍTULO III: RESOLUÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO DA LITERATURA.....</b>	<b>29</b>
<b>CAPÍTULO IV: MODELO MATEMÁTICO.....</b>	<b>39</b>
Tabela IV.3.1: Níveis das variáveis: $C_1$ a constante dependente somente da estrutura média dos poros dada pelo fluxo de permeabilidade relativa $D'Arcy$ (m), $C_2$ a constante dependente somente da estrutura média dos poros dada pela proporção relativa da difusividade na fase “bulk” dentro dos poros e da difusividade “bulk” do gás livre (adimensional), $\rho_{Ie}$ a densidade efetiva na região de secagem ( $kg/m^3$ ), $(\rho_I)$ a densidade na região de secagem ( $kg/m^3$ ), $\rho_{II}$ a densidade na região congelada ( $kg/m^3$ ), $L$ a posição na interface entre a camada de secagem e o material congelado II (m), $T_{placa}$ a temperatura da placa (K) e $(P)$ a pressão total ( $N/m^2$ ) utilizadas no “screening design”.	45
Tabela IV.3.2: Matriz do „screening design“- método de Plackett e Burman.	45
Tabela IV.3.3: Níveis das variáveis: $C_2$ a constante dependente somente da estrutura média dos poros dada pela proporção relativa da difusividade na fase “bulk” dentro dos poros e da difusividade “bulk” do gás livre (adimensional), $\rho_{Ie}$ a densidade efetiva na região de secagem ( $kg/m^3$ ), $L$ a posição na interface entre a camada de secagem e o material congelado II (m) e $(P)$ a pressão total ( $N/m^2$ ) utilizadas no planejamento fatorial completo.	49
Tabela IV.3.4: Matriz do planejamento fatorial completo com pontos axiais.	50
Tabela IV.3.5: Resultados do teste-F.	61
Tabela IV.4.1: Desvio padrão referente a quantidade de água removida.	65
Tabela IV.4.2: Desvio padrão referente a quantidade de água residual.	65
<b>CAPÍTULO V: OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE LIOFILIZAÇÃO.....</b>	<b>68</b>
Tabela V.1.1: Limites de variação dos valores de $L$ , $P$ e $T_{placa}$ e valores otimizados.	71

<b>CAPÍTULO VI: ANÁLISE DAS VARIÁVEIS.....</b>	<b>74</b>
Tabela VI.1.1: Níveis das variáveis para o processo de liofilização do leite desnatado: espessura de matéria prima colocada sobre a bandeja do liofilizador (L) (m), temperatura da placa (T <sub>placa</sub> ) e pressão total (P) (N/m <sup>2</sup> ) utilizadas no planejamento fatorial completo.	74
Tabela VI.1.2: Matriz do planejamento fatorial completo.	75
Tabela VI.1.3: Efeito estimado para a quantidade de água removida obtida através de um planejamento fatorial completo.	75
Tabela VI.2.1: Matriz do planejamento fatorial completo.	79
Tabela VI.2.2: Efeito estimado para a quantidade de água removida obtida através de um planejamento fatorial completo.	79
<b>APÊNDICE A: MODELO MATEMÁTICO- SAGARA E ICHIBA (1994).....</b>	<b>88</b>
Tabela A.2.1: Variáveis submetidas à análise de sensibilidade.	94
Tabela A.2.2: Efeitos principais das variáveis analisadas no planejamento fatorial fracionário 2 <sup>7-2</sup> .	95
Tabela A.2.3: Variáveis submetidas à análise de sensibilidade.	98
Tabela A.2.4: Efeitos principais das variáveis analisadas no planejamento fatorial completo 2 <sup>4</sup> .	98
Tabela A.2.5: Efeitos de interação das variáveis analisadas no planejamento fatorial completo 2 <sup>4</sup> .	99
<b>APÊNDICE B: TABELAS.....</b>	<b>102</b>
Tabela B.1.1: Resultados do “screening design”- método de Plackett e Burman para cada tempo de 1 a 9 horas.	102
Tabela B.1.2: Resultados do “screening design”- método de Plackett e Burman para cada tempo de 10 a 12 horas.	103
Tabela B.1.3: Resultados do “screening design”- método de Plackett e Burman para cada tempo de 13 a 21 horas.	103
Tabela B.1.4: Efeitos para quantidade de água removida em cada tempo.	104
Tabela B.1.5: Efeitos para quantidade de água residual em cada tempo.	104
Tabela B.2.1: Resultados para o planejamento fatorial completo com pontos axiais para cada tempo de 1 a 9 horas.	105
Tabela B.2.2: Resultados para o planejamento fatorial completo com pontos axiais para cada tempo de 10 a 12 horas.	106
Tabela B.2.3: Resultados para o planejamento fatorial completo com pontos axiais para cada tempo de 13 a 21 horas.	107

## LISTA DE VARIÁVEIS

$A_{i,j}$	Elemento de discretização da matriz A do operador diferencial $\partial T_1 / \partial \xi$
$a_i$	Coefficientes na posição i
$B_{i,j}$	Elemento de discretização da matriz B do operador diferencial $\partial^2 T_1 / \partial \xi^2$
$C_{sw}$	Concentração limite de água (kg de água/kg de sólido)
$C_p$	Capacidade calorífica
$c_p$	Calor específico do vapor d'água (Apêndice A), KJ/(kgK)
$C_{01}$	Constante dependente somente da estrutura média dos poros dada pelo fluxo de permeabilidade relativa D'Arcy
$C_1$	Constante dependente somente da estrutura média dos poros dada pelo fluxo da permeabilidade relativa de Knudsen
$C_2$	Constante somente da estrutura média dos poros dada pela proporção relativa da difusividade na fase "bulk" dentro dos poros e da difusividade "bulk" do gás livre (adimensional)
$D_{w,in}$	Difusividade do gás livre numa mistura binária vapor d'água e gás inerte
$D_{w,in}^0$	$D_{w,in}^0 = D_{w,in} P$
(-dX/dt)	Taxa de secagem
$f(T_x)$	Função pressão-temperatura relativa ao vapor d'água
$k_1, k_3$	Constantes de difusividade "bulk" $= C_2 D_{w,in}^0 K_{in} / (C_2 D_{w,in}^0 + K_{mx} P)$
$k_2, k_4$	Constantes de difusividade "self" $= K_w K_{in} / (C_2 D_{w,in}^0 + K_{mx} P) + (C_{01} \mu_{mx})$
$k$	Condutividade térmica
$k_d$	Constante do mecanismo da taxa de dessorção
$k_f$	Valor da condutividade térmica do filme
$K$	Permeabilidade entre a superfície do fluido (capítulo IV), $m^3/s$
$K_w$	Difusividade de Knudsen do vapor d'água $= K_w = C_1 (RT_1 / M_w)^{0.5}$

$K_{in}$	Difusividade de Knudsen do gás inerte $= K_{in} = C_1 (RT_1 / M_{in})^{0.5}$
$K_{mx}$	Difusividade de Knudsen para a mistura binária do gás
L	Espessura da camada
m	Taxa de transferência de massa (Apêndice A)
$m_d$	Água residual (Apêndice A)
$m_f$	Água contida na camada congelada (Apêndice A)
$m_o$	Água inicial (Apêndice A)
$m_w$	Vapor d'água na camada de secagem (Apêndice A)
M	Peso molecular
N	Número de pontos de colocação interna
$N_t$	Fluxo de massa total ( $\text{kg/m}^2 \text{ s}$ )
$N_w$	Fluxo de massa do vapor d'água ( $\text{kg/m}^2 \text{ s}$ )
$N_{in}$	Fluxo de massa do gás inerte ( $\text{kg/m}^2 \text{ s}$ )
P	Pressão total na camada de secagem
$P_0$	Pressão na superfície da camada seca na câmara de secagem
$P_x$	Pressão total na interface, $x = X$
$p_f$	Pressão parcial do vapor d'água no fluido (Apêndice A), Pa
$p_s$	Pressão parcial do vapor d'água na superfície do fluido (Apêndice A), Pa
$p_w$	Pressão parcial do vapor d'água
$p_{wx}$	Pressão parcial do vapor d'água na interface, $133.32 \exp(23.9936 - (6138.198/T_x))$ , $\text{N/m}^2$
$p_{in}$	Pressão parcial do gás inerte $\text{N/m}^2$
$p_{inx}$	Pressão parcial do gás inerte na interface $\text{N/m}^2$
q	Fluxo de energia
q	taxa de transferência de calor (Apêndice A)
R	Constante universal dos gases
$T^0$	Temperatura exemplo no tempo $t=0$
T	Temperatura
T	Temperatura do fluido (Apêndice A)
$T_I$	Temperatura na superfície
t	Tempo
u	Vetor de parâmetros n

$U^P$	Conjunto de parâmetros contínuos
$V$	Velocidade na interface
$X$	Posição na interface congelada
$X$	Fração de água remanescente no fluido (Apêndice A)
$x$	Coordenada espacial
$x(t) = X(t)$	Espessura da camada de secagem em função do tempo (Apêndice A)
$y_w$	Fração molar do vapor d'água
$y_{in}$	Fração molar do gás inerte
Letras gregas	
$\alpha$	Difusividade térmica
$\varepsilon$	Fração de vazio
$\Delta H$	Entalpia de sublimação (Apêndice A), KJ/kg
$\Delta H_s$	Calor de vaporização da água congelada (J/kg)
$\Delta H_v$	Calor de vaporização da água dessorvida (J/kg)
$\lambda$	Multiplicador de Lagrange
$\lambda$	Condutividade térmica (Apêndice A), KW/(mK)
$\mu$	Viscosidade (kg/(m.s))
$\theta_f$	Temperatura no fluido (Apêndice A), K
$\theta_s$	Temperatura na superfície do fluido (Apêndice A), K
$\rho$	Densidade
$\rho_w$	Densidade do gelo ou líquido congelado (Apêndice A), kg/m <sup>3</sup>
$\sigma$	Constante de Stefan-Boltzmann
$\xi$	Distância adimensional ( $x/X(t)$ )
Superescritos	
0	Valor inicial, t=0
*	Valor no equilíbrio
Subscritos	
e	Valor efetivo
f	Filme
in	Inerte
LP	Inferior da placa
m	Derretimento

mx	Mistura
w	Vapor d'água
X	Valor interfacial
UP	Superior da placa
o	Valor na superfície
I	Região de secagem
II	Região congelada

## **CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS**

### **I.1. INTRODUÇÃO**

Um dos objetivos da Engenharia Química é o uso apropriado de métodos, conceitos e paradigmas para análise, projeto, controle e otimização de processos, para atingir rendimento e qualidade (propriedades desejadas) do produto (BARRESI e ELIA, 1998).

O processo de liofilização tem um elevado custo, o que torna inviável a realização de experimentos em laboratório ou em escala piloto para estudar os fenômenos que podem ser avaliados por outras metodologias, por exemplo, simulação numérica. Isto é ainda melhor justificado quando se dispõe de dados operacionais de uma planta industrial.

A liofilização tem características peculiares quando comparada com outras operações unitárias. Ela é extremamente utilizada no que se refere a fármacos (vacinas, antibióticos), materiais biológicos e alimentos (carnes, café, sopa, leite), cujas propriedades organolépticas são importantes e devem ser mantidas. Portanto, justifica-se o uso desta operação unitária na produção de café, pois, desta forma, consegue-se preservar o seu sabor e aroma. Outra característica importante a ser considerada é sua reidratação ser quase perfeita.

As indústrias que trabalham com o processo de liofilização necessitam de estudos para redução do tempo de processamento. Dados industriais de café solúvel e dados de uma planta piloto de leite desnatado serão utilizados com o objetivo de validar o modelo matemático que será desenvolvido, baseado num modelo já existente - LIAPIS e SADIKOGLU (1997). A simulação tem como objetivo avaliar as possíveis estratégias operacionais e otimizar o processo de produção de leite desnatado e de café solúvel. Será também realizado um estudo referente à influência das variáveis no processo e de suas interações, as quais são complexas e praticamente desconhecidas.

A existência de pouca pesquisa nesta área é um desafio para a realização deste trabalho, além do que os modelos matemáticos desenvolvidos até então tratam de modelos, principalmente, para área farmacêutica.

### **I.2. OBJETIVOS**

A seguir encontram-se os objetivos inicialmente propostos.

- Desenvolvimento de um modelo matemático a partir de um modelo já proposto na literatura, buscando resolver numericamente o modelo matemático existente, e através da observância deste com o comportamento real do processo, executar modificações, propondo um novo modelo matemático;

- Simulação do novo modelo matemático visando à realização de análises e a validação do mesmo utilizando dados do processo de liofilização de leite desnatado de uma planta piloto (em batelada) e para o café solúvel de uma planta industrial (contínua);
- Otimização do processo: tempo de processamento e teor de umidade. Definição de estratégias operacionais e desenvolvimento de algoritmos de otimização;
- Análise da influência das variáveis no processo e das interações entre as mesmas através da realização de uma análise de sensibilidade paramétrica.

### **I.3. ESTRUTURA DA TESE**

O Capítulo II descreve a revisão de literatura que inclui a apresentação do modelo matemático existente na literatura.

A resolução do modelo matemático descrito no Capítulo II é apresentada no Capítulo III. Foi desenvolvido um programa na linguagem FORTRAN para resolução deste modelo.

Capítulo IV trata da alteração do modelo matemático da literatura. Simulações foram realizadas para comparar o modelo da literatura e o modelo alterado com os dados de uma planta piloto de liofilização de leite desnatado. Este capítulo apresenta também uma análise de sensibilidade paramétrica para o estudo das variáveis que influenciam o processo, bem como as interações entre as mesmas. „Screening design“ e planejamento fatorial foram as técnicas utilizadas. O intuito foi estudar todas as variáveis, mesmo as que não são operacionais porque o objetivo deste planejamento foi um estudo focado para desenvolvimento do modelo matemático. Um novo modelo matemático foi proposto e validado para o processo de liofilização de café solúvel. Desenvolveu-se um programa, em FORTRAN, para resolução do novo modelo.

A otimização do processo de liofilização é descrito no Capítulo V. Ela foi realizada para o processo de liofilização de leite desnatado e de café solúvel.

Capítulo VI é composto de um novo planejamento fatorial que possui objetivo diferente do realizado no Capítulo IV. Neste caso o objetivo foi o estudo das variáveis operacionais do processo e suas interações.

A conclusão e as sugestões de trabalhos futuros são descritas no Capítulo VII.

Apêndice A apresenta um modelo matemático exclusivo para café. Foi desenvolvido um programa, em FORTRAN, para estudo e simulação deste processo . O intuito foi adquirir maior conhecimento do processo para aplicação em café.

Tabelas adicionais ao Capítulo IV são apresentadas no Apêndice B.

## CAPÍTULO II: LIOFILIZAÇÃO

### II.1. INTRODUÇÃO

Liofilização é um processo de separação por sublimação. A água ou a substância aquosa é removida como vapor da substância congelada, ou seja, passa da fase sólida direto para fase vapor. Para isto faz-se necessário que a zona da temperatura de sublimação seja abaixo do ponto triplo, Figura II.1.1 ( num gráfico de pressão *versus* temperatura o ponto onde há a coexistência das três fases – sólida, líquida e vapor). O ponto triplo da água acontece a 639,95 Pa e 273,15 K. A água ou solução aquosa existente no produto que pretende-se sublimar deve estar na fase sólida; a maioria dos liofilizadores trabalham com dez graus Celsius negativos ou a uma pressão absoluta de aproximadamente 266,65 Pa. Este método de desidratação tem como objetivo preservar a qualidade do produto. Um fator proeminente é a estrutura rígida proporcionada pelo congelamento da superfície do material onde ocorre a sublimação. Esta rigidez é importante para prevenir colapsos da matriz sólida após a secagem. O resultado é um poro que permite fácil reidratação quando adiciona-se água, como pode ser observado na Figura II.1.2. Outro benefício da liofilização é o processo a baixa temperatura e uma rápida transição de material hidratado para desidratado. Esta rápida transição minimiza várias reações de degradação que ocorrem durante a secagem como a reação de Maillard, desnaturação de proteínas e reações enzimáticas (LIAPIS et al, 1985). As baixas temperaturas envolvidas ajudam a minimizar estas reações e reduzir taxas de transporte em que perde-se o sabor e o aroma da espécie por volatilidade. Outra vantagem do processo de liofilização é o aumento da estabilidade do produto durante a estocagem, além de poder ser armazenado e transportado à temperatura ambiente .

As bactérias não são exterminadas por este tipo de secagem, mas sua proliferação não é possível no material seco. Após a secagem, as atividades das enzimas são inativadas porque não há água no meio e as reações químicas

oxidativas ou não-oxidativas ocorrem em pequena quantidade, trazendo um resultado satisfatório.

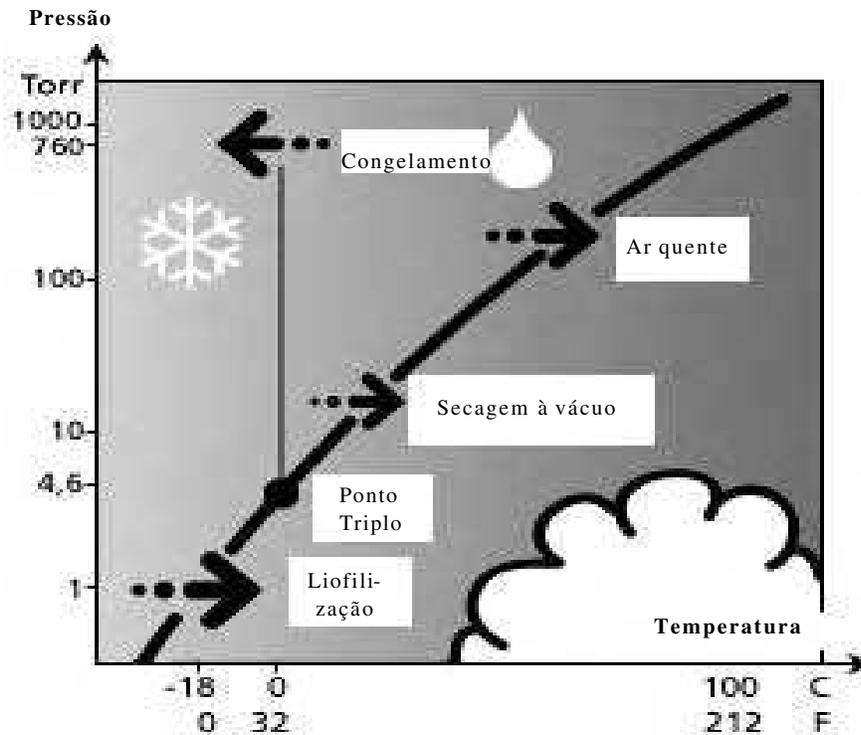


Figura II.1.1: Diagrama de fases da água.

Na Figura II.1.2 são apresentadas as diferentes reidratações de acordo com o tipo de secagem e o modo de preparo da matéria prima para a sublimação da água ou substância aquosa.

A melhor forma de embalar o produto liofilizado é sem umidade atmosférica. Em casos extremos embala-se o produto secado com a proteção de gases como nitrogênio e o dióxido de carbono.

Se corretamente processado e mantido sob condições adequadas, o produto pode ser guardado por um estágio quase ilimitado de tempo enquanto mantém suas propriedades físico-químicas, biológicas e organolépticas, e ainda mantém-se disponível a qualquer momento para imediata reconstituição.

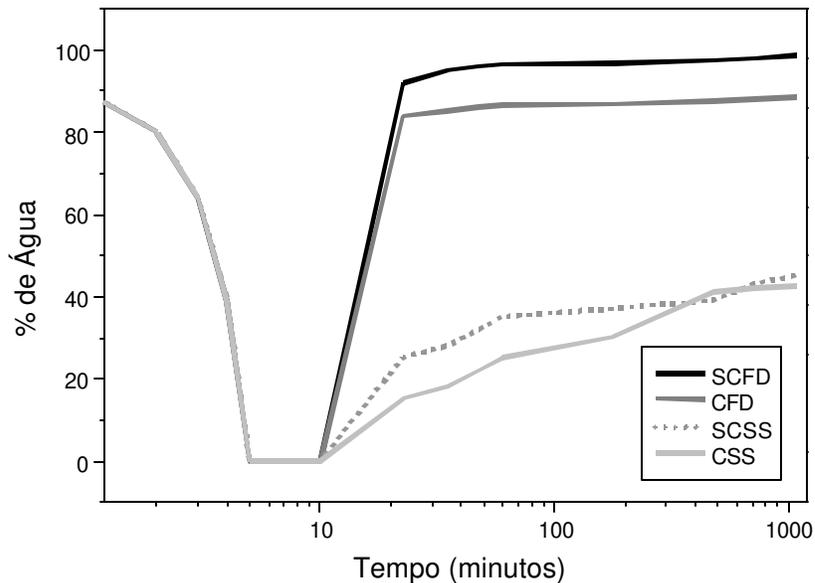


Figura II.1.2: Diferentes reidratações de acordo com o tipo de material e o tipo de secagem. Adaptado de NEUMANN (1962). SCFD é matéria-prima não cozida secada em “freeze dryer”, CFD é matéria-prima cozida secada em “freeze dryer”, SCSS matéria-prima não cozida secada em secador por evaporação, CSS matéria-prima cozida secada em secador por evaporação. Nesta Figura, de 0 a 5 minutos tem-se o estágio de secagem, de 5 a 10 minutos tem-se o estágio em que o material seco está a uma umidade constante e de 10 minutos em diante tem-se a reidratação.

O alto custo deste processo pode ser compensado pela não necessidade de manuseamento e estocagem do produto em local refrigerado e também quando o produto tem um alto valor agregado.

A liofilização é um importante processo industrial para secagem de alimentos, partes de materiais cirúrgicos, farmacêuticos e outros, os quais têm estrutura interna ou composição química sujeitas à degradação térmica.

### **II.1.1. MECANISMO**

Dentre os componentes essenciais do liofilizador encontram-se a câmara de vácuo, um condensador e a bomba de vácuo. Conforme JAYARAMAN e GUPTA (1995), existem três tipos de operação que ocorrem no “freeze dryer”:

- transferência de calor e massa através do mesmo caminho, em direções opostas;
- transferência de calor que ocorre através da camada congelada e a transferência de massa que ocorre através da camada de secagem;
- a geração do calor ocorre dentro do gelo (por microondas) e a transferência de massa através da camada de secagem.

A cinética do processo de liofilização é determinada pelo transporte interno de calor do material secado e umidade sublimada na forma de vapor e também pelo transporte de vapor na superfície do material.

Se a água for colocada numa câmara de vácuo, conectada a uma bomba de grande capacidade e a concentração de moléculas acima da superfície do líquido for reduzida por bombeamento, a chance das moléculas que deixaram a superfície do líquido retornarem é muito pequena. Isto pode ser percebido a partir do fato de que se uma molécula não retorna, seu calor latente de vaporização se perde e a temperatura do líquido cai.

Têm-se, então, que as exigências básicas para o processo de liofilização são uma câmara de vácuo, uma bomba para remover o ar e o vapor d' água, e um sistema para repor o calor latente perdido.

### **II.2. CONTRIBUIÇÃO DE MODELOS TEÓRICOS AVANÇADOS**

Os experimentos com liofilização consomem muito tempo e são caros. Devido a isto houve uma grande redução de experimentos e um aumento considerável no desenvolvimento e uso de modelos matemáticos que podem prever satisfatoriamente a dinâmica do comportamento dos vários estágios do

processo de liofilização em diferentes programas operacionais. Os modelos podem ser usados para determinados valores de perfil dinâmico das variáveis que não podem ser diretamente medidas ou podem ser medidas indiretamente por técnicas experimentais, e cuja determinação é importante para manter as altas taxas de secagem e estabilidade do produto com respeito à matriz física e à estrutura química.

Os modelos teóricos podem ser usados para projetos complexos, otimização, controle e “scale-up” de processos de liofilização.

O processo de liofilização pode ser dividido em três estágios: congelamento, secagem primária e secagem secundária, os quais são apresentados a seguir.

### **II.2.1. ESTÁGIO – CONGELAMENTO**

O congelamento é a primeira etapa do processo de liofilização. O desempenho global da liofilização depende significativamente deste estágio por causa:

- da forma dos poros;
- da distribuição do tamanho dos poros;
- da conexão entre as redes de poros da camada seca formada pela sublimação da água ou da substância aquosa congelada durante a secagem primária;
- da dependência do processo de liofilização com os cristais de gelo formados durante o estágio de congelamento, tendo influência, também, na consistência do produto final, cor e retenção de aroma.

Os parâmetros que caracterizam a taxa de transferência de calor e de massa do produto da secagem nos estágios primário e secundário, que foram citados anteriormente, têm influência significativa da estrutura do poro do produto secado. Quando as estruturas dos cristais são pequenas e descontínuas a taxa de transferência de massa do vapor d' água para a camada seca é limitada. Por outro lado, se o tamanho dos dendrites dos cristais de gelo forem apropriados e a dispersão homogênea da solução congelada pode ser realizada, a taxa de

transferência de massa do vapor d'água para a camada seca pode ser alta e o produto pode ser secado mais rapidamente. O método e a taxa de liofilização, bem como a forma da solução contida e a natureza do produto, são críticos no curso da liofilização porque eles afetam a taxa de secagem e a qualidade do produto.

Segundo ADAMIEC et al. (1995), um congelamento lento ( $10-100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) é prejudicial para as células porque propicia a formação de grandes cristais de gelo que após a sublimação da água ou da substância aquosa podem causar prejuízos mecânicos à estrutura das células como a membrana plasmática. O congelamento “ultraswift” ( $1000^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) é resultado de uma queda brusca de pressão ou temperatura. Em consequência desta espécie de choque pequenos cristais de gelo são formados e distribuídos uniformemente sem afetar a estrutura das células. Este tipo de congelamento não só facilita o processo tecnológico como intensifica a desidratação. O congelamento “ultraswift” ou auto congelamento é indicado nos casos em que os materiais têm baixa umidade. Para materiais com alta umidade faz-se, primeiramente, um congelamento inicial.

A solução do produto de interesse poderia ser congelada de modo que os cristais de gelo fossem contínuos, altamente conectados e suas formas e tamanhos fossem como uma matriz de poros que seriam geradas pela sublimação durante o estágio de secagem primária; maximizando as taxas de transferência de calor e massa das estruturas dos poros do produto de secagem durante os estágios primário e secundário. Para desenvolver estratégias operacionais que levam o processo para um alto nível de desempenho é necessário determinar qual a distribuição apropriada. Isto pode ser obtido através de procedimentos já existentes descritos em modelos teóricos para secagem dinâmica. A solução do modelo complexo resultante poderia fornecer uma estrutura porosa que maximizasse a taxa de transferência de calor e massa durante a secagem. A estrutura do produto congelado formado de cristais de gelo é sublimada e uma estrutura porosa é obtida, sendo esta similar à matriz proposta pelo modelo. O modelo teórico pode ser desenvolvido, e pode satisfatoriamente descrever a dinâmica do comportamento do estágio de congelamento.

## II.2.2. ESTÁGIO – SECAGEM PRIMÁRIA

Neste estágio, a água congelada é removida por sublimação, e conforme o gelo sublima, formam-se poros no interior do produto que está sendo secado. Durante este estágio alguma umidade na camada de secagem pode desorver. O processo de desorção na camada de secagem pode afetar a quantidade de calor que chega na interface da sublimação, e, isto pode afetar a velocidade da sublimação na interface. O vapor d'água produzido pela sublimação da água congelada e pela desorção da umidade na camada de secagem durante o estágio primário (maior quantidade de remoção de água durante este estágio é através da sublimação da água congelada), é transportado por difusão e fluxo convectivo através dos poros da estrutura de poros da camada de secagem. Este vapor d' água é dirigido para a câmara de secagem do liofilizador.

O objetivo na secagem primária é achar condições de operação para a liofilização minimizando a duração deste estágio pela maximização da velocidade de remoção de vapor d' água na interface. Isto deve ser realizado sem que aconteça o derretimento da camada congelada. A geometria da superfície, a temperatura de todos os pontos na superfície e a velocidade local na interface, bem como a concentração na camada de secagem, não podem ser medidas durante o estágio primário; não sendo possível, então, medir com precisão a distribuição de temperatura no espaço multidimensional na camada seca do produto. Mas, modelos teóricos dinâmicos podem proporcionar as mais completas informações quantitativas sobre o comportamento dinâmico dos parâmetros e as variáveis que determinam a estabilidade estrutural e química da camada seca e congelada no produto, bem como a taxa de duração do estágio primário. Pode-se usar modelos teóricos dinâmicos para fazer simulações determinando as condições dinâmicas de operação, que levam ao produto de interesse, minimizando o tempo operacional do estágio primário, sem perdas em termos de estabilidade estrutural e química do produto.

Estes modelos teóricos vêm apresentando resultados gerais confiáveis independentemente das características do produto a ser secado. Estes resultados

gerais, adicionalmente podem ser usados para avaliar o desempenho do sensor ou aparelho de medição e identificar anomalias que ocorrem no produto ou no sistema do liofilizador.

Os parâmetros de transferência que caracterizam os modelos teóricos de mecanismos podem ser determinados por correlações reportadas na literatura e por predições através de modelos teóricos com dados experimentais.

### **II.2.3. ESTÁGIO – SECAGEM SECUNDÁRIA**

O estágio de secagem secundária se refere à remoção da umidade sublimada do produto requerido. A taxa de remoção de vapor sublimado é uma parte importante do processo de liofilização. A água não congelada pode ser adsorvida na superfície cristalina do produto. Uma pequena quantidade de água adsorvida é removida por dessorção na camada de secagem do produto durante o estágio primário. O estágio secundário de secagem na liofilização começa, teoricamente, quando todo o gelo foi removido por sublimação.

De acordo com ADAMIEC et al. (1995) a adsorção do vapor d'água em adsorventes dentro da câmara de secagem, ou contato direto do adsorvente com o material secado é um dos métodos promissores desta área. Peneiras moleculares, zeólitos ou cerâmicas podem ser recomendados para adsorção do vapor d'água, porque a atividade de adsorção destes nas condições da liofilização não decai com o aumento da temperatura devido ao calor de adsorção.

As características críticas do processo em batelada são os valores de temperaturas e concentrações de umidade no espaço multidimensional ocupado pelo produto, bem como a duração do estágio secundário de secagem. O objetivo deste estágio é encontrar as condições de operação que minimizam a duração deste estágio sem perder em termos de estabilidade de estrutura e estabilidade química do produto, proporcionando uma concentração de umidade desejável na qual não se tenha problemas com armazenagem. As estabilidades estruturais e químicas são funções da temperatura e da concentração de umidade. O perfil de concentração de

umidade não pode ser medido durante o estágio secundário. É extremamente difícil medir com precisão a distribuição da temperatura no espaço multidimensional ocupado pela camada de secagem.

Os modelos teóricos dinâmicos podem fornecer informações de extrema importância como a taxa de difusão da umidade nas partículas amorfas, a difusão da umidade na superfície, a dessorção da umidade na interface sólido-vapor nos poros da camada secada, a transferência de massa do vapor d'água por convecção nos poros secados e difusão de Knudsen do vapor d'água nos poros da camada de secagem. Pela determinação quantitativa relativa à contribuição de cada mecanismo de resistência à transferência de massa e todo o fluxo de massa de água removido, pode-se determinar os mecanismos de transferência de massa que são controlados pela taxa de secagem.

### **II.3. EQUIPAMENTOS**

Para realização completa da secagem de um material por liofilização têm-se três seções principais onde ocorre consumo de energia: seção de congelamento do produto, suprimento controlado de calor ao produto para o processo de sublimação e dessorção, e a seção onde ocorre a remoção do vapor d'água, a câmara de secagem por vácuo. Destas seções, a que apresenta o maior consumo de energia é a última. A seguir apresentam-se diversos tipos de liofilizadores.

#### **II.3.1. LIOFILIZADOR TIPO BANDEJA**

O liofilizador de bandeja (Figura II.3.1) é o mais utilizado. Existem dois tipos principais que diferem de acordo com o condensador utilizado. Os condensadores podem ser colocados dentro da câmara, ou o condensador localiza-se numa câmara separada conectada por tubos. Este tipo de equipamento proporciona dificuldades em trabalhar com produtos farmacêuticos, como

ampicilina, devido à dificuldade em manter o produto estéril. Porém possui a vantagem de ser mais econômico no que diz respeito à energia.

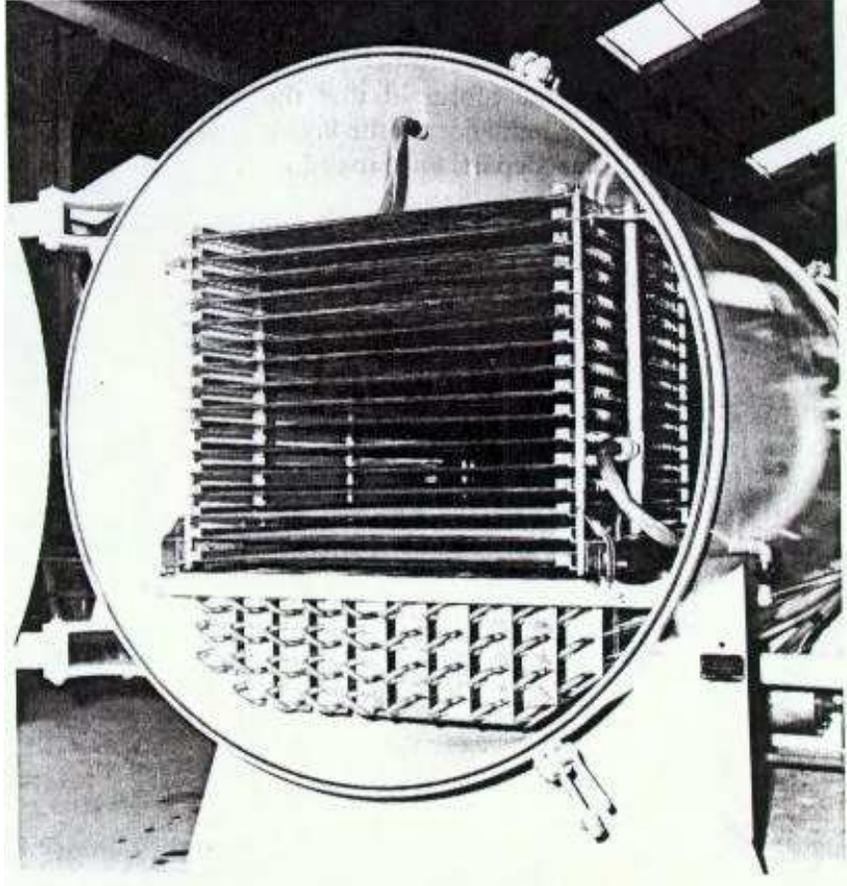


Figura II.3.1: “Freeze dryer” tipo Bandeja

### **II.3.2. MULTIBATELADA**

Numa planta em batelada a carga dos vários sistemas é muito variada através do ciclo de secagem. O fluxo de massa e as operações de manuseio do produto serão também descontínuos, devido às características do processo. Otimizar um sistema com uma única câmara é muito difícil. Propõe-se então uma planta construída com câmaras programadas para operar em ciclos de secagem sobrepostos. Cada uma das câmaras é servida pelo mesmo sistema central para o

aquecimento, condensação e vácuo. Cada câmara é controlada por um painel de controle separado, que tem por objetivo minimizar o tempo de secagem e maximizar a produção da planta. O que torna a planta flexível e proporciona a produção simultânea de diferentes produtos. Normalmente usam-se quatro ou mais câmaras.

### **II.3.3. TÚNEL**

A secagem ocorre numa grande câmara de vácuo em forma de túnel, onde o produto a ser secado entra, na forma congelada cominuída, sobre bandejas dispostas em vagões ou esteiras que atravessam a câmara (conforme Figura II.3.2).

Este tipo de liofilizador não trabalha simultaneamente com diferentes produtos. Seu sistema de refrigeração opera normalmente com amônia. O aquecimento da corrente a vácuo proporciona diversas vantagens como o alto calor latente de condensação e o controle da temperatura pela pressão (LIAPIS e BRUTTINI, 1987). Conforme o volume da produção aumenta, aumenta-se apenas o comprimento do túnel e introduz-se nova bomba de vácuo.

Este equipamento utiliza ciclos de pressão que traz em vantagens suficientes para compensar o alto custo do equipamento. O tempo de secagem diminui 30 % em comparação com equipamentos que trabalham a pressão constante (LICHTFIELD et al., 1981).

Segundo LICHTFIELD et al. (1981) o ciclo de pressão introduz ondas triangulares e elas violam a temperatura na interface, durante a seqüência de secagem. As ondas de pressão causam mudanças na resistência à transferência de calor e de massa. Neste tipo de equipamento o produto sai no máximo com 3% de água ou substância aquosa (LAND, 1991).

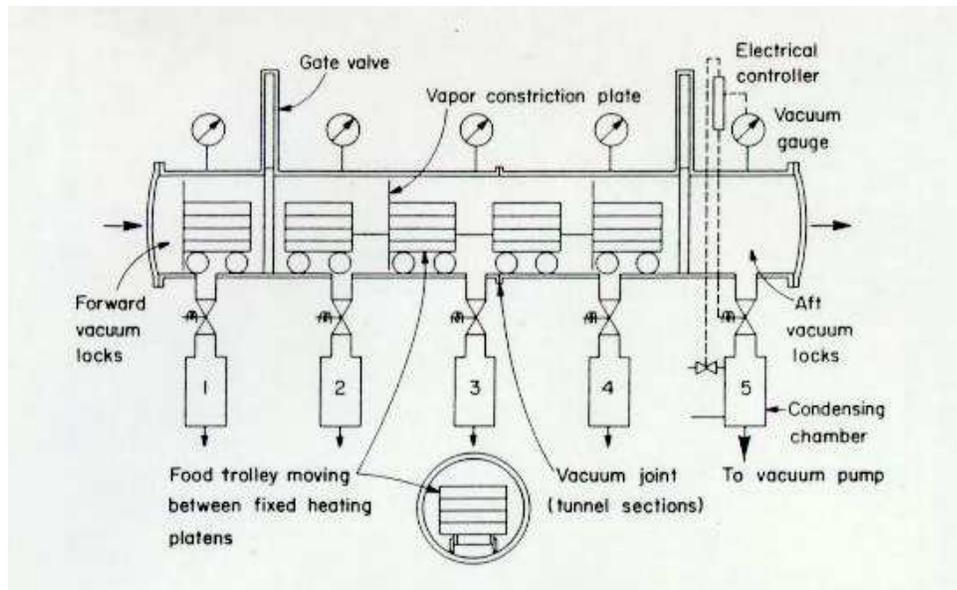


Figura II.3.2: Liofilizador Tipo Túnel. Reportado de DALGLEISH (1990).

#### II.3.4. “VACUUM-SPRAY FREEZE DRYERS”

Desenvolvido especialmente para produtos como extrato de café, infusão de chá e leite. O produto é atomizado no topo de uma torre cilíndrica (Figura II.3.3). O líquido é solidificado em pequenas partículas, onde a refrigeração é feita por uma serpentina que envolve a câmara. O produto desce ao fundo da torre onde é transportado por uma correia de aço-inox que passa pelos aquecedores completando o processo de secagem. A planta toda opera num vácuo de aproximadamente 67 Pa. As partículas congeladas obtidas pela atomização no vácuo têm um diâmetro de 150  $\mu\text{m}$  e perdem cerca de 15% da umidade na evaporação inicial. No caso do café há perda de sabor e aroma (“flavor”) neste tipo de liofilizador.

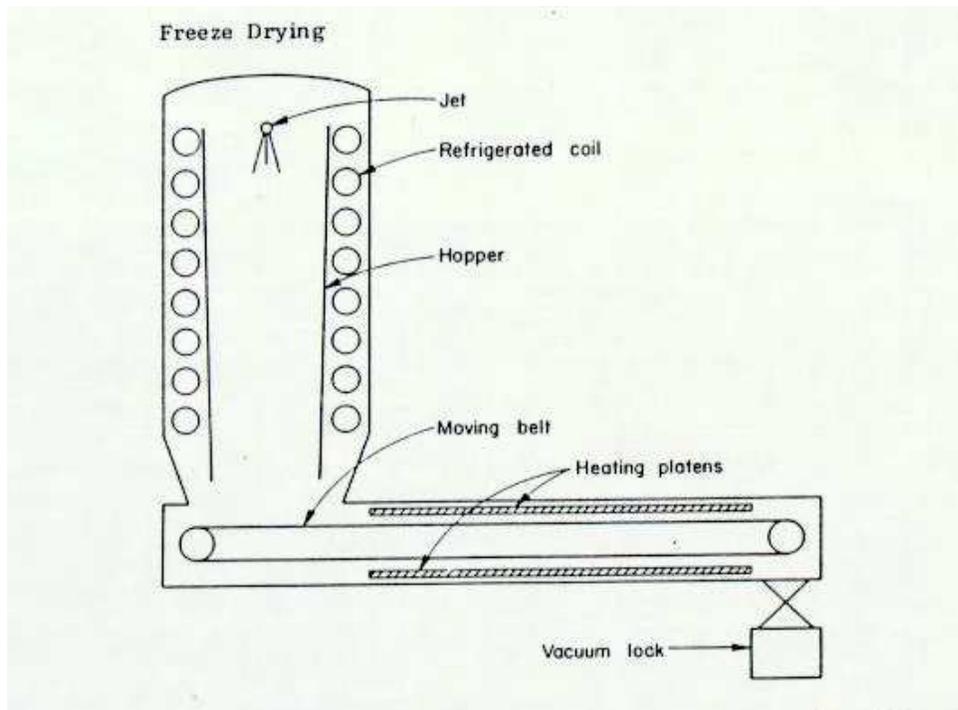


Figura II.3.3: “Vacuum Spray Freeze Dryer”.

### II.3.5. LIOFILIZADOR CONTÍNUO

As condições de operação são constantes e por isso de fácil controle, requer menor mão-de-obra e supervisão. Seu uso é muito interessante para plantas que trabalham com um único produto ou que a alimentação provem de um processo contínuo. Na Figura II.3.4 são apresentados dois tipos de liofilizadores contínuos.

Quando o produto granulado é agitado, uma transferência de calor mais efetiva pode ser obtida, e uma redução do aquecimento da superfície é possível. Neste caso, ocorre abrasão do produto pela agitação e aumenta-se a produção de vapor d’água por unidade de superfície aquecida.

Estes secadores contínuos são mais econômicos que os secadores em batelada.

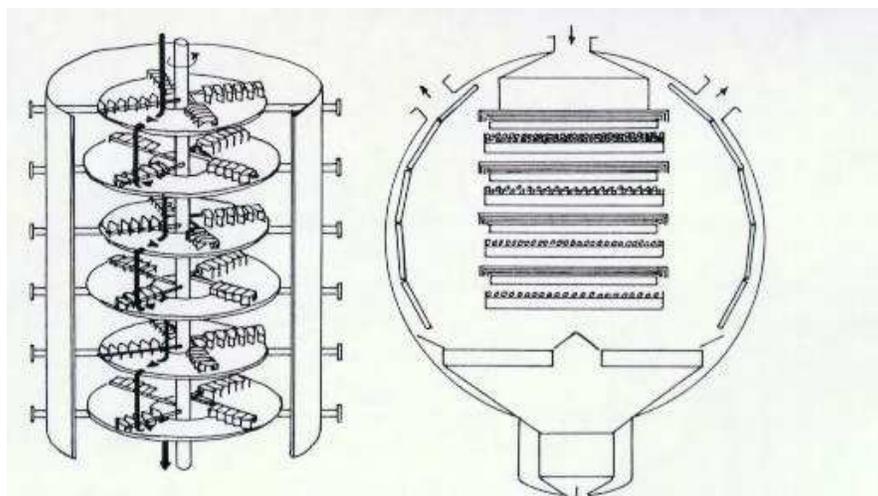


Figura II.3.4: Liofilizadores Contínuos – (Figura da esquerda) Kraus-Maffei e (Figura da direita) Cryo-Maid (tipo vibratório).

### II.3.6. LIOFILIZAÇÃO POR MICROONDAS

Esta modalidade de liofilizador produz altas taxas de liofilização.

Tem como desvantagens o alto valor com relação ao preço desta forma de energia, é de difícil controle porque a água tem uma constante dielétrica maior que a do gelo e qualquer ponto onde tenha ocorrido fusão do gelo ocorre perda de calor, além de não existir este tipo de secador disponível em escala industrial.

### II.4. MODELAGEM MATEMÁTICA - LIOFILIZADOR

Será utilizado como base para o desenvolvimento de um novo modelo matemático o modelo proposto por LIAPIS e SADIKOGLU (1997) que se encontra descrito a seguir.

LIAPIS e SADIKOGLU (1997) fazem uma série de considerações para o desenvolvimento do modelo matemático:

- Transferência unidimensional de calor e massa na interface e na superfície;
- A espessura na interface é infinitesimal;
- Na interface, a concentração de vapor d'água está em equilíbrio com o gelo;
- Na região dos poros, a matriz sólida e o gás que se encontra enclausurado, estão em equilíbrio térmico;
- A região congelada é considerada homogênea, com condutividade térmica, densidade e calor específico uniformes e contém uma quantidade significativa de gases dissolvidos;
- A resistência à transferência de calor nos lados e no fundo das bandejas pode ser negligenciada devido à sua espessura reduzida.

A Figura II.4.1 apresenta meia bandeja do liofilizador, que encontra-se em condição simétrica.

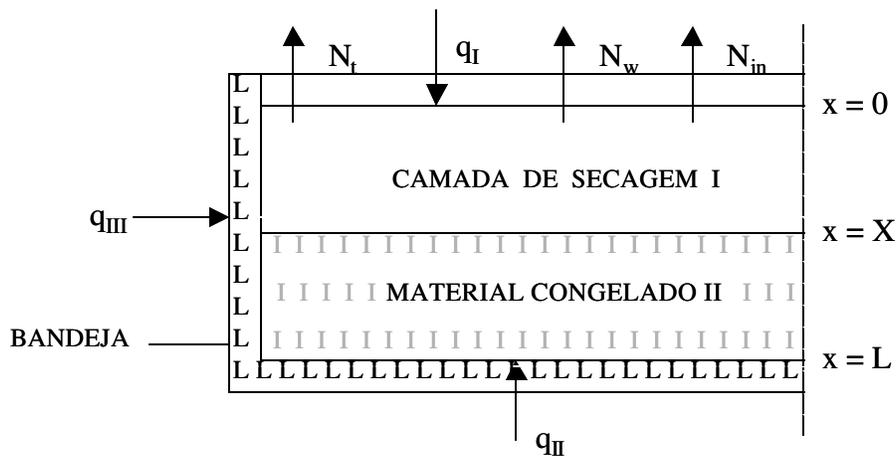


Figura II.4.1: Diagrama de um Material na Bandeja de um Liofilizador – a posição X indica a interface da sublimação (frente) entre a camada de secagem I e o material congelado II. Reportado de LIAPIS e SADIKOGLU (1997).

O calor  $q_I$ , Figura II.4.1, pode ser suprido à superfície por condução, convecção ou radiação.  $q_I$  é conduzido pelo fundo da bandeja aquecendo a placa, o material congelado e chegando à interface de sublimação. A magnitude do calor

$q_{III}$  nos lados verticais da bandeja é muito inferior quando comparado com  $q_I$  e  $q_{II}$ , e por isso pode ser negligenciado. O calor  $q_{III}$  representa a quantidade de calor transferido entre o ambiente da câmara de secagem e a lateral vertical da bandeja.

Os termos  $N_w$  e  $N_t$  na Figura II.4.1 representam o fluxo de massa do vapor d'água e o fluxo de massa total, respectivamente, na camada de secagem. O fluxo total de massa é igual ao somatório dos fluxos de massa do vapor d'água e do gás inerte,  $N_t = N_w + N_{in}$ , onde  $N_{in}$  é o fluxo de massa do gás inerte.

De acordo com as considerações feitas anteriormente chega-se às seguintes equações para os balanços de energia na camada de secagem (I) e de congelamento (II), como o balanço material na camada de secagem (I), para o estágio primário:

Balanço de energia na camada de secagem

$$\frac{\partial T_I}{\partial t} = \alpha_{le} \left( \frac{\partial^2 T_I}{\partial x^2} \right) - \frac{Cp_g}{\rho_{le} \cdot Cp_{le}} \left( \frac{\partial(N_t T_I)}{\partial x} \right) + \frac{\Delta H_v \rho_l}{\rho_{le} \cdot Cp_{le}} \left( \frac{\partial C_{sw}}{\partial t} \right), \quad 0 \leq x \leq X \quad (II.4.1)$$

Balanço de energia no congelamento

$$\frac{\partial T_{II}}{\partial t} = \alpha_{II} \frac{\partial^2 T_{II}}{\partial x^2}, \quad X \leq x \leq L \quad (II.4.2)$$

Balanço de massa para o vapor d' água

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{p_w}{T_I} \right) = - \frac{1}{M_w \epsilon} \frac{\partial N_w}{\partial x} - \frac{\rho_l}{M_w \epsilon} \frac{\partial C_{sw}}{\partial t}, \quad 0 \leq x \leq X \quad (II.4.3)$$

Balanço de massa para o inerte

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{p_{in}}{T_I} \right) = - \frac{1}{M_{in} \epsilon} \frac{\partial N_{in}}{\partial x}, \quad 0 \leq x \leq X \quad (II.4.4)$$

onde  $T_I$  é a temperatura (K) na região de secagem,  $t$  é o tempo (s),  $\alpha_{le}$  a difusividade térmica ( $m^2/s$ ) efetiva na região de secagem,  $Cp_g$  a capacidade calorífica específica do gás à pressão constante (J/kg K),  $\rho_{le}$  a densidade efetiva ( $kg/m^3$ ) na região de secagem,  $Cp_{le}$  a capacidade calorífica específica efetiva na

região de secagem (J/kg K),  $N_t$  é o fluxo de massa (kg/m<sup>2</sup> s) total,  $\Delta H_v$  é o calor de vaporização da água (J/kg),  $\rho_I$  a densidade (kg/m<sup>3</sup>) na região de secagem,  $C_{sw}$  a concentração limite de água (kg de água/kg de sólido),  $x$  é a coordenada espacial,  $T_{II}$  (K) é a temperatura na região de congelamento,  $\alpha_{II}$  a difusividade térmica (m<sup>2</sup>/s) na região de congelamento,  $R$  é a constante universal dos gases,  $p_w$  a pressão parcial do vapor d'água,  $M_w$  o peso molecular do vapor d'água,  $\varepsilon$  a fração de vazio,  $p_{in}$  a pressão parcial do gás inerte e  $M_{in}$  o peso molecular do gás inerte.

A difusividade térmica (m<sup>2</sup>/s) efetiva na região de secagem e de congelamento são, respectivamente:

$$\alpha_{Ie} = \frac{k_{Ie}}{\rho_{Ie} C p_{Ie}}$$

$$\alpha_{II} = \frac{k_{II}}{\rho_{II} C p_{II}}$$

onde  $\rho_{II}$  é a densidade (kg/m<sup>3</sup>) na região de congelamento,  $C p_{II}$  a capacidade calorífica específica na região de congelamento (J/kg K),  $k_{Ie}$  a condutividade térmica efetiva na região de secagem (kW/m.K) e  $k_{II}$  a condutividade térmica na região de congelamento (kW/m.K).

O termo  $\frac{\partial C_{sw}}{\partial t}$  nas Equações (II.4.1) e (II.4.3) leva em consideração mudanças na concentração de água adsorvida ou limite com o tempo. Diferentes mecanismos de taxa têm sido considerados para descrever a mudança na concentração limite de água com o tempo, mas de acordo com os trabalhos realizados por LIAPIS e SADIKOGLU (1997) o melhor mecanismo encontrado para descrever o comportamento dinâmico da remoção de água, satisfatoriamente, é o mecanismo da taxa de dessorção de primeira ordem:

$$\frac{\partial C_{sw}}{\partial t} = -k_d C_{sw} \quad (\text{II.4.5})$$

onde  $k_d$  é a constante da cinética de dessorção.

De acordo com o modelo “dusty gas” detalhado no artigo de GLOOR et al. (1987) desenvolveu-se as seguintes expressões para os seguintes fluxos de massa.

Fluxo de massa do vapor d’ água:

$$N_w = -\frac{M_w}{RT_I} \left( k_1 \frac{\partial p_w}{\partial x} + k_2 P_w \left( \frac{\partial p_w}{\partial x} + \frac{\partial p_{in}}{\partial x} \right) \right) \quad (\text{II.4.6})$$

Fluxo de massa do inerte:

$$N_{in} = -\frac{M_{in}}{RT_I} \left( k_3 \frac{\partial p_{in}}{\partial x} + k_4 P_{in} \left( \frac{\partial p_w}{\partial x} + \frac{\partial p_{in}}{\partial x} \right) \right) \quad (\text{II.4.7})$$

onde  $k_1$  é a constante de difusividade “bulk” =  $C_2 D_{w,in}^0 K_w / (C_2 D_{w,in}^0 + K_{mx} P)$ ,  $k_2$  e  $k_4$  são as constantes de difusividade “self” =  $K_w K_{in} / (C_2 D_{w,in}^0 + K_{mx} P) + (C_{01} \mu_{mx})$  e  $k_3$  é a constante de difusividade “bulk” =  $C_2 D_{w,in}^0 K_{in} / (C_2 D_{w,in}^0 + K_{mx} P)$ .  $C_{01}$  é uma constante dependente somente da estrutura média dos poros dada pelo fluxo de permeabilidade relativa D’Arcy,  $C_2$  (adimensional) é uma constante dependente somente da estrutura média dos poros dada pela proporção relativa da difusividade na fase “bulk” dentro dos poros e da difusividade “bulk” do gás livre,  $D_{w,in}^0 = D_{w,in} P$ ,  $D_{w,in}$  é a difusividade do gás livre numa mistura binária vapor d’ água e gás inerte,  $P$  é a pressão total na camada de secagem,  $K_{mx}$  significa a difusividade de Knudsen para a mistura binária do gás ( $K_{mx} = y_w K_{in} + y_{in} K_w$ ),  $K_{in}$  é a difusividade de Knudsen do gás inerte ( $K_{in} = C_1 (RT_I / M_{in})^{0.5}$ ),  $K_w$  é a difusividade de Knudsen do vapor d’ água ( $K_w = C_1 (RT_I / M_w)^{0.5}$ ),  $C_1$  é uma constante dependente somente da estrutura média dos poros dada pelo fluxo da permeabilidade relativa de Knudsen e  $\mu_{mx}$  é a viscosidade da mistura do gás.

A contribuição da difusividade térmica para o fluxo de massa é insignificante em comparação com a contribuição dos mecanismos de transferência de massa.

Apresentam-se a seguir as condições iniciais e limites das Equações (II.4.1) à(II.4.4):

$$T_I = T_{II} = T_x = T^0 \text{ para } t = 0, 0 \leq x \leq L \quad (\text{II.4.8})$$

$$p_w = p_w^0, p_{in} = p_{in}^0 \text{ para } t = 0, 0 \leq x \leq X \quad (\text{II.4.9})$$

$$C_{sw} = C_{sw}^0 \text{ para } t = 0, 0 \leq x \leq L \quad (\text{II.4.10})$$

$$q_I = -k_{le} \left. \frac{\partial T_I}{\partial x} \right|_{x=0} \text{ para } x = 0, t > 0 \quad (\text{II.4.11})$$

e para o caso de um secador por microondas tem-se:

$$q_I = \sigma \cdot F \left( T_{UP}^4 - (T_I(t,0))^4 \right), t > 0 \quad (\text{II.4.12})$$

onde  $\sigma$  é a constante de Stefan-Boltzmann e  $T_{UP}$  é a temperatura superior da placa.

Para a transferência de calor na superfície superior de secagem:

$$k_{II} \left. \frac{\partial T_{II}}{\partial x} \right|_{x=X} - k_{le} \left. \frac{\partial T_I}{\partial x} \right|_{x=X} + V \left( \rho_{II} C p_{II} T_{II} \Big|_{x=X} - \rho_I C p_I T_I \Big|_{x=X} \right) + N_t C p_g T_x = -\Delta H_s N_t \quad (\text{II.4.13})$$

para  $x = X, 0 < t \leq t_{x=L}$

$$T_I = T_x = T_{II} \text{ para } x = X, t > 0 \quad (\text{II.4.14})$$

$$q_{II} = -k_{II} \left. \frac{\partial T_{II}}{\partial x} \right|_{x=L} \text{ para } x = L, t > 0 \quad (\text{II.4.15})$$

Para a radiação somente:

$$q_{II} = \sigma.F(T_{LP}^4 - (T_{II}(t,0))^4), t > 0 \quad (\text{II.4.16})$$

onde  $T_{LP}$  é a temperatura inferior da placa.

Para o fino filme entre o material congelado e a placa inferior:

$$q_{II} = k_f(T_{LP} - (T_{II}(t,L))), t > 0 \quad (\text{II.4.17})$$

onde  $k_f$  é o valor da condutividade térmica do filme.

Quanto à pressão:

$$p_w = p_{w0}, p_{in} = p_{in0} = P_0 - P_{w0} \text{ para } x = 0, t > 0 \quad (\text{II.4.18})$$

$$p_w = f(T_x) \text{ para } x=X, 0 < t \leq t_{x=L} \quad (\text{II.4.19})$$

$$\left. \frac{\partial p_{in}}{\partial x} \right|_{x=X} = 0 \text{ para } x = X, 0 < t \leq t_{x=L} \quad (\text{II.4.20})$$

A variável  $p_{w0}$ , pressão parcial inicial do vapor d'água na câmara, é usualmente determinada pelo projeto do condensador e é considerada constante dentro da câmara de secagem.

O modelo matemático é especificado por um balanço de massa na interface ( $x=X$ ) no qual é definida a velocidade na interface,  $V$ , como:

$$V = \frac{dX}{dt} = - \frac{N_w|_{x=X}}{\rho_{II} - \rho_I} \quad (\text{II.4.21})$$

A condição inicial para a Equação (II.4.21):

$$X = 0 \text{ para } t = 0 \quad (\text{II.4.22})$$

As equações anteriores descrevem o comportamento dinâmico do estágio primário de secagem e este modelo envolve o movimento da camada que representa a variação da posição da sublimação na interface ( $X=X(t)$ ) com o tempo. A variação da posição da sublimação na interface ( $X=X(t)$ ) com o tempo é extremamente complicada de ser calculada. Na maioria das vezes considera-se esta variação muito pequena e estipula-se um valor constante. As resistências ao transporte externo podem ser facilmente incorporadas por expressões já desenvolvidas por um dos autores deste modelo.

Para o estágio primário existem dois limites: a temperatura na superfície  $T_I(t,0)$  não deve ser tão alta porque pode causar dano (queima) ao produto e as temperaturas na interface  $T_x$  e  $T_{II}(t,L)$  devem ser menores que a temperatura de derretimento do material.

O estágio secundário de secagem envolve a remoção da água. O balanço de energia é dado pela seguinte equação:

$$\frac{\partial T_I}{\partial t} = \alpha_{le} \left( \frac{\partial^2 T_I}{\partial x^2} \right) - \frac{Cp_g}{\rho_{le} \cdot Cp_{le}} \left( \frac{\partial(N_I T_I)}{\partial x} \right) + \frac{\Delta H_v \rho_I}{\rho_{le} \cdot Cp_{le}} \left( \frac{\partial C_{sw}}{\partial t} \right), \quad 0 \leq x \leq L \quad (\text{II.4.23})$$

As equações de balanço de massa são as mesmas do primeiro período de secagem.

Com as seguintes condições iniciais e limites:

$$T_I = \gamma(x) \text{ para } t = t_{X=L}, \quad 0 \leq x \leq L \quad (\text{II.4.24})$$

$$q_I = -k_{le} \left. \frac{\partial T_I}{\partial x} \right|_{x=0} \text{ para } x = 0, \quad t > t_{X=L} \quad (\text{II.4.25})$$

$$q_{II} = -k_{le} \left. \frac{\partial T_I}{\partial x} \right|_{x=L} \text{ para } x = L, \quad t > t_{X=L} \quad (\text{II.4.26})$$

Para a transferência de calor por radiação:

$$q_l = \sigma \cdot F \left( T_{UP}^4 - (T_l(t,0))^4 \right), t > t_{X=L} \quad (\text{II.4.27})$$

As condições iniciais e limite para as equações de balanço material para o estágio secundário de secagem são:

$$p_w = \delta(x) \text{ para } t = t_{X=L}, 0 \leq x \leq L \quad (\text{II.4.28})$$

$$p_{in} = \theta(x) \text{ para } t = t_{X=L}, 0 \leq x \leq L \quad (\text{II.4.29})$$

$$C_{sw} = v(x) \text{ para } t = t_{X=L}, 0 \leq x \leq L \quad (\text{II.4.30})$$

$$p_w = p_{w0}, p_{in} = p_{in0} = p_0 - p_{w0} \text{ para } x = 0, t = t_{X=L} \quad (\text{II.4.31})$$

$$\left. \frac{\partial p_w}{\partial x} \right|_{x=L} = 0 \text{ para } x=L, t < t_{X=L} \quad (\text{II.4.32})$$

$$\left. \frac{\partial p_{in}}{\partial x} \right|_{x=L} = 0 \text{ para } x=L, t > t_{X=L} \quad (\text{II.4.33})$$

As funções  $\gamma(x)$ ,  $\delta(x)$ ,  $\theta(x)$  e  $v(x)$  proporcionam o perfil de  $T_l$ ,  $p_w$ ,  $p_{in}$  e  $C_{sw}$  no final do estágio primário e início do estágio secundário da secagem. Estes perfis são obtidos através da solução do modelo matemático referente ao estágio primário de secagem. As equações do modelo matemático para o estágio secundário da secagem também são resolvidas por colocação ortogonal.

Os resultados teóricos são obtidos resolvendo as Equações (II.4.1) - (II.4.5) e (II.4.21) para o estágio primário e Equações (II.4.3)-( II.4.5) e (II.4.23) para o estágio secundário.

A Tabela II.4.1. apresenta os valores dos parâmetros e expressões para o leite desnatado que serão utilizados para resolução numérica do modelo matemático existente.

Tabela II.4.1: Valores dos parâmetros e expressões para o leite desnatado. Adaptado de LIAPIS e SADIKOGLU (1997).

Parâmetros	Valores e Expressões	Forma de Obtenção
$C_{01}, m^2$	$7,219 \cdot 10^{-15}$	Correlação
$C_1, m$	$3,85583 \cdot 10^{-4}$	Correlação
$C_2$	0,921	Correlação
$C_{pg}, kJ/kg.K$	1,6166	Valor fixo vapor d'água
$C_{ple}, kJ/kg.K$	2,59	Equações - literatura
$C_{pII}, kJ/kg.K$	1,93	Equações - literatura
$C_{sw}^0$ kg água/kg sólidos	0,6415	Dado inicial
$C_{sw}^*$ kg água/kg sólidos	$\exp\{2,3[1,36 - 0,036(T - T^0)]\}/100$	Equação da literatura ou dado experimental
$D_{w,in}^0$ kg.m/s <sup>3</sup>	$0,000143931 \left( T_i^3 \left( \frac{1}{M_w} + \frac{1}{M_{in}} \right) \right)^{0,5}$	Correlação
$k_f, kW/m^2.K$	$1,5358 \cdot 10^{-3} \cdot P$	Correlação
$k_{Ie}, kW/m.K$	$1,412 \cdot 10^{-6} (P_0 - P_x) + 2,165 \cdot 10^{-4}$	Correlação
$k_{II}, kW/m.K$	$(0,48819/T_{II}) + 0,4685 \cdot 10^{-3}$	Correlação
$L, m$	0,02	Dado inicial
$p_{in}^0, N/m^2$	4,00	Equação da literatura
$p_{in0}, N/m^2$	4,00	Equação da literatura
$p_w^0, N/m^2$	1,07	Equação da literatura
$p_{w0}, N/m^2$	1,07	Equação da literatura
$P_0, N/m^2$	5,07	Dado
$T^0, K$	233,15	Dado

Parâmetros	Valores e Expressões	Forma de Obtenção
$T_{UP}, K$	313,15	Dado
$T_{LP}, K$	313,15	Dado
$f(T_x), N/m^2$	$133,32240 \exp \left[ \begin{array}{l} -2445,5646/T_x + \\ 8,23121 \log_{10}(T_x) - \\ 0,01677006T_x \\ + 1,20514 \cdot 10^{-5}T_x^2 - \\ 6,757169 \end{array} \right]$	Equação da literatura
$\Delta H_s, kJ/kg$	2840,0	Dado do vapor d'água
$\Delta H_v, kJ/kg$	2687,0	Equações da literatura
$\epsilon$	0,785	Dado experimental
$\mu_{mx}, kg/m.s$	$18,4858 [T_l^{1,5} / (T_l + 650)]$	Equação da literatura
$\rho_{Ie}, kg/m^3$	215,0	Dado experimental ou da literatura
$\rho_I, kg/m^3$	212,21	Dado experimental ou da literatura
$\rho_{II}, kg/m^3$	1030,0	Dado experimental ou da literatura
$\sigma, kW/m^2.K^4$	$5,676 \cdot 10^{-11}$	Valor fixo

### Observação:

$$P_x = p_{wx} + p_{inx}$$

$$p_{wx} = \gamma(T_x) = f(T_x)$$

A pressão parcial do gás inerte na posição  $x = X$  pode ser aproximada a pressão do gás inerte na superfície  $x = 0$  na camada de secagem, desde que:

$$\frac{\partial p_{in}}{\partial x} \cong 0, \text{ então:}$$

$$P_x = \gamma(T_x) + p_{in}|_{x=0}$$

A proposta deste trabalho é propor melhoramentos para o modelo matemático proposto por LIAPIS e SADIKOGLU (1997), com o intuito de desenvolver um modelo dinâmico genérico para descrever o comportamento de processos de liofilização. A avaliação do novo modelo será realizada para uma planta piloto de liofilização de leite desnatado e para uma planta industrial de produção de café solúvel, em operação. O modelo matemático a ser desenvolvido levará em conta somente os estágios de secagem.

O modelo da literatura é complexo e a resolução do mesmo será apresentada no próximo capítulo.

## CAPÍTULO III: RESOLUÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO DA LITERATURA

A seguir será apresentada a introdução deste capítulo.

### III.1. INTRODUÇÃO

No próximo item será mostrada a resolução do modelo matemático proposto por LIAPIS e SADIKOGLU (1997). No Apêndice A está a resolução de outro modelo matemático (SAGARA e ICHIBA, 1994) específico para o processo de produção do café solúvel, estudado para obter maior conhecimento do mesmo.

### III.2. RESOLUÇÃO DO MODELO

LIAPIS e SADIKOGLU (1997) estimaram a constante de tempo associada com os multiplicadores de Lagrange de forma que a magnitude dos multiplicadores de Lagrange da região de secagem é igual aos multiplicadores de Lagrange da região de congelamento. Desta forma:

$$\left( \frac{\partial \lambda_{II}}{\partial t} \right) = 0 \quad (\text{III.2.1})$$

Assim as variáveis dependentes são dadas por:

$$T_{II} = T_I \Big|_{x=X} = T_x, X \leq x \leq L, \text{ para todo } t \quad (\text{III.2.2})$$

$$\lambda_{II} = \left( \frac{\rho_{II} c_{pII}}{\rho_I c_{pI}} \right) \lambda_I \Big|_{x=X}, X \leq x \leq L, \text{ para todo } t \quad (\text{III.2.3})$$

A posição da interface ( $X$ ) não é fixa e a resolução das equações considerando esta interface móvel é complexa. Como a variação da posição da interface é pequena considerou-se este valor como constante. As equações foram adimensionalizadas com intuito de facilitar os cálculos.

Desta forma:

$$\xi = \frac{x}{X}, 0 \leq x \leq X \quad (\text{III.2.4})$$

$$\theta = \frac{x - X}{L - X}, X \leq x \leq L \quad (\text{III.2.5})$$

Através da Equação (III.2.4) chega-se a :

$$\left( \frac{\partial T_I}{\partial x} \right)_i = \frac{1}{X} \left( \frac{\partial T_I}{\partial \xi} \right)_i \quad (\text{III.2.6})$$

$$\left( \frac{\partial^2 T_I}{\partial x^2} \right)_i = \frac{1}{X^2} \left( \frac{\partial^2 T_I}{\partial \xi^2} \right)_i \quad (\text{III.2.7})$$

Trabalhando com a Equação (III.2.5) se pode chegar a:

$$\left( \frac{\partial T_{II}}{\partial x} \right)_i = \frac{1}{(L - X)} \left( \frac{\partial T_{II}}{\partial \theta} \right)_i \quad (\text{III.2.8})$$

$$\left( \frac{\partial^2 T_{II}}{\partial x^2} \right)_i = \frac{1}{(L - X)^2} \left( \frac{\partial^2 T_{II}}{\partial \theta^2} \right)_i \quad (\text{III.2.9})$$

Aplicando as Equações (III.2.4), (III.2.6) e (III.2.7) na Equação (II.4.1), tem-se:

$$\frac{\partial T_I}{\partial t} = \frac{\alpha_{te}}{X^2} \left( \frac{\partial^2 T_I}{\partial \xi^2} \right) - \frac{Cp_g}{\rho_{te} \cdot Cp_{te} \cdot X} \left( N_t \frac{\partial T_I}{\partial \xi} + T_I \frac{\partial N_t}{\partial \xi} \right) + \frac{\Delta H_v \rho_t}{\rho_{te} \cdot Cp_{te}} \left( \frac{\partial C_{sw}}{\partial t} \right) \quad (III.2.10)$$

$$0 \leq \xi \leq 1$$

Substituindo as Equações (III.2.5), (III.2.8) e (III.2.9) na Equação (II.4.2):

$$\frac{\partial T_{II}}{\partial t} = \frac{\alpha_{II}}{(L-X)^2} \left( \frac{\partial^2 T_{II}}{\partial \theta^2} \right), \quad 0 \leq \theta \leq 1 \quad (III.2.11)$$

Utilizando a Equação (III.2.4) na Equação (II.4.11):

$$q_I = -\frac{k_{te}}{X} \frac{\partial T_I}{\partial \xi} \quad \text{para } \xi = 0, t > 0 \quad (III.2.12)$$

Aplicando as Equações de (III.2.4 à III.2.9) na Equação (II.4.13) de transferência de calor na superfície superior de secagem chega-se a:

$$\frac{k_{II}}{(L-X)} \frac{\partial T_{II}}{\partial \theta} - \frac{k_{te}}{X} \frac{\partial T_I}{\partial \xi} + V(\rho_{II} Cp_{II} T_{II} - \rho_I Cp_I T_I) + N_t Cp_g T_x = -\Delta H_s N_t \quad (III.2.13)$$

para  $x = X$ , ou seja,  $\xi=1$ ,  $\xi < t \leq t_{x=L}$

Então:

$$\frac{\partial T_I}{\partial \xi} = 0, \quad \text{para } t > t_{x=L} \quad (III.2.14)$$

$$\frac{\partial T_{II}}{\partial \theta} = 0, \text{ para } \theta = l \quad (\text{III.2.15})$$

De acordo com LICHTFIELD e LIAPIS (1979), o termo do fluxo hidrodinâmico das Equações (II.4.6 e II.4.7) pode ser negligenciado porque seu valor é insignificante. O valor do  $N_{in}$ , Equação (II.4.7), é muito menor que o valor de  $N_w$ , Equação (II.4.6), e por isso pode-se desconsiderar o termo  $N_{in}$  no cálculo do valor de  $N_t$ .

$$N_t = N_w = -\frac{k_l M_w}{RT_l} \frac{\partial p_w}{\partial x} \quad (\text{III.2.16a})$$

Substituindo a Equação (III.2.4) na Equação (III.2.16a) tem-se:

$$N_t = N_w = -\frac{k_l M_w}{RT_l X} \frac{\partial p_w}{\partial \xi} \quad (\text{III.2.16b})$$

Integrando a Equação (III.2.16b) tem-se :

$$N_t = N_w = -\frac{k_l M_w}{RT_l X} (p_w|_{x=X} - p_w|_{x=0}) \quad (\text{III.2.17})$$

onde  $(p_w|_{x=X})$  é apenas função da temperatura na interface (Tabela II.4.1) e  $(p_w|_{x=0})$  é constante durante o processo.

Os autores do modelo consideram que a taxa de transferência de massa do vapor d'água independe da posição na interface. Considerando que na interface do gelo, a concentração do vapor d'água está em equilíbrio com o gelo, e substituindo a Equação (II.4.21) na Equação (III.2.10), chega-se na seguinte equação:

$$\frac{\partial T_i}{\partial t} = \frac{\alpha_{le}}{X^2} \left( \frac{\partial^2 T_i}{\partial \xi^2} \right) - \frac{N_i}{X} \left( \frac{Cp_g}{\rho_{le} \cdot Cp_{le}} \right) \left( \frac{\partial T_i}{\partial \xi} \right) - \frac{\Delta H_v \rho_l}{\rho_{le} Cp_{le}} \frac{\partial C_{sw}}{\partial t} \quad (\text{III.2.18})$$

Através do método da colocação ortogonal a equação (III.2.18) fica:

$$\frac{\partial T_{li}}{\partial t} = \frac{\alpha_{le}}{X^2} \sum_{j=1}^{N+2} B_{i,j} T_{lj} - \frac{N_i}{X} \left( \frac{Cp_g}{\rho_{le} \cdot Cp_{le}} \right) \sum_{j=1}^{N+2} A_{i,j} T_{lj} - \frac{\Delta H_v \rho_l}{\rho_{le} Cp_{le}} \frac{\partial C_{sw}}{\partial t} \quad (\text{III.2.19})$$

$$i = 2, 3, N+1$$

onde  $A_{i,j}$  é o elemento de discretização da matriz A do operador diferencial  $\partial T_i / \partial \xi$  e  $B_{i,j}$  é o elemento de discretização da matriz B do operador diferencial  $\partial^2 T_i / \partial \xi^2$ , conforme proposto por VILADSEN e MICHELSEN (1978).

Aplicando-se o método da colocação para as condições de contorno,  $\xi_1 = 0$  e  $\xi_{N+2} = 1$ , tem-se as demais informações necessárias à resolução da equação anterior.

Portanto, aplicando colocação na Equação (III.2.12):

$$q_l = -\frac{k_{le}}{X} \sum_{j=1}^{N+2} A_{i,j} T_{lj} \quad \text{para } \xi = 0, t > 0 \quad (\text{III.2.20})$$

A variação de  $T_{II}$  com a posição na camada é muito pequena e pode ser desprezada. Substituindo as Equações (II.4.14) e (II.4.21) na Equação (III.2.13) obtém-se:

$$-k_{le} \frac{\partial T_l}{\partial \xi} + N_w T_l X \left( \frac{\rho_{II} Cp_{II} - \rho_l Cp_l}{\rho_l - \rho_{II}} + Cp_g \right) = -\Delta H_s N_l X \quad \text{para } x = X, \quad (\text{III.2.21a})$$

Aplicando o método da colocação ortogonal na Equação (III.2.21a) e abrindo os somatórios chega-se a:

$$-k_{le} \sum_{j=2}^{N+1} (A_{N+2,j} T_{Ij} + T_{IN+2} (A_{N+2,N+2} + A_{1,N+2})) + T_{I1} (A_{N+2,1} + A_{1,1}) + N_t X T_1 (R_1 + C p_g) = -\ddot{A} H_s N_t X \quad (III.2.21b)$$

para  $x = X$ , ou seja,  $\xi = 1$ ,  $0 < t \leq t_{x=L}$

onde:

$$R_1 = \frac{\rho_{II} C p_{II} - \rho_I C p_I}{\rho_I - \rho_{II}} \quad (III.2.22)$$

Substituindo a Equação (III.2.20) na Equação (III.2.21b) e isolando o termo referente a temperatura ( $T_{I,N+2}$ ) chega-se a:

$$T_{IN+2} = \frac{k_{le} \sum_{j=2}^{N+1} \left( A_{N+2,j} + \frac{A_{N+2,1}}{A_{1,1}} A_{i,j} \right) T_{Ij} - \frac{A_{N+2,1} X q_1}{A_{1,1}} - \ddot{A} H_s N_t X}{N_t X (R_1 + C p_g) - k_{le} \left( A_{N+2,N+2} - \frac{A_{N+2,1} A_{1,N+2}}{A_{1,1}} \right)} \quad (III.2.23)$$

para  $x = X$ , ou seja,  $\xi = 1$ ,  $0 < t \leq t_{x=L}$

Abrindo o somatório da Equação (III.2.20) e isolando o termo referente a  $T_{I1}$  chega-se a:

$$T_{I1} = -\frac{1}{A_{1,1}} \left[ \frac{q_1 X}{k_{le}} + \sum_{j=1}^{N+2} A_{i,j} T_{Ij} + A_{1,N+2} T_{IN+2} \right] \quad (III.2.24)$$

O “software” desenvolvido consiste na resolução do modelo matemático apresentado no capítulo II pelo método de integração de Runge-Kutta, com respeito à dependência do tempo, associado com o método de colocação ortogonal com relação à posição na interface (X). Na Figura III.2.1 apresenta-se o algoritmo simplificado da resolução matemática do modelo da literatura.

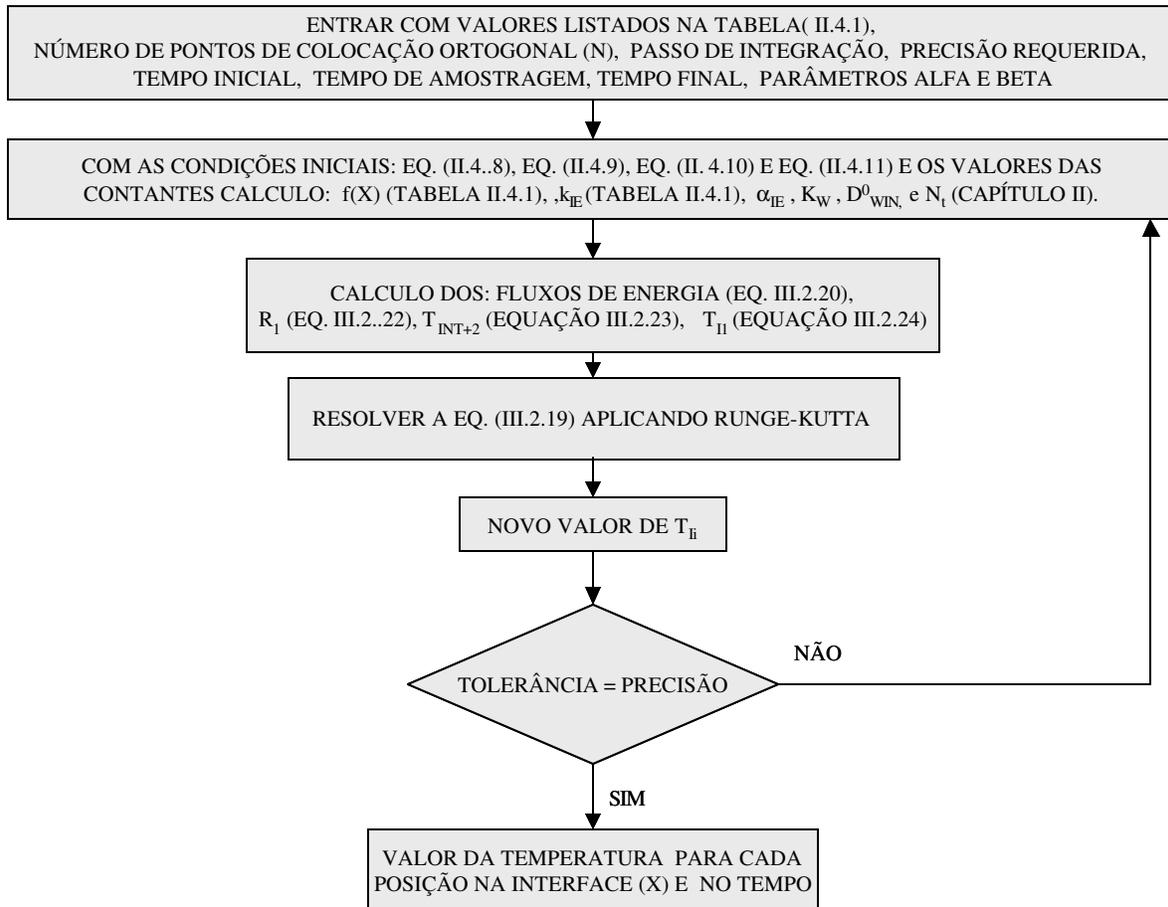


Figura III.2.1: Algoritmo simplificado da resolução matemática do modelo da literatura. EQ. = equação.

Um programa computacional em linguagem FORTRAN (Digital 6.1) foi desenvolvido para resolução do modelo da literatura. Diversas dificuldades foram encontradas para resolução do mesmo. A temperatura para os primeiros pontos de colocação tem valores incoerentes, mas uma possibilidade a ser considerada é uma descontinuidade na equação do modelo ou resposta inversa, principalmente porque

os primeiros pontos de colocação se localizam na fase sólida do material, ou seja, no material congelado localizado próximo ao fundo da bandeja.

Desconsiderando os primeiros pontos de colocação, o modelo foi simulado e produziu respostas satisfatórias. A seguir apresentam-se as Figuras III.2.2 e III.2.3 que mostram os gráficos comparativos dos resultados de uma planta de liofilização de leite desnatado, em batelada, com os resultados produzidos pelo modelo matemático da literatura tanto para quantidade de água removida como para quantidade de água residual. A quantidade de água nas figuras deste capítulo e nos capítulos seguintes tem como base de cálculo um quilo de matéria-prima congelada. Destaca-se que o modelo da literatura foi resolvido, pelo autor do mesmo, utilizando também o método da colocação ortogonal, porém o “software” não estava disponível.

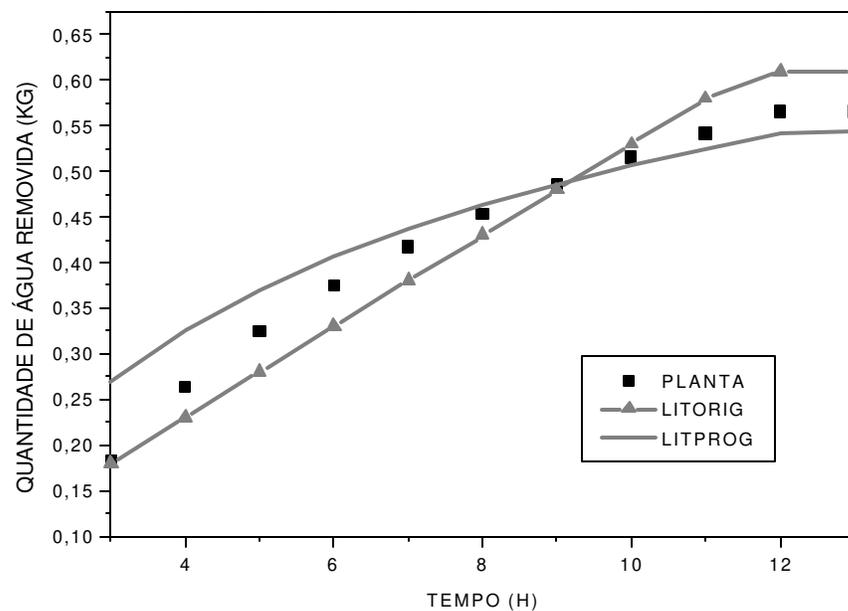


Figura III.2.2: Comparação dos dados reais de uma planta piloto (LIAPIS e BRUTTINI, 1994) - PLANTA, dados obtidos do modelo matemático da literatura (LIAPIS e SADIKOGLU,1997) resolvido por LIAPIS e SADIKOGLU (1997) - LITRIG e os dados obtidos do modelo matemático da literatura (LIAPIS e SADIKOGLU,1997) resolvido como descrito neste capítulo – LITPROG, para quantidade de água removida.

A figura a seguir considera a água sublimada mais a pequena proporção de água dessorvida neste processo.

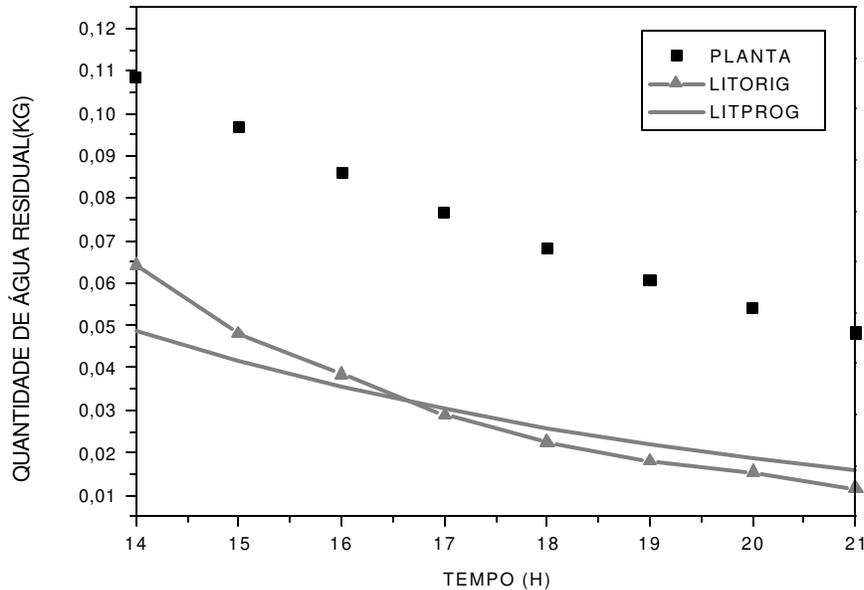


Figura III.2.3: Comparação dos dados reais de uma planta piloto (LIAPIS e BRUTTINI, 1994) - PLANTA, dados obtidos do modelo matemático da literatura (LIAPIS e SADIKOGLU,1997) resolvido por LIAPIS e SADIKOGLU (1997) - LITORIG e os dados obtidos do modelo matemático da literatura (LIAPIS e SADIKOGLU,1997) resolvido como descrito neste capítulo – LITPROG, para quantidade de água residual.

O desvio padrão médio entre as curvas apresentadas nas Figuras III.2 e III.3 foi calculado. Para a Figura III.2.2 o desvio padrão médio é relativamente pequeno. Já para a Figura III.2.3 o desvio padrão médio é grande indicando que será necessária uma maior atenção no desenvolvimento do novo modelo matemático para o segundo estágio da secagem. As Tabelas IV.4.1 e IV.4.2 do Capítulo IV apresentam os desvios padrão citados acima. Estes desvios se dão devido às falhas no modelo matemático.

A tolerância admitida como erro utilizado na resolução matemática foi de 0,0001.

### **III.3. CONCLUSÃO**

Conclui-se que o modelo matemático da literatura representa razoavelmente bem o primeiro estágio da secagem, conforme comparação com os dados de uma planta piloto em batelada, demonstrados na Figura III.2.2. Para o segundo estágio da secagem o modelo matemático da literatura não apresenta bons resultados frente aos dados reais do leite desnatado, como consta na Figura III.2.3, sendo necessário aprimorar o modelo.

## **CAPÍTULO IV: MODELO MATEMÁTICO**

Neste capítulo será apresentado o desenvolvimento de um novo modelo matemático. A solução do modelo foi comparada com valores de uma planta piloto de leite desnatado (LIAPIS e BRUTTINI, 1994) para avaliar o desempenho de predição do modelo, como também para dados reais de uma planta industrial de liofilização de café, em operação.

### **IV.1. INTRODUÇÃO**

As equações do modelo foram resolvidas transformando as equações parciais em ordinárias pela aplicação da técnica de colocação ortogonal com relação à posição na camada e correspondente a solução no tempo de secagem por um Runge-Kutta de 4ª ordem. Através de inúmeras simulações foi possível observar a influência dos dados de projeto bem como das variáveis operacionais que tinham maior impacto no comportamento dinâmico do sistema. Para isto foi utilizado como ferramenta o planejamento fatorial.

A partir de um modelo matemático já existente (LIAPIS e SADIKOGLU, 1997) e através da observância do mesmo foram realizadas alterações com o intuito de melhorar os resultados apresentados nas Figuras III.2.2 e III.2.3 no capítulo anterior.

### **IV.2. ALTERAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO DA LITERATURA**

A alteração do modelo matemático da literatura consiste em eliminar, inicialmente, o termo quadrático das equações de balanço de energia nos estágios da secagem. Este termo considera além da convecção, a difusão. No processo de liofilização há predominância da convecção e a difusão ocorre numa proporção tão pequena que leva-la ou não em consideração, praticamente, não altera a resposta.

Com a finalidade de comprovar o pequeno efeito do termo quadrático da Equação II.4.1 foi realizado um planejamento fatorial completo onde se considerou como fatores o termo quadrático e o termo de primeira ordem da Equação (II.4.1). Estes fatores tiveram seus valores variados em mais 10% (nível superior) e menos 10% (nível inferior). A Figura IV.2.1 apresenta o efeito estimado no tempo para os termos quadrático e de primeira ordem da Equação (II.4.1), onde o termo quadrático causa um efeito praticamente nulo na resposta.

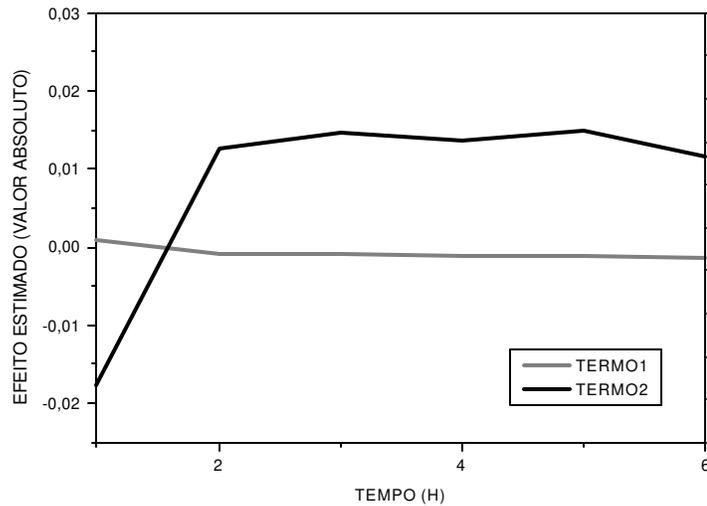


Figura IV.2.1: Efeito estimado para o termo quadrático (TERMO1) da Equação da II.4.1 e para o termo de primeira ordem (TERMO2) da mesma equação.

De acordo com as considerações feitas nos Capítulos II e III e negligenciando o termo quadrático na Equação II.4.1, as equações para o estágio primário para os balanços de energia na camada de secagem (I) e no congelamento (II), como para o balanço material na camada de secagem (I) ficam da seguinte forma:

Balanço de energia na camada de secagem:

$$\frac{\partial T_l}{\partial t} = \frac{\Delta H_v \rho_l}{\rho_{le} \cdot C_{p_{le}}} \left( \frac{\partial C_{sw}}{\partial t} \right) - \frac{C_{p_g}}{\rho_{le} \cdot C_{p_{le}}} \left( \frac{\partial (N_l T_l)}{\partial x} \right), 0 \leq x \leq X \quad (IV.2.1)$$

Balanços de energia no congelamento:

$$\frac{\partial T_{II}}{\partial t} = \alpha_{II} \frac{\partial^2 T_{II}}{\partial x^2}, \quad X \leq x \leq L \quad (\text{IV.2.2})$$

Balanço de massa para o vapor d' água:

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{p_w}{T_I} \right) = - \frac{1}{M_w \varepsilon} \frac{\partial N_w}{\partial x} - \frac{\rho_l}{M_w \varepsilon} \frac{\partial C_{sw}}{\partial t}, \quad 0 \leq x \leq X \quad (\text{IV.2.3})$$

Balanço de massa para o inerte:

$$\frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{p_{in}}{T_I} \right) = - \frac{1}{M_{in} \varepsilon} \frac{\partial N_{in}}{\partial x}, \quad 0 \leq x \leq X \quad (\text{IV.2.4})$$

onde  $T_I$  é a temperatura (K) na região de secagem,  $t$  é o tempo (s),  $\alpha_{Ie}$  a difusividade térmica efetiva na região de secagem ( $\text{m}^2/\text{s}$ ),  $Cp_g$  a capacidade calorífica específica do gás à pressão constante (J/kg K),  $\rho_{Ie}$  a densidade efetiva na região de secagem ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ),  $Cp_{Ie}$  a capacidade calorífica específica efetiva na região de secagem (J/kg K),  $N_t$  é o fluxo de massa total ( $\text{kg}/\text{m}^2 \text{ s}$ ),  $\Delta H_v$  é o calor de vaporização da água (J/kg),  $\rho_l$  a densidade na região de secagem ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ),  $C_{sw}$  a concentração limite de água (kg de água/kg de sólido),  $x$  é a coordenada espacial,  $T_{II}$  é a temperatura na região de congelamento (K),  $\alpha_{II}$  a difusividade térmica na região de congelamento ( $\text{m}^2/\text{s}$ ),  $R$  é a constante universal dos gases,  $p_w$  a pressão parcial do vapor d' água,  $M_w$  o peso molecular do vapor d' água,  $\varepsilon$  a fração de vazio,  $p_{in}$  a pressão parcial do gás inerte e  $M_{in}$  o peso molecular do gás inerte.

As condições de iniciais e limite das Equações IV.2.1 à IV.2.4 são as mesmas apresentadas no Capítulo II para as Equações II.4.1 à II.4.4.

Negligenciando o termo quadrático da Equação II.4.23 e assumindo as considerações realizadas nos Capítulos II e III o balanço de energia para o estágio secundário de secagem é dado pela seguinte equação:

$$\frac{\partial T_I}{\partial t} = \frac{\Delta H_v \rho_l}{\rho_{Ie} \cdot Cp_{Ie}} \left( \frac{\partial C_{sw}}{\partial t} \right) - \frac{Cp_g}{\rho_{Ie} \cdot Cp_{Ie}} \left( \frac{\partial (N_t T_I)}{\partial x} \right), \quad 0 \leq x \leq L \quad (\text{IV.2.5})$$

As condições de iniciais e limite da Equação IV.2.5 são as mesmas apresentadas no Capítulo II para a Equação II.4.23.

O modelo matemático apresentado foi resolvido por colocação ortogonal com 10 pontos para a aproximação polinomial, onde o polinômio ortogonal utilizado foi Jacobi. As Figuras IV.2.2 e IV.2.3 mostram a quantidade de água removida e a quantidade de água residual, respectivamente, comparando os dados da planta piloto de leite desnatado (LIAPIS e BRUTTINI, 1994) com os dados produzidos pelo modelo matemático da literatura (LIAPIS e SADIKOGLU, 1997) resolvido pelos autores do modelo e resolvido conforme Capítulo III e os dados produzidos pelo modelo matemático da literatura sem o termo quadrático.

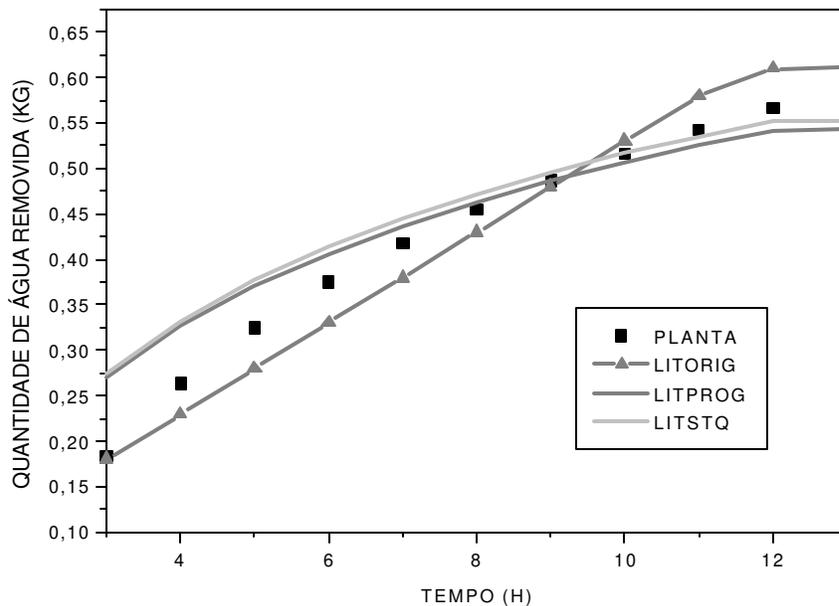


Figura IV.2.2: Comparação dos dados reais de uma planta piloto (LIAPIS e BRUTTINI, 1994) - PLANTA, dados obtidos do modelo matemático da literatura (LIAPIS e SADIKOGLU, 1997) resolvido por LIAPIS e SADIKOGLU (1997) - LITORIG, os dados obtidos do modelo matemático da literatura (LIAPIS e SADIKOGLU, 1997) resolvido como descrito no Capítulo III - LITPROG e os dados obtidos do modelo matemático da literatura (LIAPIS e SADIKOGLU, 1997) sem o termo quadrático resolvido como descrito no Capítulo III - LITSTQ, para quantidade de água removida.

Observando as Figuras IV.2.2 e IV.2.3 e comparando com as Figuras III.2.2 e III.2.3 nota-se uma melhora nos resultados, principalmente para quantidade de água residual. A desconsideração do termo quadrático do modelo quase não afeta a quantidade de água removida, mas aproxima as curvas dos dados da planta piloto de leite desnatado e dos dados produzidos pelo modelo sem o termo quadrático. Nas Tabelas IV.4.1 e IV.4.2, ao final deste capítulo, pode-se observar claramente o que foi descrito neste item.

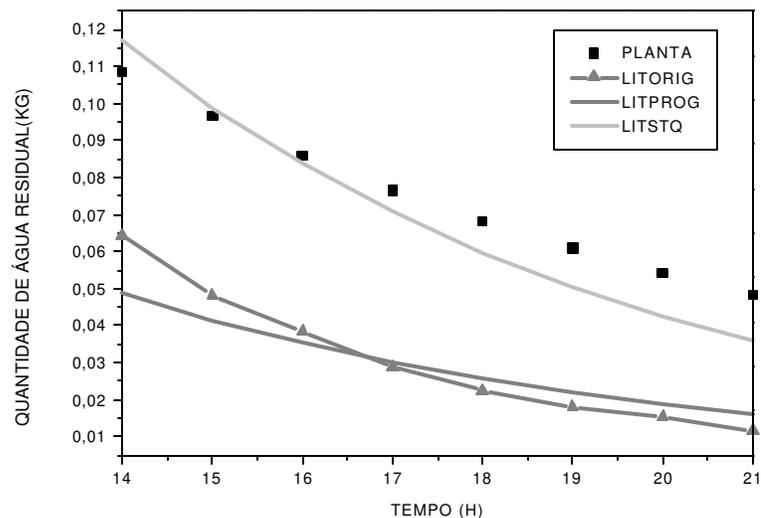


Figura IV.2.3: Comparação dos dados reais de uma planta piloto (LIAPIS e BRUTTINI, 1994) - PLANTA, dados obtidos do modelo matemático da literatura (LIAPIS e SADIKOGLU,1997) resolvido por LIAPIS e SADIKOGLU (1997) – LITPROG, os dados obtidos do modelo matemático da literatura (LIAPIS e SADIKOGLU,1997) resolvido como descrito no Capítulo III – LITSTQ, para quantidade de água residual.

### **IV.3. ANÁLISE DE SENSITIVIDADE PARAMÉTRICA**

Para entender melhor o comportamento das variáveis deste modelo e fazer possíveis alterações no mesmo foi aplicada a técnica de planejamento fatorial.

Devido ao grande número de variáveis foi necessário submeter o processo, inicialmente, a um “screening design” (PLACKETT e BURMAN, 1946) utilizando como ferramenta a metodologia de Plackett e Burman para determinar a influência dos diversos fatores com um número reduzido de ensaios. Embora um planejamento fatorial completo forneça mais informações, agrega também um número muito grande de ensaios.

Plackett-Burman “designs” são úteis para escolher as variáveis de maior importância de uma extensa lista de fatores.

#### **IV.3.1. “SCREENING DESIGN”**

A técnica de Plackett e Burman pode ser utilizada para selecionar as variáveis independentes para um posterior planejamento fatorial completo. Através da metodologia de Plackett e Burman foram analisadas 8 variáveis para quantidade de água removida e água residual. Cada variável independente teve seus valores variados em dois níveis: o nível superior (+1) e o nível inferior (-1) como é apresentado na Tabela IV.3.1.

A seguir tem-se a Tabela IV.3.2 que contém a matriz do “screening design” e as Tabelas B.1.1, B.1.2 e B.1.3 do Apêndice B mostram os resultados para este planejamento.

Tabela IV.3.1: Níveis das variáveis:  $C_1$  a constante dependente somente da estrutura média dos poros dada pelo fluxo de permeabilidade relativa D'Arcy (m),  $C_2$  a constante dependente somente da estrutura média dos poros dada pela proporção relativa da difusividade na fase "bulk" dentro dos poros e da difusividade "bulk" do gás livre (adimensional),  $\rho_{Ie}$  a densidade efetiva na região de secagem ( $\text{kg/m}^3$ ),  $(\rho_I)$  a densidade na região de secagem ( $\text{kg/m}^3$ ),  $\rho_{II}$  a densidade na região congelada ( $\text{kg/m}^3$ ), L a posição na interface entre a camada de secagem e o material congelado II (m), Tplaca a temperatura da placa (K) e (P) a pressão total ( $\text{N/m}^2$ ) utilizadas no "screening design".

Variáveis	Nível -1	Nível +1
$C_1$	$3,18 \cdot 10^{-4}$	$5,03 \cdot 10^{-4}$
$C_2$	0,76	1,27
$\rho_{Ie}$	161	269
$\rho_I$	159	265
$\rho_{II}$	773	1290
L	0,015	0,025
Tplaca	234,91	290,60
P	3,8	6,34

Tabela IV.3.2: Matriz do „screening design“ - método de Plackett e Burman.

ENSAIO	$C_1$	$C_2$	$\rho_{Ie}$	$\rho_I$	$\rho_{II}$	L	P	Tplaca
1	1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1
2	1	1	-1	-1	-1	1	-1	-1
3	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1
4	1	1	1	1	-1	-1	-1	1
5	-1	1	1	1	1	-1	-1	-1
6	1	-1	1	1	1	1	-1	-1
7	-1	1	-1	1	1	1	1	-1
8	1	-1	1	-1	1	1	1	1
9	1	1	-1	1	-1	1	1	1
10	-1	1	1	-1	1	-1	1	1
11	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1
12	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1
13	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1
14	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1
15	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1
16	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
17	0	0	0	0	0	0	0	0

Como pode ser observado na Tabela B.1.4 do Apêndice B os efeitos de  $C_2$ ,  $\rho_{Ie}$  e L são significativos para um nível de confiança de 95%, e o mesmo ocorre na Tabela B.1.5 do Apêndice B com exceção do efeito de  $C_2$  que é significativa para 81% de confiança. De acordo com os resultados das Tabelas B.1.4 e B.1.5 representadas pelas Figuras IV.3.1 e IV.3.3, respectivamente, as variáveis escolhidas para o planejamento fatorial completo são  $C_2$ ,  $\rho_{Ie}$  e L. A variável P foi incluída no planejamento fatorial porque é uma importante variável operacional neste processo, apesar de não ter apresentado influência significativa dentro do nível de confiança estipulado ou dentro da faixa estudada. Para melhor visualização são apresentados os gráfico de Pareto nas Figuras IV.3.2 e IV.3.4.

A metodologia de Plackett-Burman é muito útil para determinar as variáveis relevantes para uma posterior otimização do processo. O uso desta técnica proporcionou a diminuição na quantidade de fatores a serem analisados de 8 para 4.

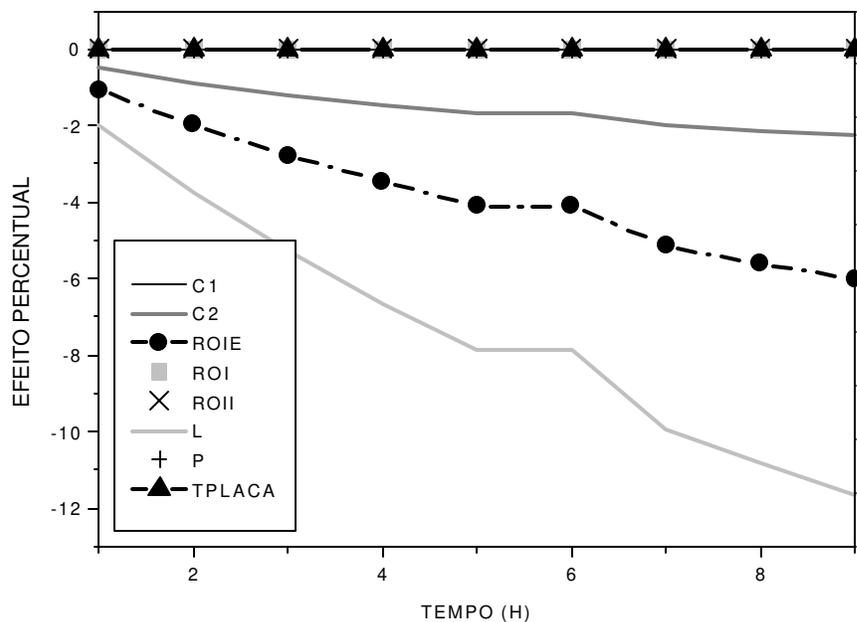


Figura IV.3.1: Efeitos para quantidade de água removida.  $C1 = C_1$ ,  $C2 = C_2$ ,  $ROIE = \rho_{Ie}$ ,  $ROI = \rho_I$ ,  $ROII = \rho_{II}$ ,  $TPLACA = T_{PLACA}$ .

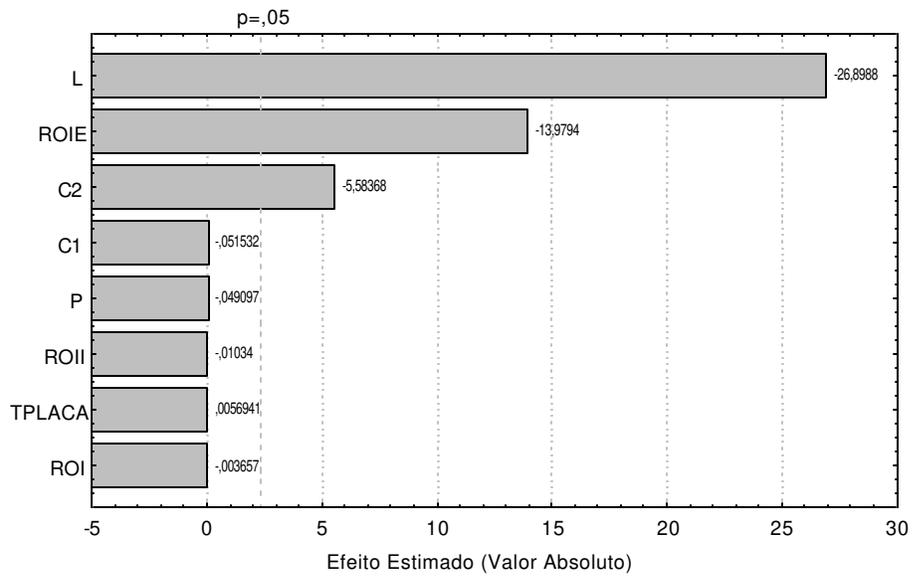


Figura IV.3.2: Gráfico de Pareto para quantidade de água removida em 6 horas de processamento.  $C1 = C_1$ ,  $C2 = C_2$ ,  $ROIE = \rho_{Ie}$ ,  $ROI = \rho_I$ ,  $ROII = \rho_{II}$ ,  $TPLACA = T_{PLACA}$ .

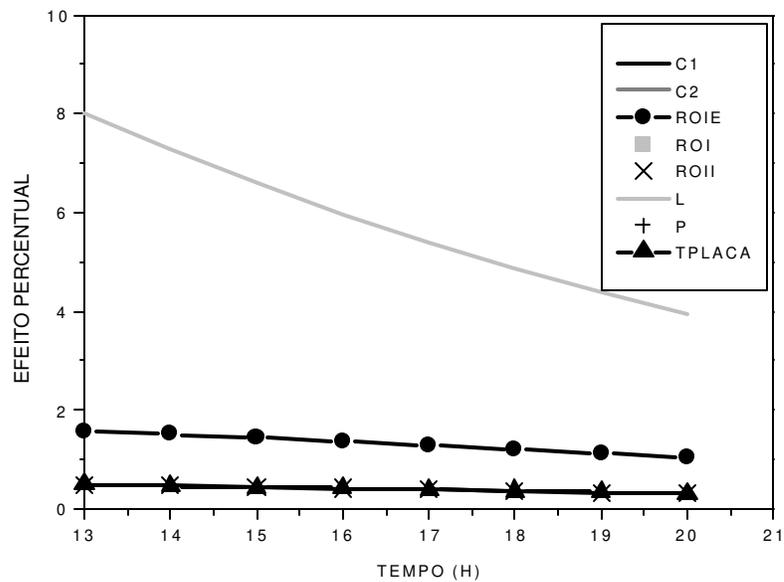


Figura IV.3.3: Efeitos para quantidade de água residual.  $C1 = C_1$ ,  $C2 = C_2$ ,  $ROIE = \rho_{Ie}$ ,  $ROI = \rho_I$ ,  $ROII = \rho_{II}$ ,  $TPLACA = T_{PLACA}$ .

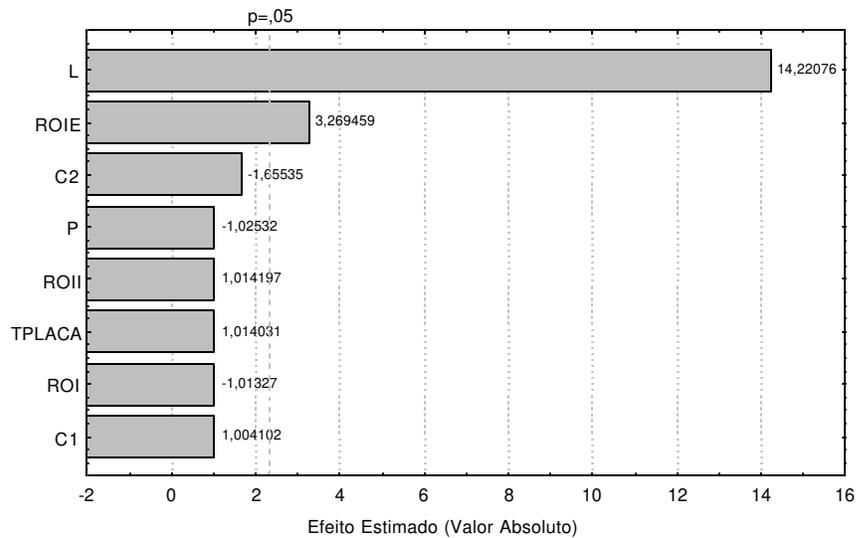


Figura IV.3.4: Gráfico de Pareto para quantidade de água residual em 16 horas de processamento.  $C1 = C_1$ ,  $C2 = C_2$ ,  $ROIE = \rho_{Ie}$ ,  $ROI = \rho_I$ ,  $ROII = \rho_{II}$ ,  $TPLACA = T_{PLACA}$ .

### IV.3.2. PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO

As variáveis selecionadas no “screening design” foram utilizadas em um planejamento fatorial completo com pontos axiais (planejamento estrela), consistindo de  $2^4$  ensaios mais 8 ensaios com os pontos axiais e um ensaio no ponto central para a quantidade de água removida e para quantidade de água residual.

Na Tabela IV.3.3 são apresentados os níveis das variáveis que participaram do planejamento fatorial completo.

O ponto central (nível 0) é normalmente usado com repetição para estimar o erro padrão. Neste trabalho utilizou-se somente um ensaio neste ponto porque se trata de modelo determinístico (BOSS e MACIEL FILHO, 2000).

A análise simultânea das superfícies de resposta é bastante complexa. As Figuras IV.3.5, IV.3.6, IV.3.7, IV.3.8, IV.3.9, IV.3.10, IV.3.11, IV.3.12, IV.3.13 e IV.3.14 comprovam as discussões apresentadas a seguir.  $\rho_{Ie}$  deve ter seu valor

estipulado no mínimo possível porque quando seu valor é aumentado, dentro da faixa estudada, reduz a quantidade de água removida e aumenta a quantidade de água residual, ou seja, uma alta densidade específica na camada de secagem restringe a sublimação. Quando se tem uma espessura de camada de produto a ser secado no nível superior, diminui-se a área de contato diminuindo assim, a taxa de secagem. Devido a isto é apropriado utilizar esta variável no menor valor possível desde que não ultrapasse os limites do processo. O valor da pressão e de  $C_2$  devem ser mantidos em torno do valor central para não prejudicarem a quantidade de água removida nem a quantidade de água residual.

Tabela IV.3.3: Níveis das variáveis:  $C_2$  a constante dependente somente da estrutura média dos poros dada pela proporção relativa da difusividade na fase “bulk” dentro dos poros e da difusividade “bulk” do gás livre (adimensional),  $\rho_{Ie}$  a densidade efetiva na região de secagem ( $\text{kg/m}^3$ ), L a posição na interface entre a camada de secagem e o material congelado II (m) e (P) a pressão total ( $\text{N/m}^2$ ) utilizadas no planejamento fatorial completo.

	$C_2$	$\rho_{Ie}$	L	P
Nível -1	0,76	161	0,015	3,8
Nível +1	1,27	269	0,025	6,34
Nível 0	1,01	215	0,02	5,07
Nível -2 <sup>a</sup>	0,5	107,5	0,01	2,535
Nível +2 <sup>a</sup>	1,52	322,5	0,03	7,605

<sup>a</sup>  $\pm 2 = (2^4)^{1/4}$  (ponto axial).

Os níveis foram determinados de acordo com os limites do processo e do equipamento.

A Tabela IV.3.4 contém a matriz do planejamento fatorial completo com pontos axiais e as Tabelas B.2.1, B.2.2 e B.2.3 do Apêndice B mostram os resultados para este planejamento.

Tabela IV.3.4: Matriz do planejamento fatorial completo com pontos axiais.

ENSAIOS	$C_2$	$\rho_{IE}$	L	P
1	-1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1	-1
3	-1	1	-1	-1
4	1	1	-1	-1
5	-1	-1	1	-1
6	1	-1	1	-1
7	-1	1	1	-1
8	1	1	1	-1
9	-1	-1	-1	1
10	1	-1	-1	1
11	-1	1	-1	1
12	1	1	-1	1
13	-1	-1	1	1
14	1	-1	1	1
15	-1	1	1	1
16	1	1	1	1
17	-2	0	0	0
18	2	0	0	0
19	0	-2	0	0
20	0	2	0	0
21	0	0	-2	0
22	0	0	2	0
23	0	0	0	-2
24	0	0	0	2
25	0	0	0	0

O “software” utilizado para os cálculos estatísticos foi o Statistica (Statsoft, 5.0).

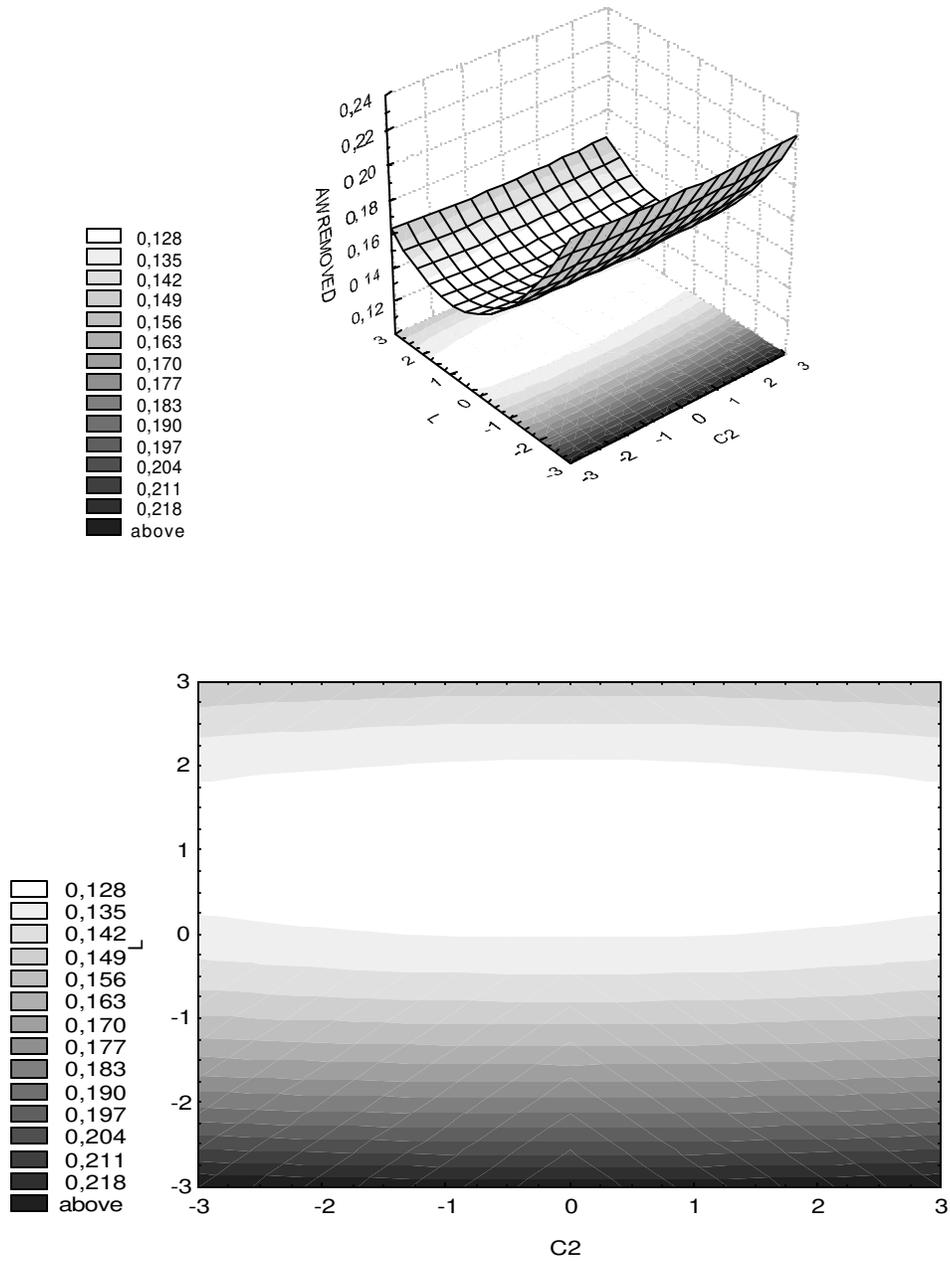


Figura IV.3.5: Superfície de resposta e diagrama de contorno da quantidade de água removida (AWREMOVED) como função de:  $C_2$  e L.

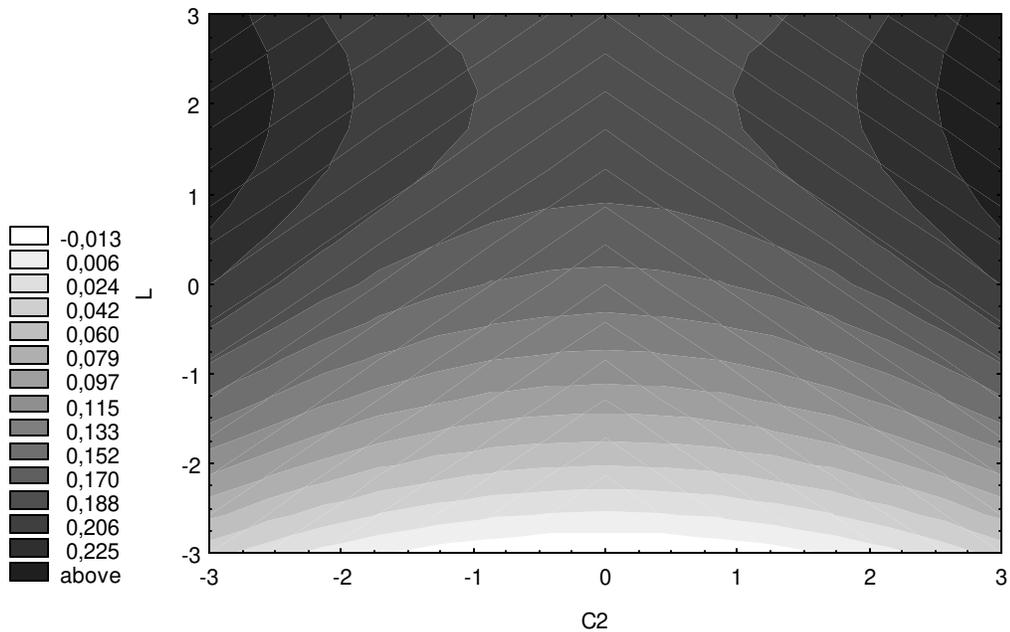
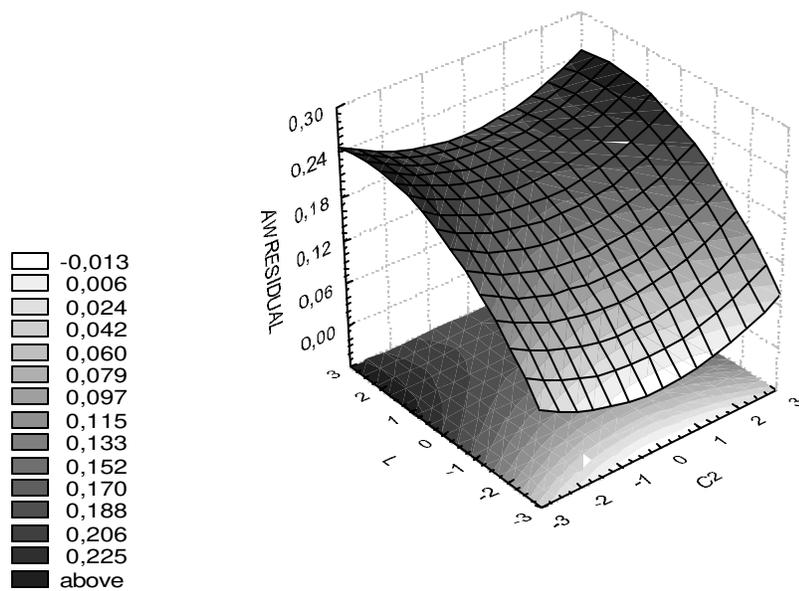


Figura IV.3.6: Superfície de resposta e diagrama de contorno da quantidade de água residual (AWRESIDUAL) como função de:  $C_2$  e  $L$ .

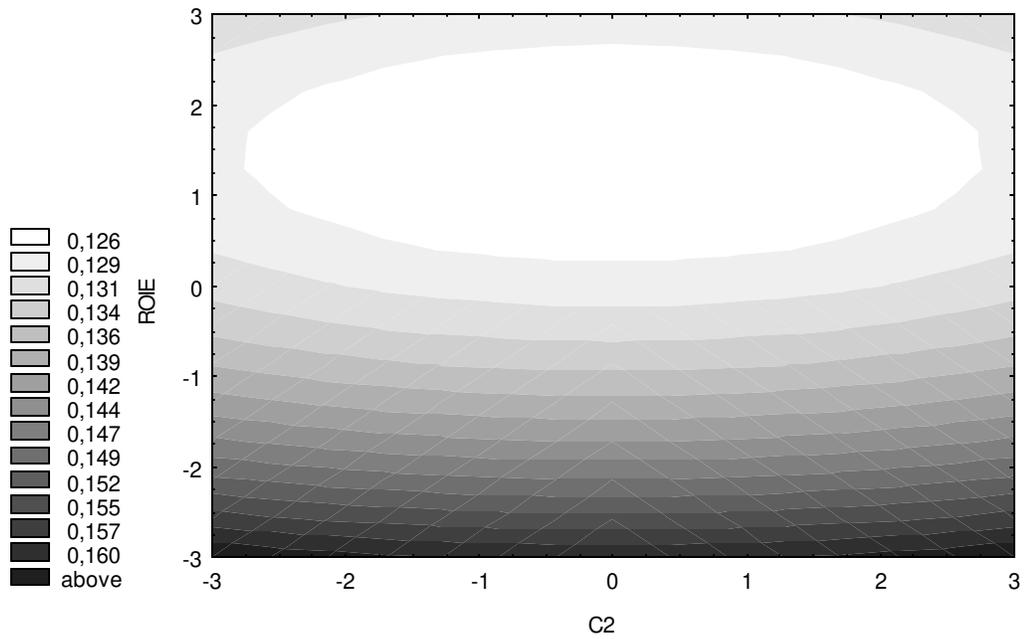
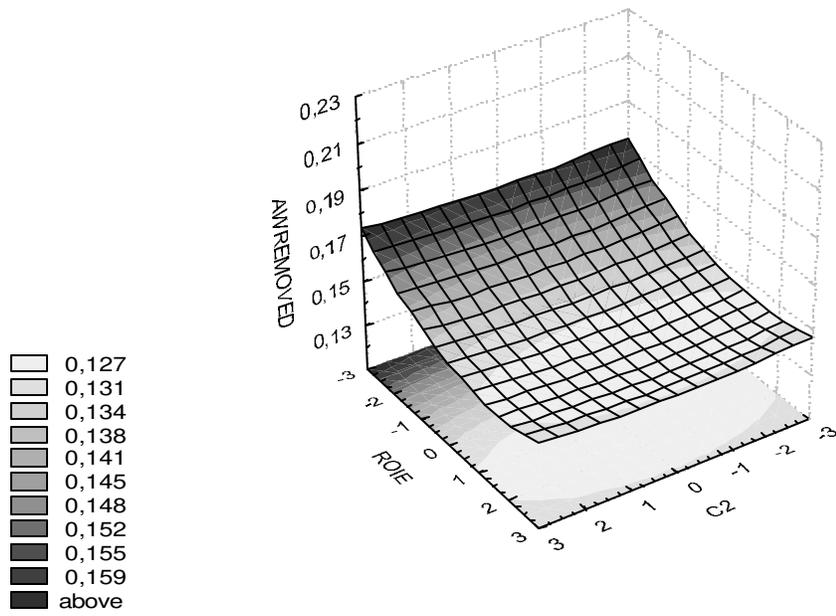


Figura IV.3.7: Superfície de resposta e diagrama de contorno da quantidade de água removida (AWREMOVED) como função de:  $C_2$  e  $\rho_{1e}$  (ROIE).

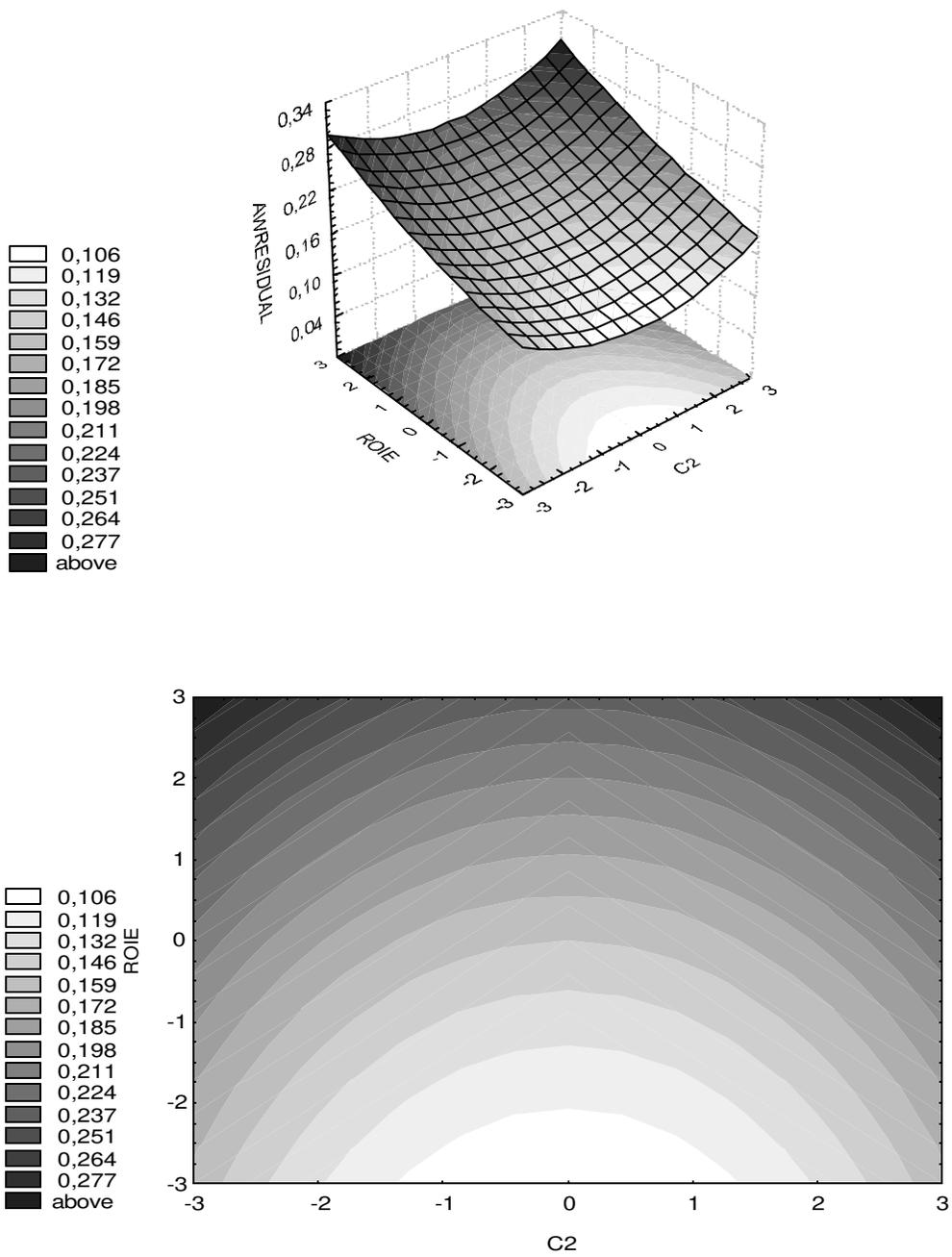


Figura IV.3.8: Superfície de resposta e diagrama de contorno da quantidade de água residual (AWRESIDUAL) como função de:  $C_2$  e  $\rho_{Ie}$  (ROIE).

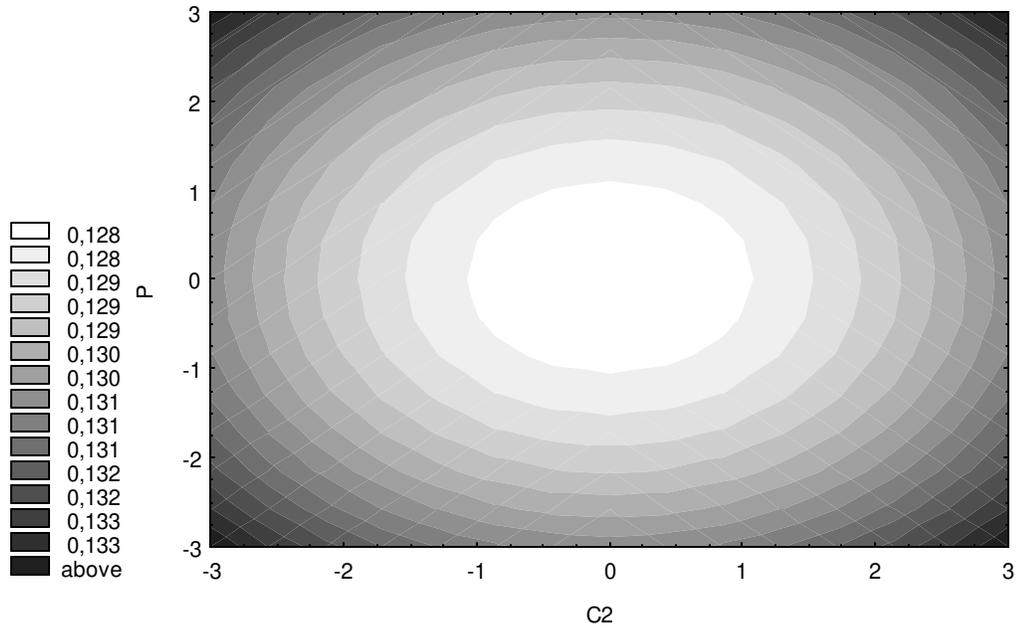
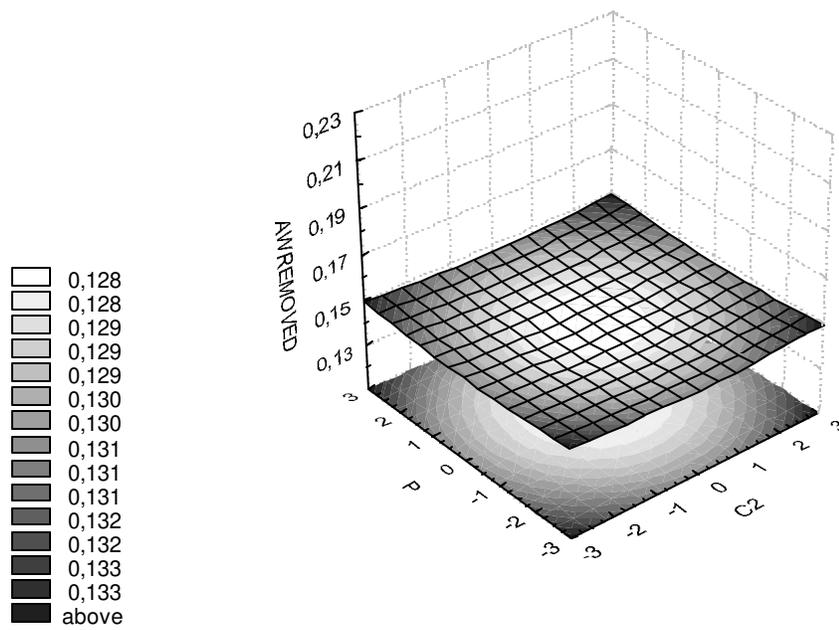


Figura IV.3.9: Superfície de resposta e diagrama de contorno da quantidade de água removida (AWREMOVED) como função de:  $C_2$  e P.

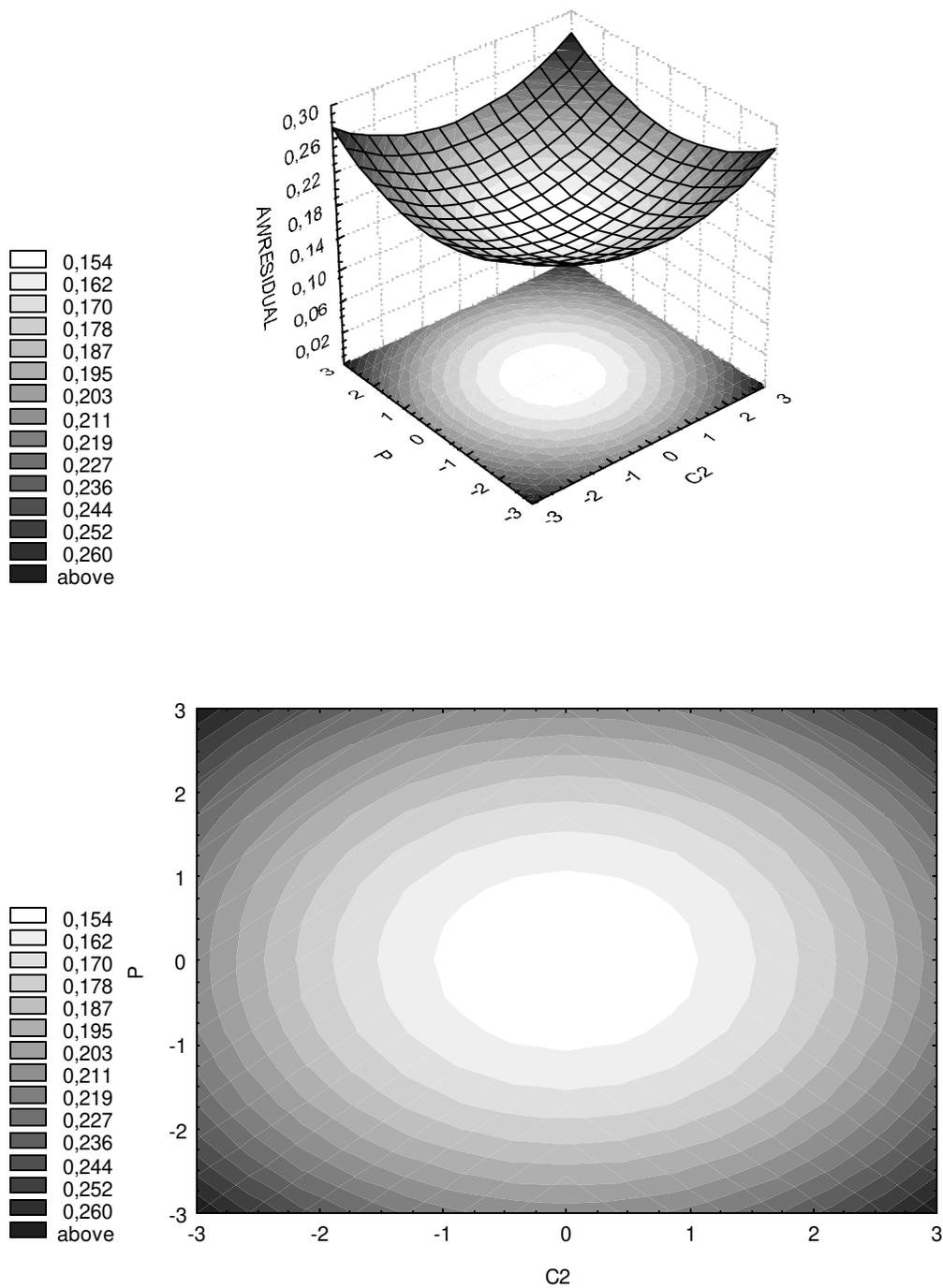


Figura IV.3.10: Superfície de resposta e diagrama de contorno da quantidade de água residual (AWRESIDUAL) como função de:  $C_2$  e  $P$ .

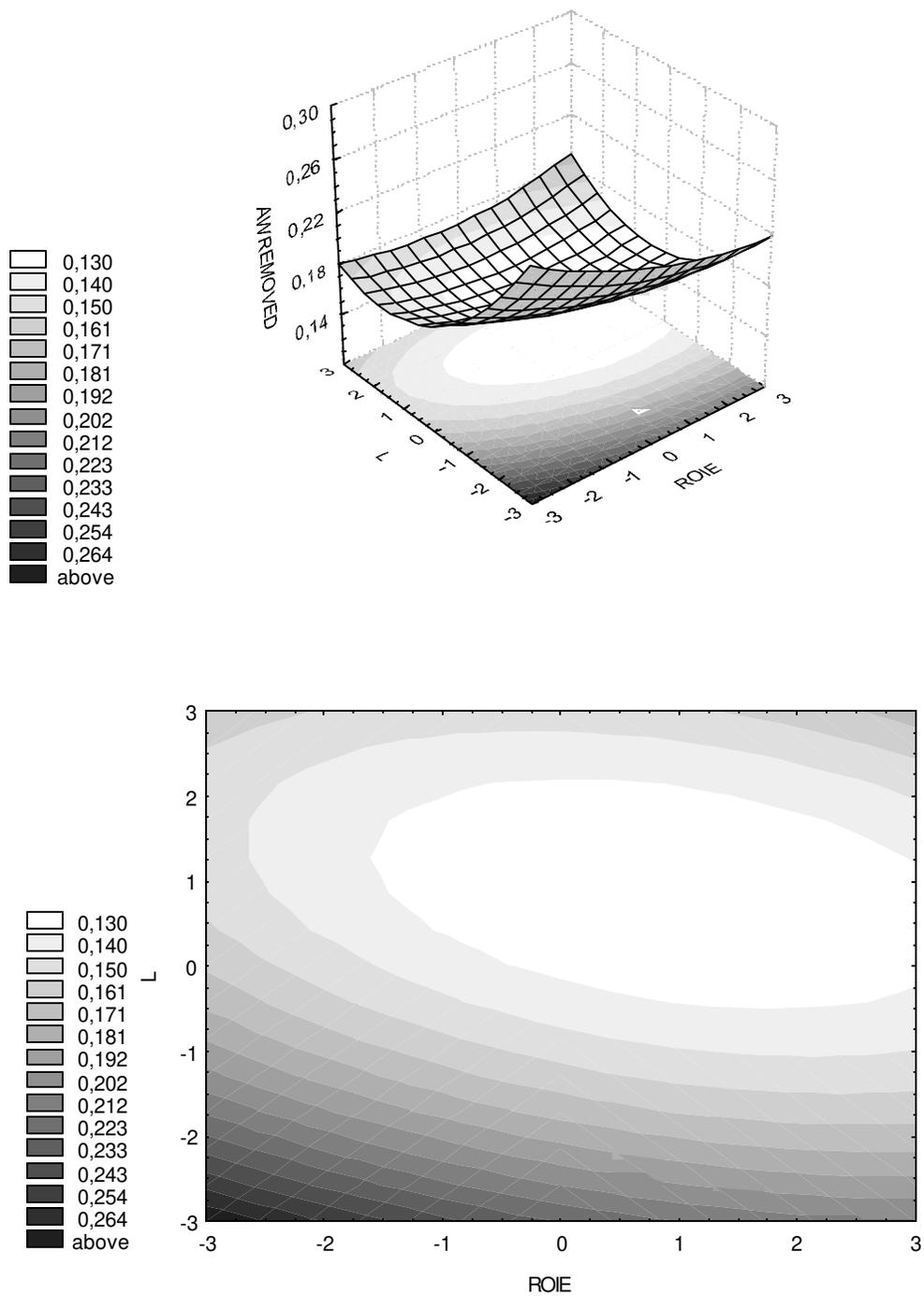


Figura IV.3.11: Superfície de resposta e diagrama de contorno da quantidade de água removida (AWREMOVED) como função de L e  $\rho_{Ie}$  (ROIE).

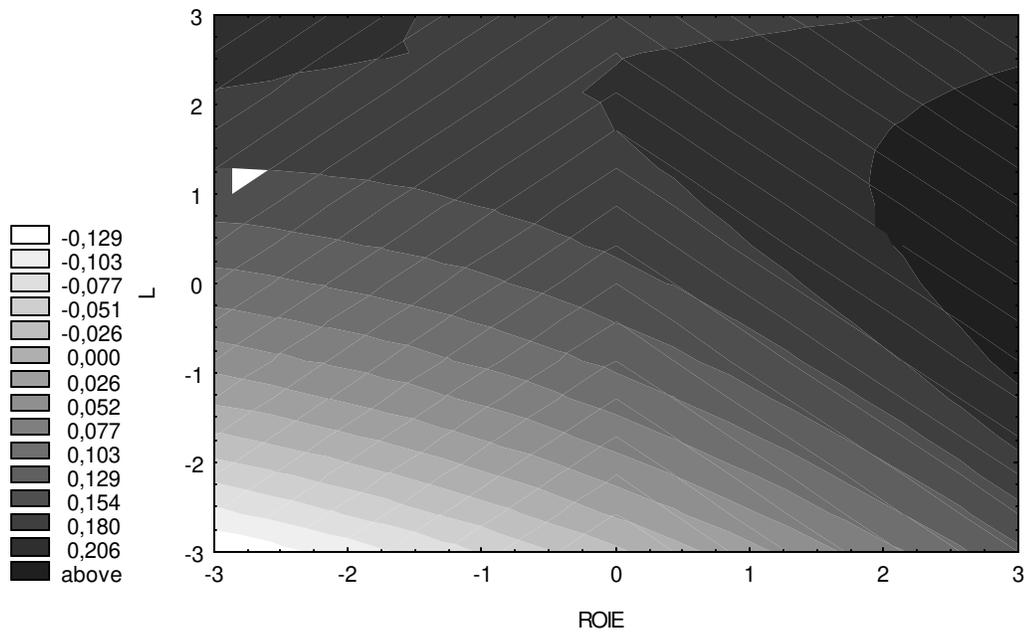
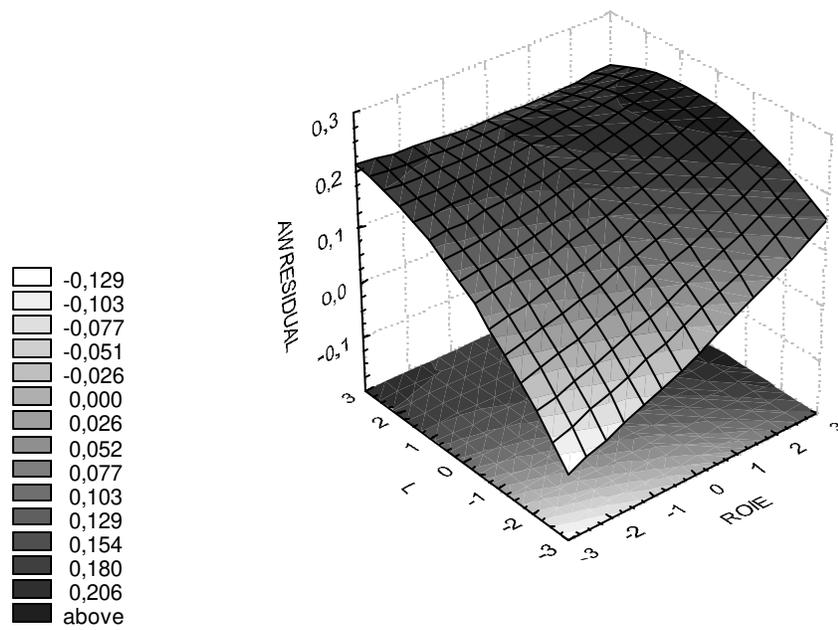


Figura IV.3.12: Superfície de resposta e diagrama de contorno da quantidade de água residual (AWRESIDUAL) como função de: L e  $\rho_{Ie}$  (ROIE).

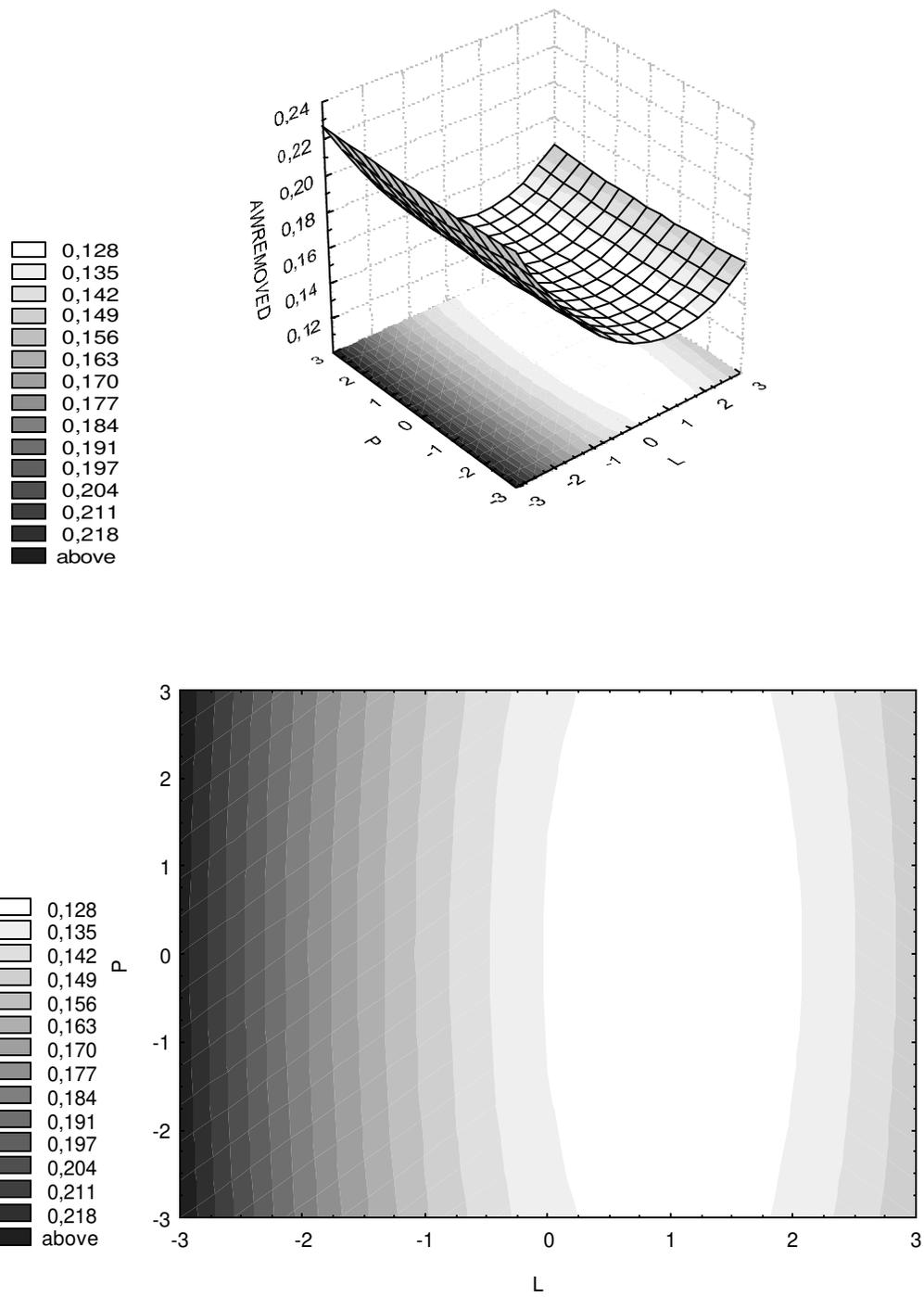


Figura IV.3.13: Superfície de resposta e diagrama de contorno da quantidade de água removida (AWREMOVED) como função de: L e P.

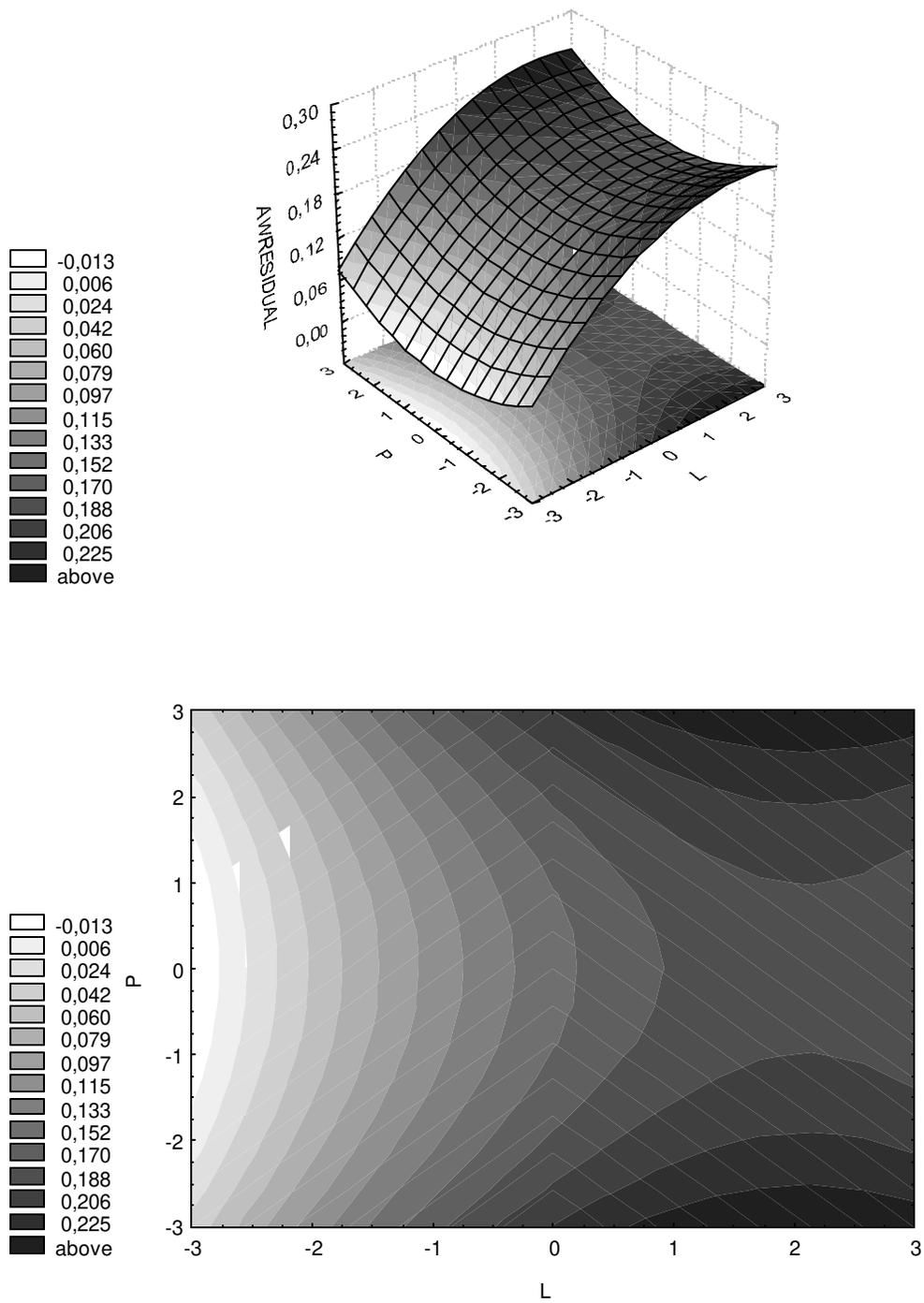


Figura IV.3.14: Superfície de resposta e diagrama de contorno da quantidade de água residual (AWRESIDUAL) como função de: L e P.

A análise de variância (ANOVA) foi realizada para a quantidade de água removida em cada tempo. O teste-F (teste da falta de ajuste) mostra a veracidade do planejamento para todos os tempos. O valor da falta de ajuste calculada deve ser 3 vezes maior que a falta de ajuste tabelada. A Tabela IV.3.5 mostra o teste-F para cada tempo e estes satisfazem a condição anterior imposta possibilitando extrair um modelo estatístico do planejamento realizado.

Tabela IV.3.5: Resultados do teste-F.

Tempo (h)	F-teste = F valor/F valor tabelado	Tempo (h)	F-teste = F valor/F valor tabelado
1	13,72	13	113,86
2	28,96	14	145,33
3	32,57	15	195,48
4	36,04	16	259,98
5	39,37	17	289,63
6	3,56	18	254,86
7	3,57	19	192,54
8	3,58	20	102,49
9	3,60	21	57,76

#### IV.4. NOVO MODELO MATEMÁTICO

Através da observação do comportamento das variáveis e de suas interações conforme item anterior, resolveu-se fazer alguns testes inserindo um novo termo multiplicando o termo de primeira ordem nas Equações IV.2.1 e IV.2.5. Após vários testes optou-se pelo seguinte termo:

$$Termo = \frac{C_1 \cdot P}{9,5(C_2 \cdot \rho_{le} \cdot L)} \quad (IV.4.1)$$

$C_1$  e  $P$  são proporcionais ao aumento da taxa de secagem e  $C_2$ ,  $\rho_{le}$  e  $L$  são inversamente proporcionais ao aumento da taxa de secagem.  $C_2$ ,  $\rho_{le}$  e  $L$  tem seu efeito, em média, 9,5 vezes maior que  $C_1$  e  $P$ .

O número 9,5 é um fator de correção não adimensional com unidade:  $kg/(Nm^2)$ .

Inserindo este termo nas Equações IV.2.1 e IV.2.5, chega-se a:

Balço de energia para secagem primária

$$\frac{\partial T_l}{\partial t} = \frac{\Delta H_v \rho_l}{\rho_{le} \cdot Cp_{le}} \left( \frac{\partial C_{sw}}{\partial t} \right) - \frac{Cp_g}{\rho_{le} \cdot Cp_{le}} \left( \frac{\partial (N_l T_l)}{\partial x} \right) \frac{C_1 \cdot P}{9,5(C_2 \cdot \rho_{le} \cdot L)}, 0 \leq x \leq X \quad (IV.4.2)$$

Balço de energia para secagem secundária

$$\frac{\partial T_l}{\partial t} = \frac{\Delta H_v \rho_l}{\rho_{le} \cdot Cp_{le}} \left( \frac{\partial C_{sw}}{\partial t} \right) - \frac{Cp_g}{\rho_{le} \cdot Cp_{le}} \left( \frac{\partial (N_l T_l)}{\partial x} \right) \frac{C_1 \cdot P}{9,5(C_2 \cdot \rho_{le} \cdot L)}, 0 \leq x \leq L \quad (IV.4.3)$$

Na Figura IV.4.1 é apresentado o algoritmo simplificado da resolução matemática do novo modelo. Um programa em linguagem FORTRAN foi desenvolvido.

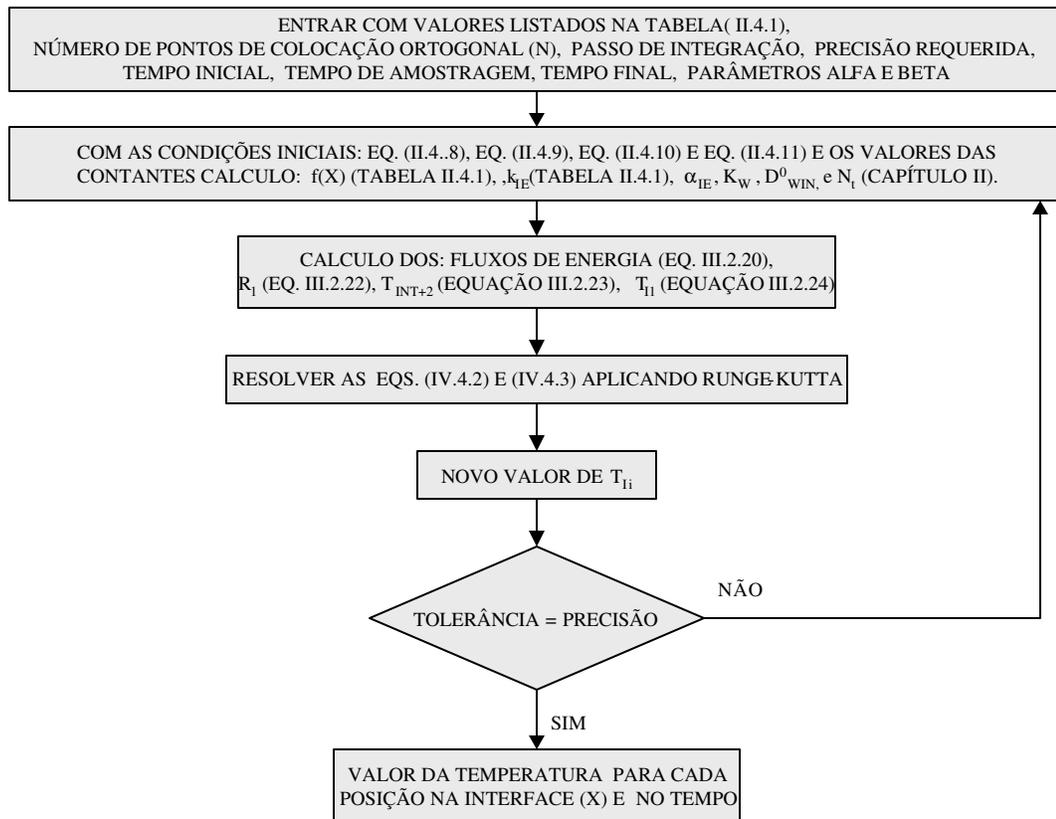


Figura IV.4.1: Algoritmo simplificado da resolução matemática do novo modelo EQ. = equação.

As Equações IV.4.2 e IV.4.3 são iguais na forma, diferindo os intervalos de aplicação e os dados a serem utilizados que dependem do estágio de secagem a que se referem.

Simulando com o novo modelo chega-se aos resultados demonstrados nas Figuras IV.4.2 e IV.4.3.

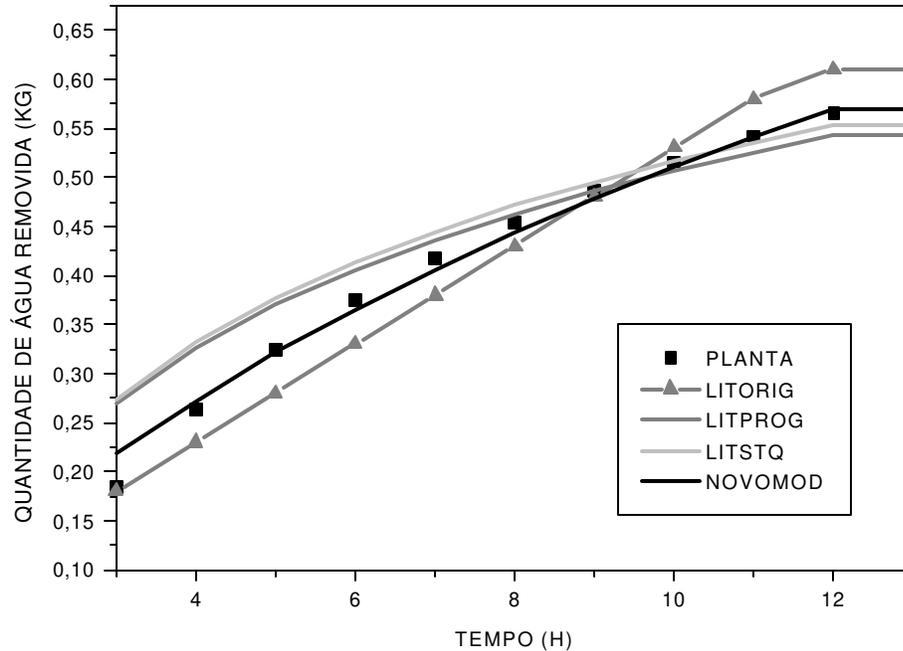


Figura IV.4.2: Comparação dos dados reais de uma planta piloto (LIAPIS e BRUTTINI, 1994) - PLANTA, dados obtidos do modelo matemático da literatura (LIAPIS e SADIKOGLU,1997) resolvido por LIAPIS e SADIKOGLU (1997) - LITORIG, os dados obtidos do modelo matemático da literatura (LIAPIS e SADIKOGLU,1997) resolvido como descrito no Capítulo III - LITPROG, os dados obtidos do modelo matemático da literatura (LIAPIS e SADIKOGLU,1997) sem o termo quadrático resolvido como descrito no Capítulo III - LITSTQ e os dados obtidos com o modelo matemático desenvolvido neste trabalho - NOVO MOD, para quantidade de água removida.

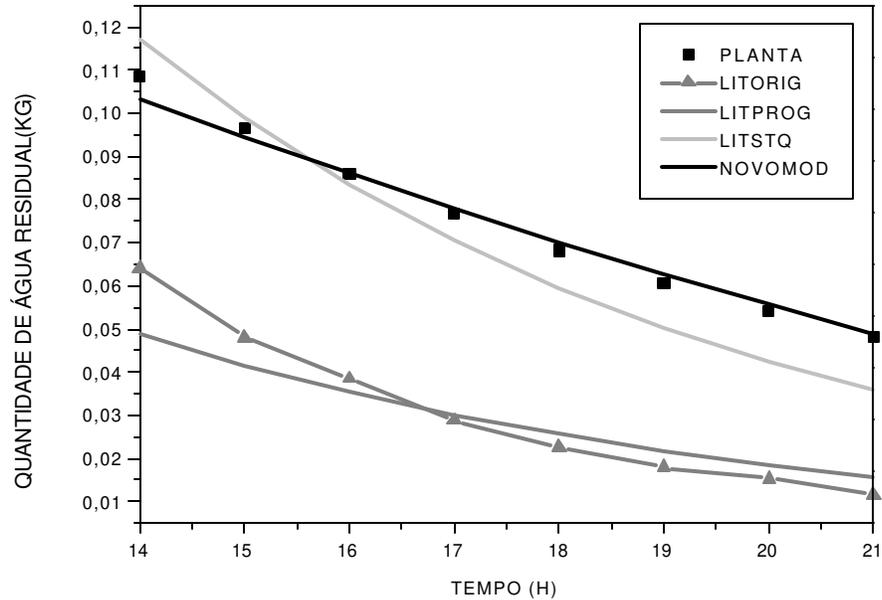


Figura IV.4.3: Comparação dos dados reais de uma planta piloto (LIAPIS e BRUTTINI, 1994) - PLANTA, dados obtidos do modelo matemático da literatura (LIAPIS e SADIKOGLU,1997) resolvido por LIAPIS e SADIKOGLU (1997) – LITORIG, os dados obtidos do modelo matemático da literatura (LIAPIS e SADIKOGLU,1997) resolvido como descrito no Capítulo III – LITPROG, os dados obtidos do modelo matemático da literatura (LIAPIS e SADIKOGLU,1997) sem o termo quadrático resolvido como descrito no Capítulo III – LITSTQ e os dados obtidos com o modelo matemático desenvolvido neste trabalho – NOVO MOD, para quantidade de água residual.

Nas Tabelas IV.4.1 e IV.4.2 mostra-se o desvio padrão para comparação entre os dados obtidos do modelo matemático da literatura (LIAPIS e SADIKOGLU,1997) resolvido por LIAPIS e SADIKOGLU (1997), os dados obtidos do modelo matemático da literatura (LIAPIS e SADIKOGLU,1997) resolvido como descrito no Capítulo III, os dados obtidos do modelo matemático da literatura (LIAPIS e SADIKOGLU,1997) sem o termo quadrático resolvido como descrito no Capítulo III e os dados obtidos com o modelo matemático desenvolvido neste trabalho.

Tabela IV.4.1: Desvio padrão referente a quantidade de água removida.

TEMPO (H)	LITORG	LITPROG	LITSTQ	NOVO MOD
3	2,23	46,53	49,10	18,41
4	12,66	23,91	26,17	3,43
5	13,80	13,97	16,09	1,12
6	12,01	8,27	10,31	2,54
7	8,98	4,51	6,50	2,73
8	5,35	1,83	3,78	2,35
9	1,38	0,20	1,72	1,70
10	2,76	1,80	0,10	0,92
11	7,01	3,10	1,22	0,09
MÉDIA	7,97	6,86	7,58	1,74

LITORG = dados obtidos do modelo matemático da literatura (LIAPIS e SADIKOGLU,1997) resolvido por LIAPIS e SADIKOGLU (1997)

LITPROG = os dados obtidos do modelo matemático da literatura (LIAPIS e SADIKOGLU,1997) resolvido como descrito no Capítulo III

LITSTQ = os dados obtidos do modelo matemático da literatura (LIAPIS e SADIKOGLU,1997) sem o termo quadrático resolvido como descrito no Capítulo III

NOVOMOD = dados obtidos com o modelo matemático desenvolvido neste trabalho

MÉDIA = desvio padrão médio

Tabela IV.4.2: Desvio padrão referente a quantidade de água residual.

TEMPO (H)	LITORG	LITPROG	LITSTQ	NOVOMOD
14	40,88	55,04	8,01	4,92
15	50,21	56,97	2,41	2,19
16	55,26	58,81	2,89	0,05
17	62,32	60,58	7,92	1,80
18	67,10	62,27	12,71	2,89
19	70,44	63,88	17,22	3,37
20	71,53	65,45	21,52	2,96
21	76,02	66,93	25,58	1,72
MÉDIA	61,72	61,24	12,28	2,49

LITORG = dados obtidos do modelo matemático da literatura (LIAPIS e SADIKOGLU,1997) resolvido por LIAPIS e SADIKOGLU (1997)

LITPROG = os dados obtidos do modelo matemático da literatura (LIAPIS e SADIKOGLU,1997) resolvido como descrito no Capítulo III

LITSTQ = os dados obtidos do modelo matemático da literatura (LIAPIS e SADIKOGLU,1997) sem o termo quadrático resolvido como descrito no Capítulo III

NOVOMOD = dados obtidos com o modelo matemático desenvolvido neste trabalho

MÉDIA = desvio padrão médio

Através destes valores observa-se que o novo modelo matemático aproxima-se mais dos dados reais que os outros modelos apresentados.

## IV.5. VALIDAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO PROPOSTO

Neste item será apresentada a validação do modelo matemático proposto com os dados industriais de uma planta de café solúvel em operação contínua. Nas Figuras IV.5.1 e IV.5.2 visualiza-se, respectivamente, os dados para quantidade de água removida e quantidade de água residual para secagem de café.

Por contrato e envolvendo ética profissional não é possível dispor dos dados utilizados para fazer a validação do modelo matemático desenvolvido mostrando apenas os resultados finais.

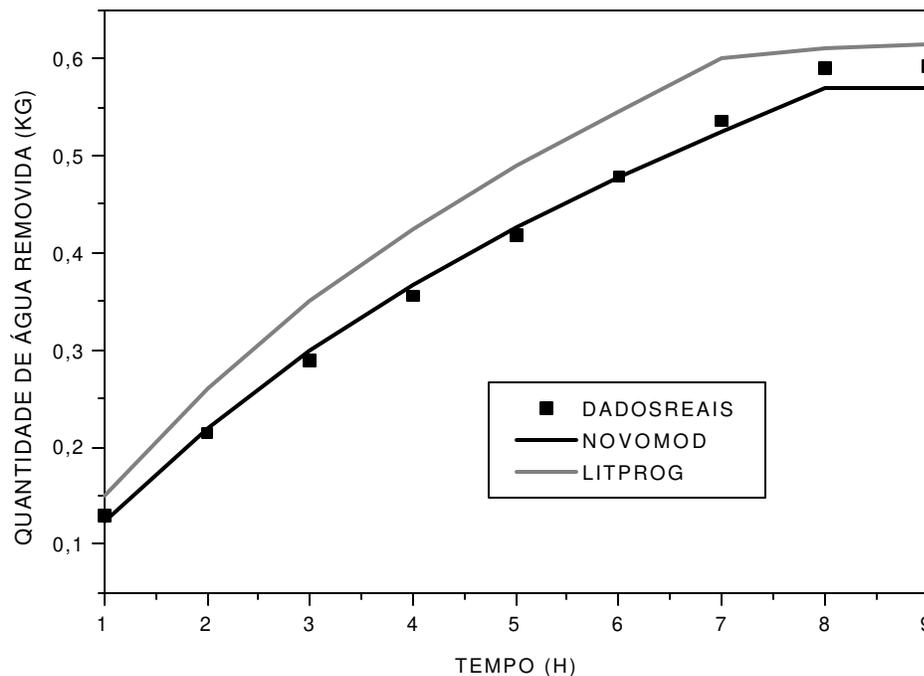


Figura IV.5.1: Quantidade de água removida versus o tempo durante o estágio de secagem primária do processo de “freeze drying” do café solúvel. DADOSREAIS = dados reais, NOVOMOD = modelo matemático proposto e LITPROG = dados obtidos através do modelo matemático da literatura (LIAPIS e SADIKOGLU, 1997).

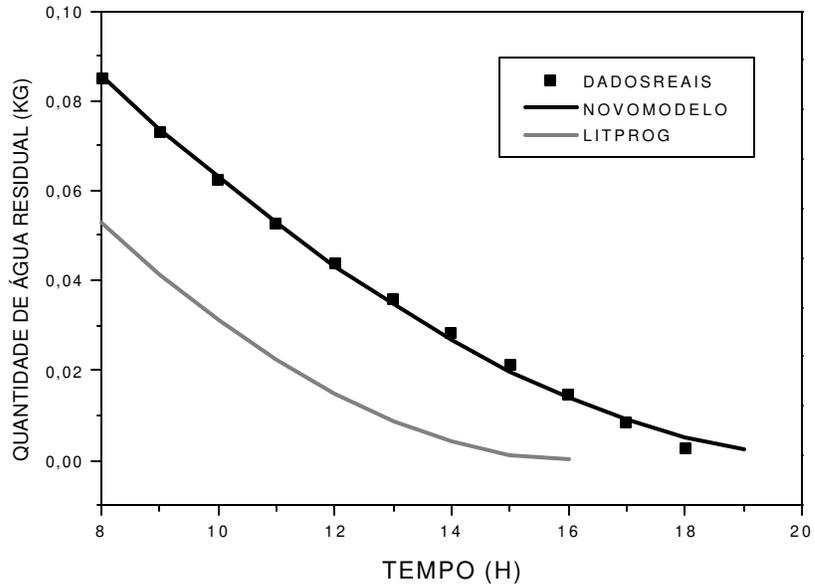


Figura IV.5.2: Quantidade de água residual versus o tempo durante o estágio de secagem secundária do processo de “freeze drying” do café solúvel. DADOSREAIS = dados reais, NOVOMOD = modelo matemático proposto e LITPROG = dados obtidos através do modelo matemático da literatura (LIAPIS e SADIKOGLU, 1997).

## IV.6. CONCLUSÃO

Observando as Figuras IV.2.2, IV.2.3, IV.4.2 e IV.4.3 mais as Tabelas IV.4.1 e IV.4.2 chega-se à conclusão de que o modelo matemático desenvolvido representa melhor o processo de liofilização do que o modelo da literatura.

Através da observação das Figuras IV.5.1 e IV.5.2 conclui-se que o modelo matemático desenvolvido representa bem o processo de liofilização de café solúvel.

O modelo matemático desenvolvido representa bem processos onde a matéria prima é uma solução.

## **CAPÍTULO V: OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE LIOFILIZAÇÃO**

A otimização é uma ferramenta através da qual pode-se resolver problemas referentes a projeto, construção, operação, controle e análise de plantas. Também é uma das principais ferramentas quantitativas no mecanismo de tomada de decisões visando a operação com alto nível de desempenho.

LIAPIS et al. (2001) apresentaram uma proposta de como diminuir o consumo de energia, otimizando o processo de liofilização a partir da formação dos poros no congelamento. Como neste trabalho a análise enfoca os estágios de secagem, não será feita a otimização referente ao estágio de congelamento.

Neste capítulo será estudada a otimização do processo de liofilização, tanto para o processo do leite desnatado como para o café solúvel, através do modelo matemático desenvolvido no capítulo anterior. Será utilizado o método da Programação Quadrática Sucessiva (SQP) para resolução das equações não lineares que compõem o novo modelo matemático. O objetivo da otimização neste trabalho é a redução do tempo de secagem, que entre outras implicações, leva à redução do consumo de energia.

### **V.1. PROGRAMAÇÃO QUADRÁTICA SUCESSIVA (SQP)**

Existem diversas subrotinas para problemas de programação não linear por SQP. Dentre estas rotinas encontram-se SPRNLP (da Boeing), VS02AD (da Harwell library), MATLAB (do MATLAB Optimization toolbox), NLPQL (de Schittkowski) e outras.

Para a otimização do processo de liofilização optou-se pela subrotina NLPQL desenvolvida por SCHITTKOWSKY (1985). A subrotina NLPQL resolve problemas gerais de programação não linear e adaptou-se bem ao modelo matemático utilizado. A Figura V.1.1 apresenta um algoritmo simplificado do programa desenvolvido para resolver o modelo matemático, apresentado no capítulo anterior, implementado com subrotinas de otimização.

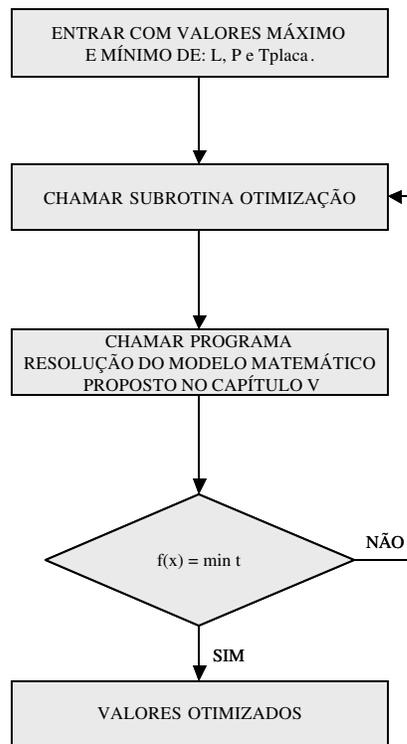


Figura V.1.1: Algoritmo simplificado da otimização do processo de liofilização.

### V.1.1. OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE LIOFILIZAÇÃO DO LEITE DESNATADO

No processo de liofilização o maior problema é o tempo de secagem; quanto maior o tempo, maior o gasto de energia. Por isso utilizou-se como função objetivo ( $f(x)$ ) minimizar o tempo de secagem como é mostrado na Equação V.1.1. Baseado nos resultados da análise de sensibilidade paramétrica manipulou-se a espessura de matéria prima colocada sobre a bandeja do liofilizador ( $L$ ). Além de  $L$  também se escolheu duas variáveis de operação que são de fácil de manipulação: pressão na câmara de secagem ( $P$ ) e a temperatura das placas sob a bandeja ( $T_{placa}$ ).

$$f(x) = \min t \quad (V.1.1)$$

Como não é possível otimizar ao mesmo tempo os dois estágios de secagem, enfocou-se a otimização no primeiro estágio de secagem que se refere ao estágio

em que ocorre a maior remoção de água. Depois de otimizar o primeiro estágio analisaram-se os resultados para o segundo estágio. Na Tabela V.1.1 se encontram os limites de variação dos valores de L, P e Tplaca e seus valores otimizados. Estes valores podem ser escolhidos baseados num grande conhecimento do processo estudado ou pode-se escolher o limite de operação do equipamento levando em conta a qualidade do produto. Nas Figuras V.1.2 e V.1.3 estão os resultados com e sem otimização para o processo de liofilização do leite desnatado.

Observando as Figuras V.1.2 e V.1.3 nota-se que se obteve uma melhoria significativa no processo de liofilização do leite desnatado. Para se chegar à mesma quantidade de água removida se utilizou metade do tempo do processo sem otimização. Isto também comprova que o processo de liofilização é bastante sensível à mudança de valores de algumas variáveis manipuladas, como já descrito anteriormente no planejamento fatorial realizado. A quantidade de água residual no processo otimizado é 64% menor do que no processo sem otimização, atestando maior eficiência após otimização.

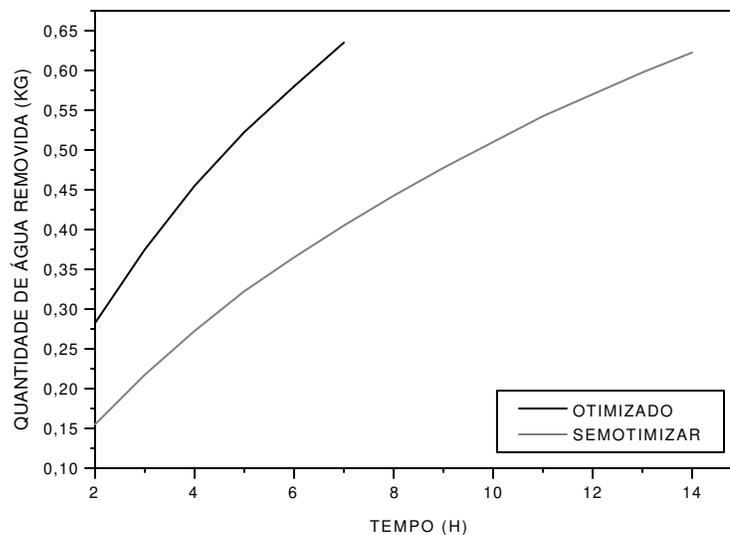


Figura V.1.2: Quantidade de água removida versus o tempo durante o estágio de secagem primária do processo de “freeze drying” do leite desnatado. Comparação dos dados sem otimizar (SEMOTIMIZAR) com os dados otimizados.

Tabela V.1.1: Limites de variação dos valores de L, P e Tplaca e valores otimizados.

Variáveis	Valor máximo	Valor mínimo	Valor otimizado
L (m)	0,04	0,015	0,018
P(N/m <sup>2</sup> )	32,84	1,14	7,48
Tplaca (K)	333,24	292,27	314,12

Os níveis das variáveis foram escolhidos de acordo com os limites do processo e do equipamento.

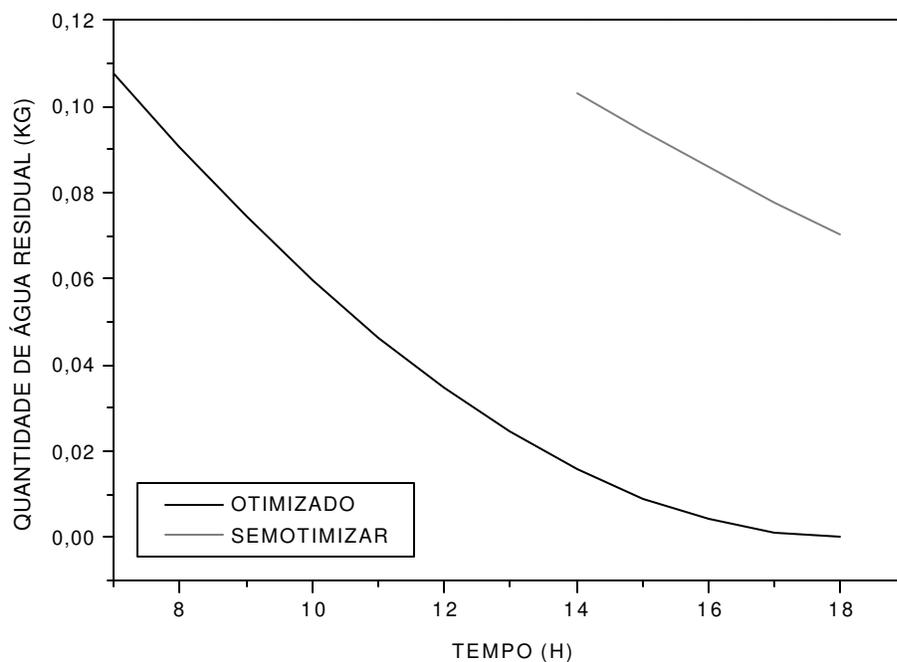


Figura V.1.3: Quantidade de água residual versus o tempo durante o estágio de secagem secundária do processo de “freeze drying” do leite desnatado. Comparação dos dados sem otimizar (SEMOTIMIZAR) com os dados otimizados.

## V.1.2. OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE LIOFILIZAÇÃO DO CAFÉ SOLÚVEL

A otimização do processo de liofilização para o café solúvel foi realizada da mesma forma que para o processo do leite desnatado. As variáveis escolhidas para otimização foram: espessura de matéria prima colocada sobre a bandeja do liofilizador (L), pressão na câmara de secagem (P) e a temperatura das placas sob a bandeja (T<sub>placa</sub>). Os níveis das variáveis da otimização deste processo não poderão ser apresentados por motivos contratuais.

Nas Figuras V.1.4 e V.1.5 encontram-se os resultados com e sem otimização para o processo de liofilização do café solúvel.

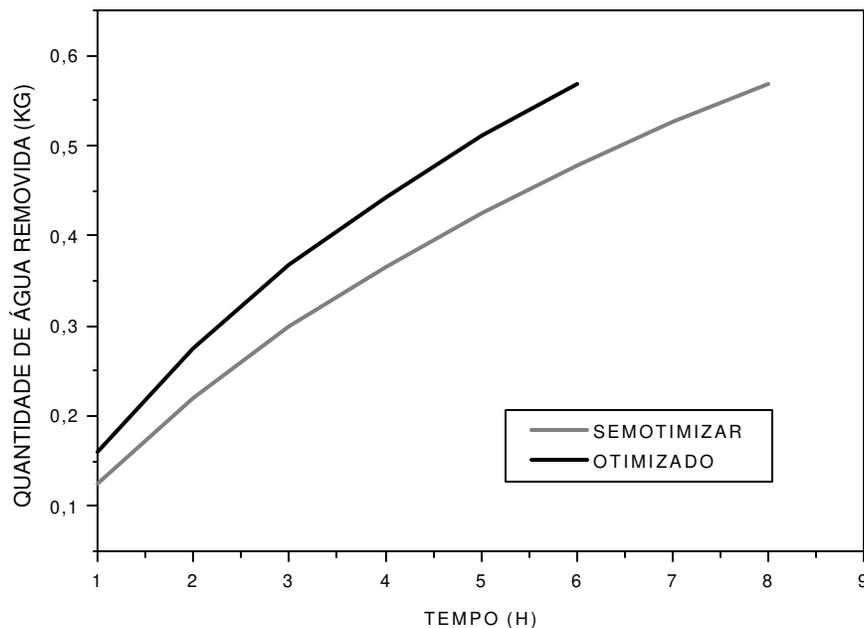


Figura V.1.4: Quantidade de água removida versus o tempo durante o estágio de secagem primária do processo de “freeze drying” do café solúvel. Comparação dos dados sem otimizar (SEMOTIMIZAR) com os dados otimizados.

Observando as Figuras V.1.4 e V.1.5 nota-se que se obteve uma melhoria significativa no processo de liofilização do café solúvel. Para se chegar a mesma quantidade de água removida necessitou-se de duas horas a menos do tempo do processo sem otimização. Chega-se a uma quantidade residual de água menor em um menor tempo de secagem do que no processo sem otimização, atestando maior eficiência após otimização.

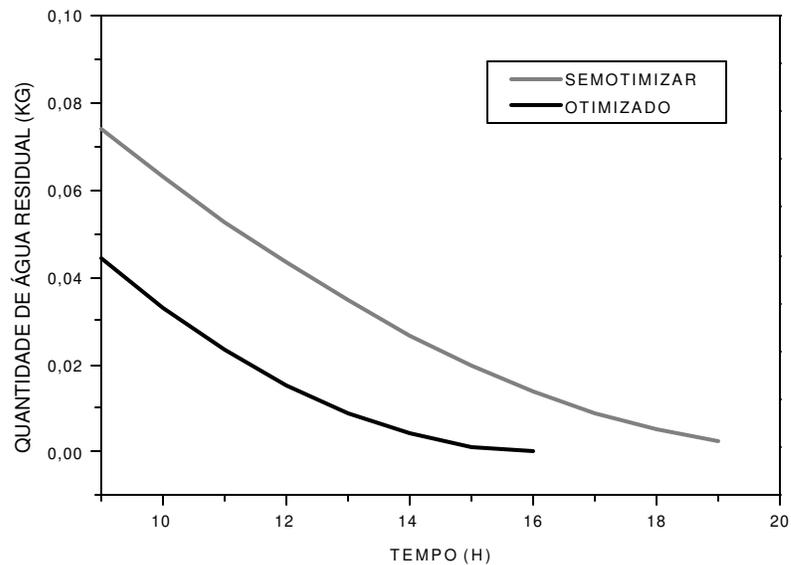


Figura V.1.5: Quantidade de água residual versus o tempo durante o estágio de secagem secundária do processo de “freeze drying” do café solúvel. Comparação dos dados sem otimizar (SEMOTIMIZAR) com os dados otimizados.

## V.2. CONCLUSÃO

Analisando os resultados dos itens V.1.1 e V.1.2 conclui-se que a otimização do processo de liofilização é uma ferramenta de extrema importância que deve ser utilizada para diminuir o tempo de processamento, ou seja, diminuir o custo do processo. Observa-se também que o processo é muito sensível e que pequenas alterações podem produzir grandes progressos.

## CAPÍTULO VI: ANÁLISE DAS VARIÁVEIS

Neste capítulo será mostrado o planejamento fatorial executado após a otimização do processo de liofilização apresentado no capítulo anterior. O objetivo é analisar as variáveis de fácil manipulação para desenvolvimento de estratégias de operação e controle avançado de processo.

### VI.1. PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO PARA O PROCESSO DO LEITE DESNATADO

Utilizou-se para o planejamento fatorial as mesmas variáveis manipuladas do Capítulo V, a saber: espessura de matéria prima colocada sobre a bandeja do liofilizador (L), pressão na câmara de secagem (P) e a temperatura das placas sob a bandeja (Tplaca). As variáveis escolhidas são as de fácil manipulação em um processo real (experimental ou industrial).

O planejamento fatorial completo consistiu de  $2^3$  ensaios mais um ensaio no ponto central. Foi analisada a quantidade de água removida (kg) para 1 kg de matéria prima como base de cálculo.

Na Tabela VI.1.1 são apresentados os níveis das variáveis utilizadas no planejamento fatorial completo.

Tabela VI.1.1: Níveis das variáveis para o processo de liofilização do leite desnatado: espessura de matéria prima colocada sobre a bandeja do liofilizador (L) (m), temperatura da placa (Tplaca) e pressão total (P) ( $N/m^2$ ) utilizadas no planejamento fatorial completo.

	L	P	Tplaca
Nível -1	0,015	1,12	295,00
Nível 0	0,018	7,48	314,12
Nível +1	0,022	13,83	333,24

A matriz do planejamento fatorial completo é apresentada na Tabela VI.1.2, para a quantidade de água removida para um período de seis horas de secagem, ou seja, no primeiro estágio da secagem.

Tabela VI.1.2: Matriz do planejamento fatorial completo.

ENSAIOS	L	P	Tplaca	Quantidade de água removida
1	-1	-1	-1	0,225
2	1	-1	-1	0,083
3	-1	1	-1	0,630
4	1	1	-1	0,590
5	-1	-1	1	0,225
6	1	-1	1	0,083
7	-1	1	1	0,630
8	1	1	1	0,590
9	0	0	0	0,587

Na Tabela VI.1.3 encontram-se os efeitos do planejamento (alteração na resposta causada pela variável ou interação de variáveis a alterações nos níveis das mesmas) para seis horas de secagem. Somente a variável P apresenta efeito significativo para um nível de confiança de 95%. A variável L apresenta efeito para um nível de confiança 55% e a Tplaca não apresenta nível de confiança requerido. Quando P tem seu valor mudado do nível inferior para o superior, a quantidade de água removida é 46% maior. O valor de L deve ser mantido o mais próximo do nível inferior porque quando seu valor é aumentado, dentro da faixa estudada, causa uma diminuição na remoção da quantidade de água. Isto também pode ser observado nas Figuras VI.1.1 e VI.1.2.

Tabela VI.1.3: Efeito estimado para a quantidade de água removida obtida através de um planejamento fatorial completo.

	Efeito	E. Padrão	t(2)	P	-95%	95%
Média	0,404	0,046	8,874	0,013	0,208	0,601
(1)L	-0,091	0,097	0,941	0,446	-0,507	0,325
(2)P*	0,456	0,097	4,718	0,042	0,040	0,872
(3)Tplaca	-1,3.10-6	0,097	-1,3.10-5	0,999	-0,416	0,416
(4)1 e 2	0,051	0,097	0,526	0,651	-0,365	0,467
(5)1 e 3	-7,5.10-7	0,097	-7,8.10-6	0,999	-0,416	0,416
(6)2 e 3	-7,5.10-7	0,097	-7,8.10-6	0,999	-0,416	0,416

\* significativo para um nível de confiança de 95%

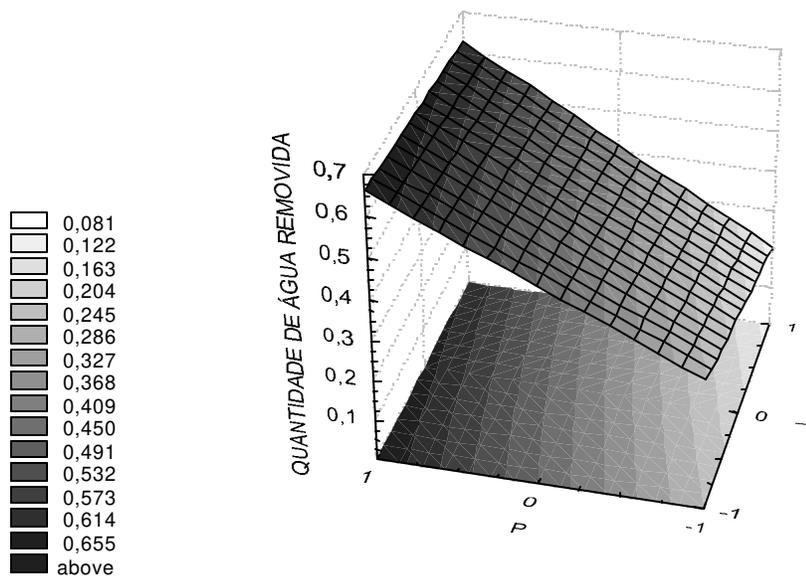


Figura VI.1.1: Superfície de resposta para quantidade de água removida no processo de liofilização do leite desnatado expresso como função de: L e P.

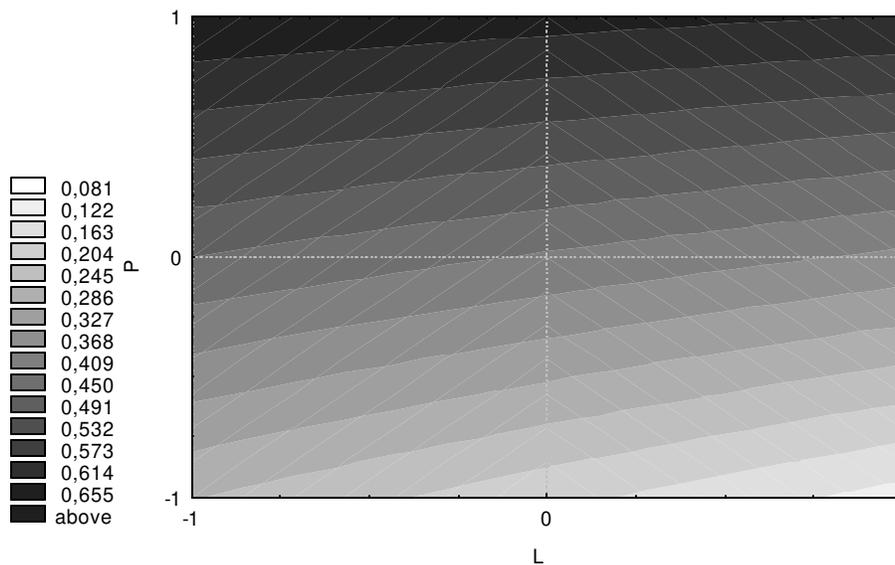


Figura VI.1.2: Diagrama de contorno para quantidade de água removida no processo de liofilização do leite desnatado expresso como função de: L e P.

A Figura VI.1.3 foi construída com base nos planejamentos executados para cada tempo e através dela é possível observar as respostas das variáveis no domínio do tempo. O efeito de interação entre L e Tplaca, o efeito de interação entre P e Tplaca e o efeito de Tplaca não causam alteração na quantidade de água removida do processo, de liofilização na faixa de valores estudados. O efeito de interação entre L e P causa, em parte do processo um decréscimo na remoção da água seguido de progressivo aumento, ou seja, o aumento da espessura da camada junto com o aumento da pressão na câmara causam diminuição da quantidade de água removida até cerca de quatro horas e meia de processamento e após este tempo causa um efeito positivo. O aumento da pressão na câmara de secagem, do nível inferior para o superior causa um aumento da quantidade de água removida até alcançar sete horas de processamento. Após este tempo tem-se uma leve queda na quantidade de água removida devido à pouca quantidade ainda existente. Quando o valor de L é aumentado do seu nível inferior para o superior ocorre o oposto que ocorre com P.

No planejamento fatorial executado neste capítulo foi escolhida a faixa de estudos baseado nos limites de cada variável para este processo. Não é adequado avaliar comparativamente o resultado do planejamento fatorial com a otimização, tendo em vista que a otimização realizada e apresentada no capítulo anterior, leva em conta a análise para todo o período de secagem, enquanto que a análise realizada neste capítulo leva em conta um ponto de cada vez. Na verdade a otimização foi realizada num processo dinâmico e o planejamento para cada intervalo de tempo.

## **VI.2. PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO PARA O PROCESSO DO CAFÉ SOLÚVEL**

Utilizou-se para o planejamento fatorial as mesmas variáveis manipuladas do item VI.1, a saber: espessura de matéria prima colocada sobre a bandeja do liofilizador (L), pressão na câmara de secagem (P) e a temperatura das placas sob a

bandeja (Tplaca). As variáveis escolhidas são as de fácil manipulação em um processo real (experimental ou industrial).

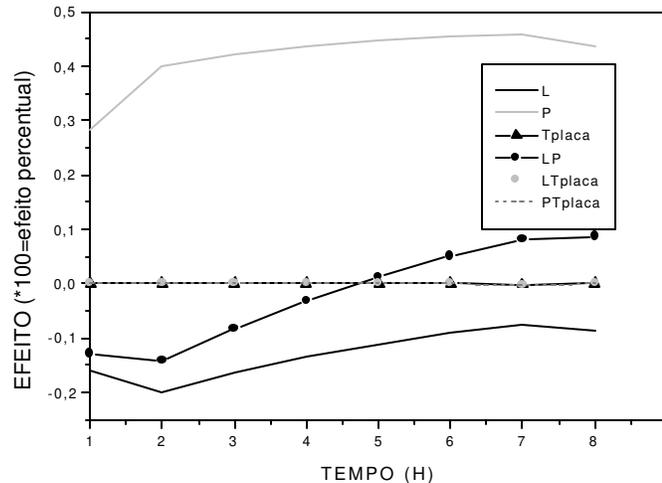


Figura VI.1.3: Efeito em função do tempo de secagem para: espessura de matéria prima colocada sobre a bandeja do liofilizador (L), temperatura da placa (Tplaca), pressão total (P), interação entre L e P (LP), interação entre L e Tplaca (LTplaca) e interação de P e Tplaca (PTplaca).

O planejamento fatorial completo consistiu de  $2^3$  ensaios mais ensaios no ponto central para a quantidade de água removida.

Os níveis das variáveis que participaram do planejamento fatorial completo não serão apresentados devido a não autorização para divulgação dos dados industriais.

A matriz do planejamento fatorial completo é apresentada na Tabela VI.2.1, bem como a quantidade de água removida para um período de seis horas de secagem. Este tempo foi escolhido porque engloba mais da metade do estágio primário de secagem ou até o final deste estágio dependendo do ensaio em questão.

Tabela VI.2.1: Matriz do planejamento fatorial completo.

ENSAIOS	L	P	Tplaca	Quantidade de água removida
1	-1	-1	-1	0,600
2	1	-1	-1	0,413
3	-1	1	-1	0,610
4	1	1	-1	0,471
5	-1	-1	1	0,600
6	1	-1	1	0,413
7	-1	1	1	0,610
8	1	1	1	0,471
9	0	0	0	0,568

Na Tabela VI.2.2 encontram-se os efeitos do planejamento. Somente a variável L apresenta efeito significativo para um nível de confiança de 95%. A variável P apresenta efeito para um nível de confiança 75% e a Tplaca não apresenta confiança de resultado. Quando P tem seu valor passado do nível inferior para o superior, a quantidade de água removida é 3% maior. O valor de L deve ser mantido o mais próximo do nível inferior porque quando seu valor é aumentado, dentro da faixa estudada, causa uma diminuição na remoção da quantidade de água. Isto também pode ser observado nas Figuras VI.2.1 e VI.2.2.

Tabela VI.2.2: Efeito estimado para a quantidade de água removida obtida através de um planejamento fatorial completo.

	Efeito	E. Padrão	t(2)	P	-95%	95%
Média	0,53	0,01	52,92	0,00	0,49	0,57
(1)L*	-0,16	0,02	-7,70	0,02	-0,25	-0,07
(2)P	0,03	0,02	1,60	0,25	-0,06	0,13
(3)Tplaca	0,00	0,02	0,00	1,00	-0,09	0,09
(4)1 e 2	0,02	0,02	1,13	0,38	-0,07	0,12
(5)1 e 3	0,00	0,02	0,00	1,00	-0,09	0,09
(6)2 e 3	0,00	0,02	0,00	1,00	-0,09	0,09

\* significativo para um nível de confiança de 95%

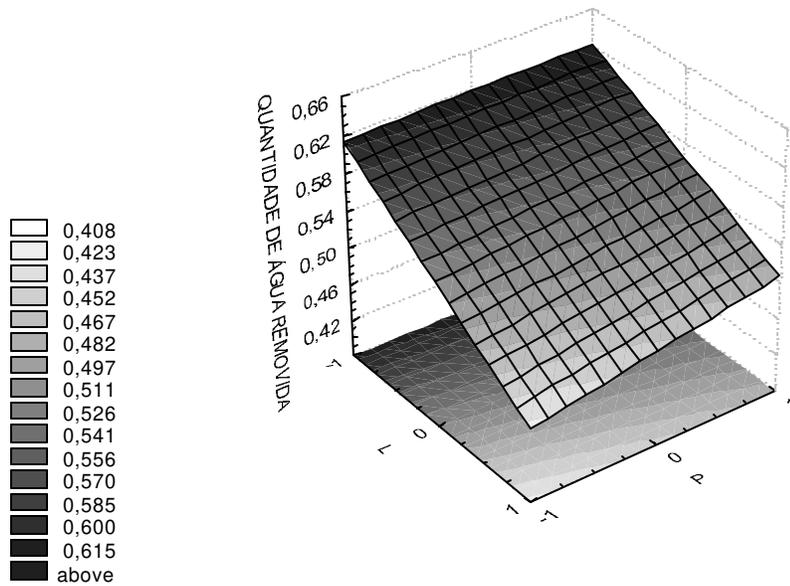


Figura VI.2.1: Superfície de resposta para quantidade de água removida no processo de liofilização do café solúvel expresso como função de: L e P.

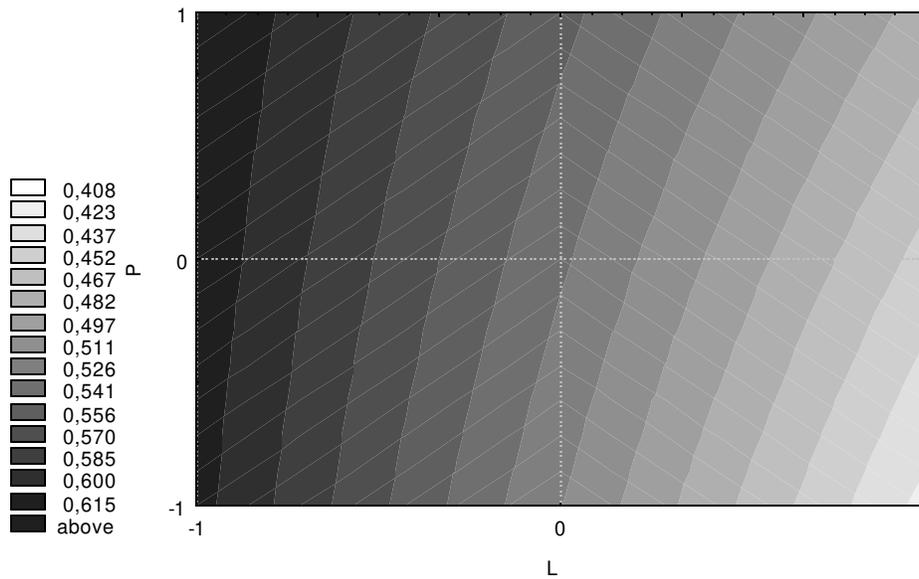


Figura VI.2.2: Diagrama de contorno para quantidade de água removida no processo de liofilização do café solúvel expresso como função de: L e P.

A Figura VI.2.3 foi construída com base nos planejamentos executados para cada tempo e através dela é possível observar as respostas no tempo. O efeito de interação entre L e Tplaca, o efeito de interação entre P e Tplaca, e o efeito de Tplaca não causam alteração na quantidade de água removida do processo de

liofilização na faixa estudada. O efeito de interação entre L e P causa em parte do processo um decréscimo na remoção da água seguido de progressivo aumento, ou seja, o aumento da espessura da camada junto com o aumento da pressão na câmara causam diminuição da quantidade de água removida até cerca de quatro horas do processo e após este tempo causa um efeito positivo. O aumento da pressão na câmara de secagem, do nível inferior para o superior causa um aumento da quantidade de água removida até alcançar quatro horas de processamento. Após este tempo tem-se uma leve queda na quantidade de água removida devido à pouca quantidade ainda existente. Quando o valor de L é aumentado do seu nível inferior para o superior ocorre o oposto que ocorre com P.

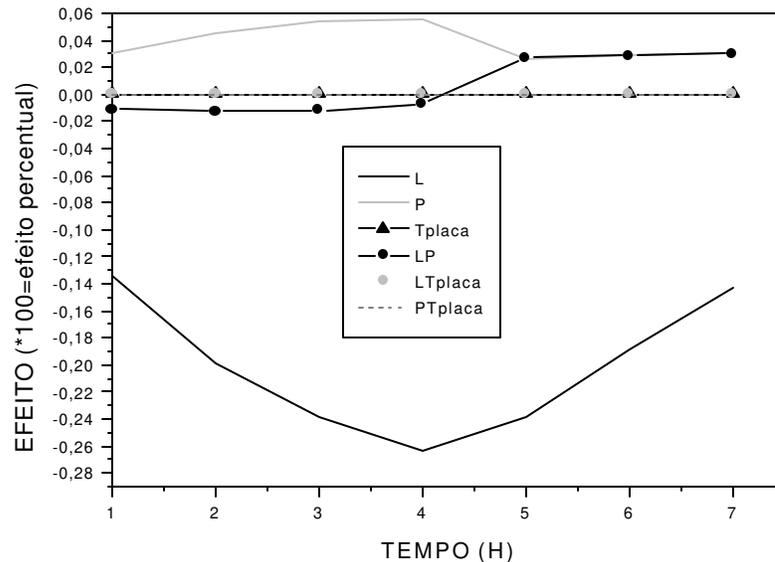


Figura VI.2.3: Efeito em função do tempo de secagem para: : espessura de matéria prima colocada sobre a bandeja do liofilizador (L), temperatura da placa (Tplaca), pressão total (P), interação entre L e P (LP), interação entre L e Tplaca (LTplaca) e interação de P e Tplaca (PTplaca).

No planejamento fatorial executado neste capítulo foi escolhida a faixa de estudos baseado nos limites de cada variável para este processo. Como foi descrito

no item anterior não é adequado avaliar comparativamente o resultado do planejamento fatorial com a otimização.

### **VI.3. CONCLUSÃO**

Para o processo de liofilização do leite desnatado o valor de espessura de material sobre a bandeja deve ser o menor possível respeitando os limites do processo. É interessante que a pressão na câmara de secagem seja mantida no nível superior conforme Tabela VI.1.1. Isto proporcionará uma maior remoção da quantidade de água do produto.

Já para o café solúvel a pressão não influencia, praticamente, no processo, mas o valor da espessura de material sobre a bandeja deve ser mantido no menor valor possível. A variável referente à espessura de material sobre a bandeja afeta tanto a quantidade de água removida que as variações da pressão, comparativamente, não causam efeito tão significativo.

## **CAPÍTULO VII: CONCLUSÕES FINAIS E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS**

A seguir serão apresentadas as conclusões finais e as sugestões de trabalhos futuros.

### **VII.1. CONCLUSÕES FINAIS**

Conforme os resultados demonstrados no Capítulo IV o modelo matemático dinâmico desenvolvido neste trabalho representa bem o processo de liofilização (BOSS et al., 2003), o que pode ser observado nos resultados apresentados. O modelo matemático proposto pode ser utilizados para diversos processos desde que a matéria prima seja uma solução. Para resolução deste modelo matemático foi desenvolvido um programa computacional e os dados obtidos foram validados para o processo de liofilização de uma planta piloto de leite desnatado e para o processo de liofilização de uma planta industrial, em operação contínua, de café solúvel.

A metodologia de Placket-Burman foi muito útil para determinar as variáveis relevantes para uma posterior otimização do processo.

O planejamento fatorial foi um método estatístico que proporcionou uma ajuda no entendimento das variáveis da liofilização e de suas interações (BOSS et al., 2003). Esta metodologia foi utilizada com sucesso para inserir termos de correção em modelos matemáticos.

Foi desenvolvida uma estratégia de otimização para o processo de liofilização, baseado nos princípios de otimização determinística utilizando-se do método SQP e do modelo proposto. Para a aplicação deste método foi desenvolvido um programa, em FORTRAN, através do qual chegou-se ao dados obtidos no Capítulo V.

A otimização foi uma ferramenta que proporcionou uma melhoria significativa na resposta dos processos estudados, obtendo, desta forma, uma

redução nos custos do processo. Necessitou-se de metade do tempo do processo não otimizado para atingir após a otimização a mesma quantidade de água removida para o processo de liofilização de leite desnatado. Para a planta industrial de café solúvel foram necessárias duas horas a menos de processamento para conseguir atingir a mesma quantidade de água removida que no processo sem otimização.

## **VII.2. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS**

Dentre as sugestões de trabalhos futuros está:

- desenvolvimento de um modelo matemático para o estágio de congelamento;
- desenvolver o processo de liofilização experimentalmente;
- desenvolvimento de estratégias de controle e implementação de um algoritmo de controle avançado para o processo de liofilização;
- utilização da técnica de planejamento fatorial para desenvolver algoritmos de controle “feedforward” para o processo de liofilização.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMIEC, J., KAMINSKI, W., MARKOWSKI, A., STRUMILLO, C. In: MUJUMDAR, A. S. **Handbook of Industrial Drying**. Nova Iorque: Marcel Dekker, 1995. p. 775-808.
- BARRESI, A. A., ELIA, A. M. Intensification of transfer fluxes and control of product properties in freeze-drying. **Chemical Engineering and Processing**. Torino, v.37, p. 347-358, June 1998.
- BOSS, E. A., COSTA, N. A., MACIEL FILHO, R., TOLEDO, E. C. V. Freeze Drying Process: Mathematical Model and Simulation. In **THE SIXTH ITALIAN CONFERENCE ON CHEMICAL AND PROCESS ENGINEERING** – IcheaP-6, 2003, Pisa – Itália. *Proceedings...*, 2003/ *Chemical Engineering Transactions*.
- BOSS, E. A., COSTA, N. A., MACIEL FILHO, R., TOLEDO, E. C. V. Dynamic Modelling and Parametric Sensitivity Analysis of Freeze Drying Process. In 4<sup>th</sup> **EUROPEAN CONGRESS OF CHEMICAL ENGINEERING-ECCE 4**, 2003, Granada – Espanha. *Proceedings...*, 2003.
- BOSS, E. A., MACIEL FILHO, R. **Análise do desempenho de plantas de extração e Óleo convencionais e de processos supercríticos**. Dissertação, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2000.
- DALGLEISH, J. McN. **Freeze drying for food industries**. Londres: Elsevier Applied Science, 1990. p. 113-189.
- GLOOR, P. J., CROSSER, O.K., LIAPIS, A.I. Dusty-Gas parameters of activate carbon adsorbent particles. **Chemical Engineering Communications**. v. 59, p. 95-105, 1987.
- JAYARAMAN, K. S., GUPTA, D. K. Drying of Fruits and Vegetable. In: MUJUMDAR, A. S. **Handbook of Industrial Drying**. Nova Iorque: Marcel Dekker, 1995. p. 643-665.

- LAND, C. M. van't. **Industrial Drying Equipment Selection and Application**. Nova Iorque: Marcel Dekker, 1991. p. 252-262.
- LIAPIS, A., BRUTTINI, R., CROSSER, O.K. Exergy analysis for the freezing stage of the freeze drying process. **Drying Technology**. Missouri, v. 19, n. 9, p. 2303-2313, 2001.
- LIAPIS, A. I., SADIKOGLU, H. Mathematical Modelling of the Primary and Secondary Drying Stages of Bulk Solution Freeze-Drying in Trays: Parameter Estimation and Model Discrimination by Comparison of the Theoretical Results with Experimental Data. **Drying Technology**. Missouri, v. 15, n 3-4, p. 791- 810, 1997.
- LIAPIS, A. I., BRUTTINI, R. A theory for the primary and secondary drying stages of stages of the “freeze drying” of pharmaceutical crystalline and amorphous solutes comparison between experimental data and theory. **Separation Technology**. Missouri, v.4, p. 144-155, Jul. 1994.
- LIAPIS, A. I., BRUTTINI, R. **Handbook of industrial drying**. Nova Iorque: Basel,1987. Capítulo 10: Freeze Drying. p.309-343.
- LIAPIS, A. I., MILLMAN, M.J., MARCHELLO, J.M. An Analysis of the Lyophilization Process Using a Sorption-Sublimation Model and Various Operational Policies. **AIChE Journal**. Missouri, v.31, n. 10, p. 1594-1604, Oct 1985.
- LICHTFIELD, R. J., LIAPIS, A. I., FARHADPOUR, F. A. Cycled pressure and near - Optimal pressure policies for a freeze dryer. **Journal of Food Technology**. Missouri, v. 16, p. 637-646, 1981.
- LICHTFIELD, R. J., LIAPIS, A. I. Optimal control of a freeze dryer – I Theoretical Development and quasi steady state analysis. **Chemical Engineering Science**. Great Britain, v. 34, n. 7, p. 975-981, 1979.

PLACKETT, R. L., BURMAN, J. P. The design of optimum multifactorial experiments. **Biometrika**. 1946, v.33, p.305-325.

REY, L. Progrès recents en lyofilisation. In: NEUMANN, K.H. **Freeze Drying of Foodstuffs**. Paris: Hermann, 1962. P. 107-126.

SAGARA, Y., ICHIBA, J. Measurement of transport properties for the dried layer of coffee solution undergoing freeze drying. **Drying Technology**. Tokyo, v. 12, n.5, p. 1081-1103, 1994.

SCHITTKOWSKI, K. NLPQL: A FORTRAN-subroutine for solving constrained nonlinear programming problems, **Annals of Operations Research**, v. 5, p. 485–500, 1985.

VILLADSEN, J., MICHELSEN, M. L. **Solution of Differential Equation Models by Polynomial Approximation**. Estados Unidos: Prentice-Hall, 1978. 446 p.

## **APÊNDICE A: MODELO MATEMÁTICO – SAGARA E ICHIBA (1994)**

Neste capítulo será estudado o modelo matemático (simples) proposto por SAGARA e ICHIBA (1994) com intuito de entender o impacto das principais variáveis presentes no processo de liofilização de café utilizando planejamento fatorial. Este modelo matemático só se aplica ao caso do café.

### **A.1. MODELO MATEMÁTICO**

Os autores do modelo tinham o objetivo de calcular as propriedades de transporte, através da camada de secagem, de uma solução de café submetida ao processo de liofilização, ou seja, eles queriam determinar a condutividade térmica e a permeabilidade para a camada de secagem. O modelo para o cálculo da condutividade térmica e da permeabilidade para a camada de secagem está demonstrado na Figura A.1.1.

Neste modelo considerou-se:

- geometria semi-infinita;
- a camada de secagem é separada da camada de congelamento por uma interface de sublimação infinitesimal e com retirada uniforme do vapor na camada de secagem.

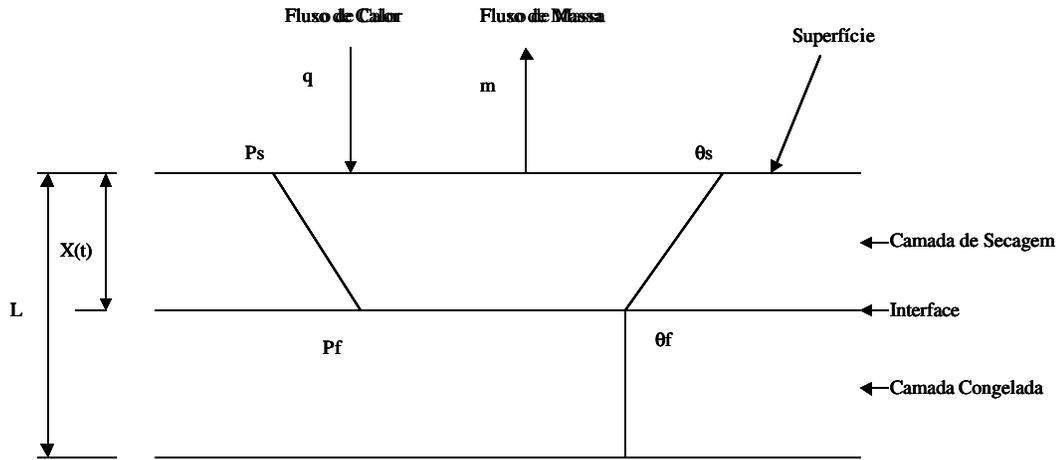


Figura A.1.1: Modelo para análise de propriedades de transporte na liofilização. Adaptado de SAGARA e ICHIBA (1994).

A expressão da taxa de transferência de calor ( $q$ ) através da camada de secagem conforme SAGARA e ICHIBA (1994):

$$q = \frac{\lambda}{x(t)} (\theta_s - \theta_f) - m \int_{\theta_f}^{\theta_s} c_p d\theta \quad (\text{A.1})$$

onde  $c_p$  é o calor específico do vapor d'água (KJ/(kg.K)),  $\lambda$  é a condutividade térmica (KW/(m.K)),  $\theta_s$  é a temperatura na superfície do fluido (K),  $\theta_f$  é a temperatura no fluido (K),  $x(t)$  é a espessura da camada de secagem em função do tempo (m/s) e  $m$  é a taxa de transferência de massa (kg/m<sup>2</sup>).

O primeiro termo do lado direito da Equação (A.1) representa a condução de calor através da camada de secagem e o segundo termo é a energia absorvida pelo vapor d'água através da camada de secagem. A distribuição da temperatura foi considerada linear no cálculo das propriedades de transporte. Similarmente, o fluxo de massa pode ser expresso por:

$$m = \frac{KM_w}{RTx(t)} (p_f - p_s) \quad (\text{A.2})$$

onde  $K$  é a permeabilidade entre a superfície do fluido e a frente de sublimação ( $\text{m}^3/\text{s}$ ),  $p_f$  é a pressão parcial do vapor d'água no fluido (Pa) e  $p_s$  é a pressão parcial do vapor d'água na superfície do fluido (Pa),  $R$  é a constante universal dos gases e  $T$  é a temperatura do fluido (K).

Como o fornecimento de calor na camada de secagem pode ser considerado como o calor dissipado como calor latente de sublimação ( $\text{KJ}/\text{m}^2$ ), a frente de sublimação e o calor empregado, podem ser representados por:

$$q = m\Delta H \quad (\text{A.3})$$

onde  $\Delta H$  é a entalpia de sublimação ( $\text{KJ}/\text{kg}$ ).

A taxa de transferência de massa pode ser relacionada com a taxa de secagem:

$$m = \rho_w L \left( -\frac{dX}{dt} \right) \quad (\text{A.4})$$

onde  $\rho_w$  é a densidade do gelo ou líquido congelado ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ),  $X$  é a fração de água remanescente no fluido e  $(-dX/dt)$  é a taxa de secagem ( $\text{kg}/(\text{m}^2.\text{s})$ ). A Figura A.1.2 mostra o agrupamento da água dentro do fluido durante o processo de sublimação.

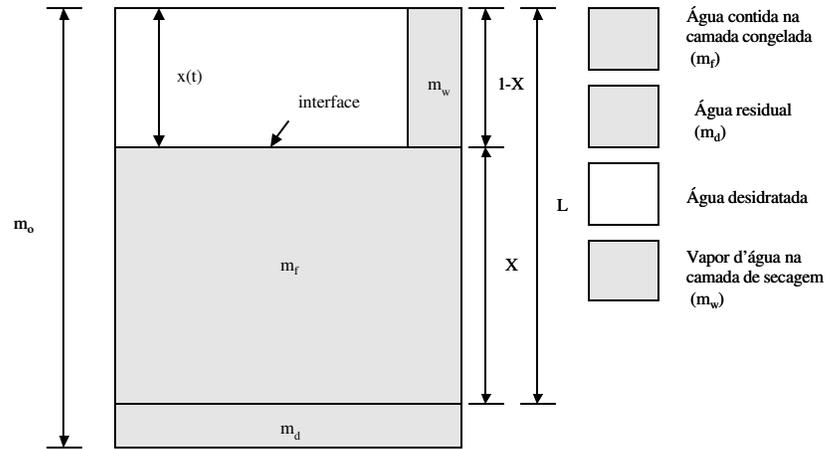


Figura A.1.2: Uma forma de representar o agrupamento da água dentro do fluido durante o processo de sublimação. Adaptado de SAGARA e ICHIBA (1994).

De acordo com a configuração da Figura A.1.2, a fração X pode ser expressa como:

$$X = (m_d + m_f + m_w) / m_o \quad (\text{A.5})$$

onde  $m_d$  é a água residual (kg),  $m_f$  é a água contida na camada congelada (kg),  $m_w$  é o vapor d'água na camada de secagem (kg) e  $m_o$  é a água inicial (kg).

Negligenciando a massa de vapor d'água bem como a água residual, os quais não fazem parte na decisão da posição na interface, X pode ser aproximado como:

$$X = m_f / (m_o - m_d) \quad (\text{A.6})$$

Concordando com isto, considera-se a completa secagem exceto a água residual, desta forma a espessura da camada de secagem pode ser expressa em termo da fração de água remanescente, X:

$$x(t) = (1 - X)L \quad (\text{A.7})$$

Substituindo a Equação (A.4) na Equação (A.3):

$$q = \rho_w L \Delta H \left( -\frac{dX}{dt} \right) \quad (\text{A.8})$$

Substituindo as Equações (A.8) e (A.2) na Equação (A.1):

$$\rho_w L \Delta H \left( -\frac{dX}{dt} \right) = \frac{\lambda}{x(t)} (\theta_s - \theta_f) - \frac{KM_w}{RTx(t)} (p_f - p_s) \int_{\theta_f}^{\theta_s} c_p d\theta \quad (\text{A.9})$$

Rearranjando-se a equação acima chega-se a uma equação para taxa de secagem:

$$\left( -\frac{dX}{dt} \right) = \frac{\lambda}{\rho_w L \Delta H x(t)} (\theta_s - \theta_f) - \frac{KM_w}{\rho_w L \Delta H RT x(t)} (p_f - p_s) \int_{\theta_f}^{\theta_s} c_p d\theta \quad (\text{A.10})$$

Conforme SAGARA e ICHIBA (1994), as propriedades de transporte dependem principalmente da natureza da estrutura na camada de secagem e dos fatores de operação como a temperatura e a pressão. Numa planta comercial a concentração de soluto é um fator crítico e decisivo que governa a estrutura da matriz formada e mantida durante a sublimação.

## A.2. PLANEJAMENTO FATORIAL

O planejamento fatorial destina-se a calcular os efeitos das variáveis produzindo, ao mesmo tempo, alterações em todas as variáveis do processo e medindo, estatisticamente, os efeitos principais e de interação entre elas.

### A.2.1. ESPECIFICAÇÕES

Um programa, em FORTTRAN 6.1 foi desenvolvido para resolver o modelo de SAGARA e ICHIBA (1994). O método utilizado para resolução das equações foi o Runge-Kutta de 4ª ordem. Na Figura A.2.1 encontra-se o algoritmo simplificado do modelo matemático referente ao programa desenvolvido.

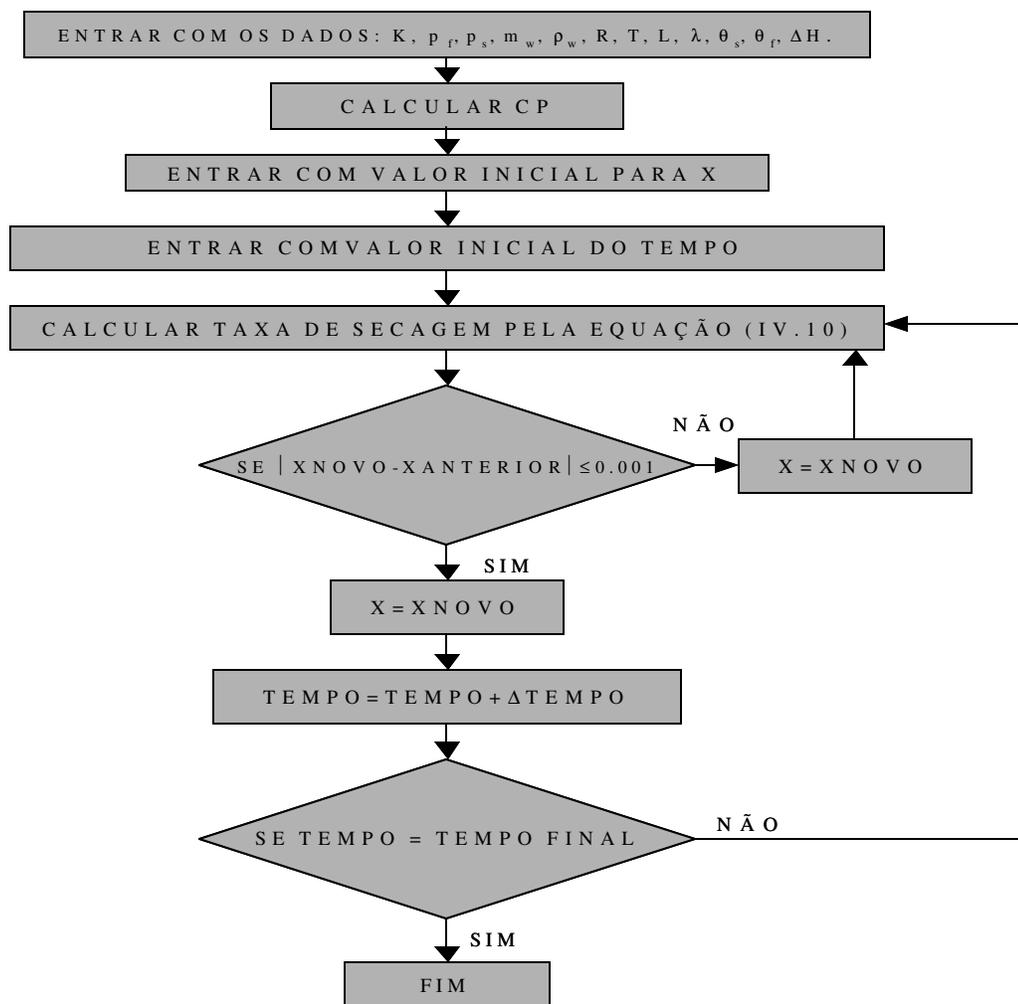


Figura A.2.1: Algoritmo simplificado do programa desenvolvido para a resolução matemática do modelo da literatura.

Foram realizados dois planejamentos fatoriais. O primeiro foi um planejamento fracionário  $2^{7-2}$  para identificar as variáveis de maior importância. O segundo planejamento foi um planejamento fatorial completo  $2^4$  com pontos axiais.

### A.2.2. PLANEJAMENTO FATORIAL FRACIONÁRIO

As variáveis escolhidas foram:

- L: espessura especificada na Figura A.1.2;
- $\theta_s$  : temperatura na superfície da amostra;
- $\theta_f$  : temperatura no fluido;
- $p_s$ : pressão parcial do vapor d'água na superfície do fluido;
- $p_f$  : pressão parcial do vapor d'água no fluido;
- K: permeabilidade entre a superfície do fluido e a frente de sublimação;
- $\lambda$  : condutividade térmica .

Escolheu-se as temperaturas e pressões na superfície do fluido e no fluido porque desta forma é possível obter relações entre a pressão e a temperatura para uso posterior. Para o estudo das variáveis seria necessário apenas ou as temperaturas, ou as pressões. Os níveis em que as variáveis foram submetidas no planejamento fatorial encontram-se na Tabela A.2.1.

Tabela A.2.1: Variáveis submetidas à análise de sensibilidade.

Variáveis	Nível : -1	Nível : 0	Nível : +1
L(m)	0,036	0,04	0,044
$\theta_s$ (K)	309,465	343,85	378,235
$\theta_f$ (K)	229,095	254,55	280,005
$p_s$ (Pa)	9	10	11
$p_f$ (Pa)	107,1	118,9	130,79
K(m <sup>3</sup> /s)	0,05625	0,0625	0,06875
$\lambda$ (w/(mK))	175,5	195	214,5

A seguir apresenta-se a Tabela A.2.2 com os efeitos percentuais principais de cada variável, exceto as pressões devido a dependência com as temperaturas. Neste planejamento não é possível analisar os efeitos de interação porque diminuiu-se os graus de liberdade quando diminuiu-se a quantidade de experimentos a serem realizados. Neste caso ao invés de serem realizados  $2^7$  simulações realizou-se  $2^{7-2}$  o que implica num menor grau de liberdade, impossibilitando a análise da interação entre as variáveis.

Tabela A.2.2: Efeitos principais das variáveis analisadas no planejamento fatorial fracionário  $2^{7-2}$ .

Tempo(h)	L	$\theta_s$	$\theta_f$	$\lambda$	K
0	0,00000	0,000000	0,00000	0,000000	0,00000
2	-2,58918	4,101593	-2,19145	1,105921	0,00747
3	-0,73911	1,180445	-0,65591	0,306287	-0,01425
4	-0,42871	0,687069	-0,38796	0,175325	-0,01232
5	-0,30152	0,484165	-0,27579	0,122402	-0,01025
6	-0,23243	0,373678	-0,21403	0,093910	-0,00868
7	-0,18906	0,304212	-0,17491	0,076137	-0,00749
8	-0,15932	0,256509	-0,14789	0,064004	-0,00658
9	-0,13765	0,221731	-0,12811	0,055198	-0,00587
10	-0,12117	0,195253	-0,11300	0,048517	-0,00529
11	-0,10821	0,174423	-0,10108	0,043277	-0,00481
12	-0,09775	0,157607	-0,09143	0,039057	-0,00441
13	-0,08914	0,143747	-0,08347	0,035585	-0,00408
14	-0,08192	0,132128	-0,07678	0,032680	-0,00379
15	-0,07578	0,122246	-0,07109	0,030213	-0,00353
16	-0,07050	0,113739	-0,06618	0,028092	-0,00331
17	-0,06590	0,106339	-0,06191	0,026249	-0,00312
18	-0,06187	0,099843	-0,05815	0,024633	-0,00295
19	-0,05830	0,094094	-0,05483	0,023204	-0,00279
20	-0,05513	0,088972	-0,05186	0,021932	-0,00265
21	-0,05228	0,084378	-0,04920	0,020792	-0,00252
22	-0,04971	0,080236	-0,04680	0,019764	-0,00241
23	-0,04738	0,076481	-0,04462	0,018833	-0,00230
24	-0,04526	0,073062	-0,04264	0,017986	-0,00221
25	-0,04332	0,069935	-0,04082	0,017212	-0,00212
26	-0,04154	0,067065	-0,03915	0,016502	-0,00204
27	-0,03990	0,064421	-0,03762	0,015848	-0,00196
28	-0,03838	0,061978	-0,03620	0,015244	-0,00189
29	-0,03698	0,059713	-0,03488	0,014684	-0,00183
30	-0,03055	0,052479	-0,03879	0,009035	-0,00690

Para uma melhor visualização dos efeitos no tempo apresenta-se a seguir um gráfico (Figura A.2.2)

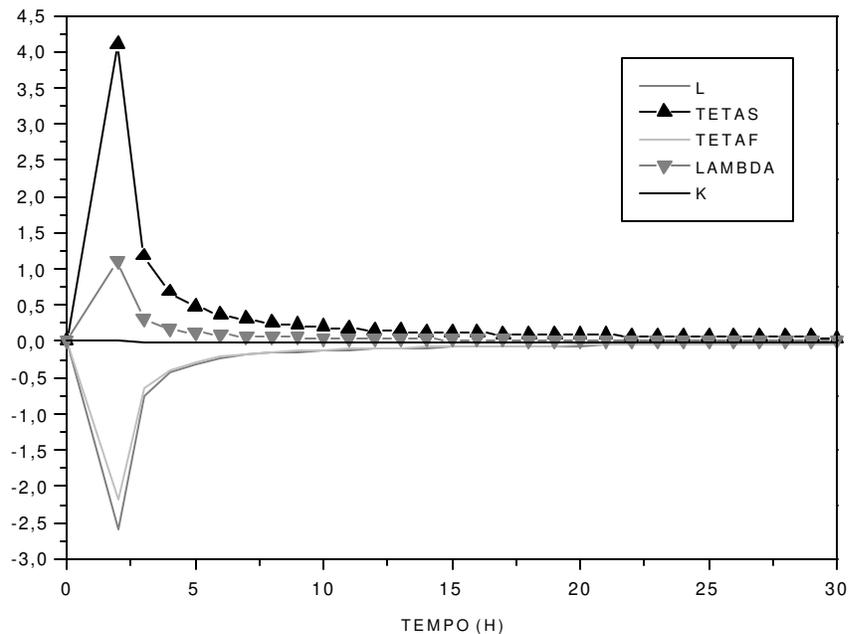


Figura A.2.2: Efeitos principais das variáveis analisadas no planejamento fatorial fracionário  $2^{7-2}$ . LAMBDA é  $\lambda$ , TETAS é  $\theta_s$  e TETAF é  $\theta_f$ .

Referente a Tabela A.2.2 e Figura A.2.2 constatou-se que a permeabilidade (K) não causa praticamente efeito na taxa de secagem. A temperatura na superfície do fluido e a condutividade térmica, quando têm seus valores aumentados do nível inferior (-1) para o nível superior (+1), causam um aumento da taxa de secagem até alcançar um tempo de 2 horas, que é o tempo em que consegue-se retirar a maior quantidade de líquido do fluido. Após este tempo o efeito começa a diminuir até praticamente zerar porque a quantidade de líquido começa a diminuir até atingindo a quantidade residual. Através da Figura A.2.2 pode-se afirmar que após 15

horas não é mais interessante prosseguir com o processo porque não há, praticamente, sublimação. A temperatura no fluido e a espessura da camada (Figura A.2.2), quando têm seus valores aumentados do nível inferior (-1) para o nível superior (+1), causam uma diminuição na taxa de secagem até alcançar um tempo de 2 horas. Após este tempo o efeito começa a aumentar até praticamente zerar, porque a quantidade de líquido começa a diminuir até atingir a quantidade residual. Conclui-se que é mais interessante trabalhar com a temperatura na superfície do fluido e a condutividade térmica no nível superior desde que estes valores não comprometam a qualidade do produto, enquanto que a temperatura do fluido e a espessura da camada devem ser mantidas no nível inferior. Quanto menor a espessura menores são as resistências na camada de secagem à transferência de calor.

### **A.2.3. PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO**

Neste item foi realizado um planejamento fatorial completo  $2^4$ . As variáveis escolhidas foram:

- L: espessura especificada na Figura A.1.2;
- $\theta_s$  : temperatura na superfície do fluido;
- $\theta_f$  : temperatura no fluido;
- $\lambda$  : condutividade térmica.

As pressões não precisam ser utilizadas porque são função da temperatura e vice-versa. A permeabilidade não vai ser utilizada porque, como foi visto no item anterior, ela praticamente não tem efeito nas faixas de valores analisados. Os níveis em que as variáveis foram submetidas no planejamento fatorial encontram-se na Tabela A.2.3.

A seguir apresenta-se a Tabela A.2.4 e Tabela A.2.5 com os efeitos percentuais principais e de interação das variáveis, respectivamente.

Tabela A.2.3: Variáveis submetidas à análise de sensibilidade.

Variáveis	Nível: $-\alpha$	Nível: -1	Nível: 0	Nível: +1	Nível: $+\alpha$
L(m)	0,015	0,02	0,025	0,03	0,035
$\theta_s$ (K)	275,08	309,465	343,85	378,235	412,62
$\theta_f$ (K)	203,64	229,095	254,55	280,005	305,46
$\lambda$ (w/(mK))	156	177,5	195	214,5	234

Tabela A.2.4: Efeitos principais das variáveis analisadas no planejamento fatorial completo  $2^4$ .

TEMPO (H)	L	$\theta_s$	$\theta_f$	$\lambda$
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
2	-12,632	11,2261	-8,0234	2,8598
3	-3,6861	3,27585	-2,3413	0,8345
4	-2,1579	1,91773	-1,3706	0,4885
5	-1,5255	1,35568	-0,9689	0,3454
6	-1,1797	1,04841	-0,7493	0,2671
7	-0,9617	0,85469	-0,6109	0,2177
8	-0,8117	0,7214	-0,5156	0,1838
9	-0,7022	0,62407	-0,4460	0,1590
10	-0,6187	0,54988	-0,3930	0,1401
11	-0,5530	0,49146	-0,3513	0,1252
12	-0,4999	0,44426	-0,3175	0,1132
13	-0,4561	0,40533	-0,2897	0,1033
14	-0,4193	0,37267	-0,2664	0,0949
15	-0,3881	0,34489	-0,2465	0,0879
16	-0,3612	0,32096	-0,2294	0,0818
17	-0,3377	0,30013	-0,2145	0,0765
18	-0,3171	0,28184	-0,2014	0,0718
19	-0,2989	0,26566	-0,1899	0,0677
20	-0,2827	0,25123	-0,1796	0,0640
21	-0,2681	0,23829	-0,1703	0,0607
22	-0,2550	0,22661	-0,1620	0,0577
23	-0,2431	0,21603	-0,1544	0,0550
24	-0,2322	0,20639	-0,1475	0,0526
25	-0,2223	0,19758	-0,1412	0,0503
26	-0,2132	0,18948	-0,1354	0,0483
27	-0,2048	0,18203	-0,1301	0,0464
28	-0,1971	0,17513	-0,1252	0,0446
29	-0,1899	0,16874	-0,1206	0,0430
30	-0,1832	0,16281	-0,1164	0,0415

Tabela A.2.5: Efeitos de interação das variáveis analisadas no planejamento fatorial completo  $2^4$ .

TEMPO(H)	L com $\theta_s$	L com $\theta_f$	L com $\lambda$	$\theta_s$ com $\theta_f$	$\theta_s$ com $\lambda$	$\theta_f$ com $\lambda$
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
2	-4,4881	3,2083	-1,1447	0,0000	1,1669	-0,8285
3	-1,3097	0,9362	-0,3340	0,0000	0,3405	-0,2418
4	-0,7667	0,5481	-0,1955	0,0000	0,1993	-0,1415
5	-0,5420	0,3874	-0,1382	0,0000	0,1409	-0,1001
6	-0,4192	0,2996	-0,1069	0,0000	0,1090	-0,0774
7	-0,3417	0,2443	-0,0871	0,0000	0,0888	-0,0631
8	-0,2884	0,2062	-0,0736	0,0000	0,0750	-0,0532
9	-0,2495	0,1784	-0,0636	0,0000	0,0649	-0,0461
10	-0,2198	0,1572	-0,0561	0,0000	0,0572	-0,0406
11	-0,1965	0,1405	-0,0501	0,0000	0,0511	-0,0363
12	-0,1776	0,1270	-0,0453	0,0000	0,0462	-0,0328
13	-0,1620	0,1158	-0,0413	0,0000	0,0421	-0,0299
14	-0,1490	0,1065	-0,0380	0,0000	0,0387	-0,0275
15	-0,1379	0,0986	-0,0352	0,0000	0,0358	-0,0255
16	-0,1283	0,0917	-0,0327	0,0000	0,0334	-0,0237
17	-0,1200	0,0858	-0,0306	0,0000	0,0312	-0,0222
18	-0,1127	0,0805	-0,0287	0,0000	0,0293	-0,0208
19	-0,1062	0,0759	-0,0271	0,0000	0,0276	-0,0196
20	-0,1004	0,0718	-0,0256	0,0000	0,0261	-0,0185
21	-0,0953	0,0681	-0,0243	0,0000	0,0248	-0,0176
22	-0,0906	0,0648	-0,0231	0,0000	0,0236	-0,0167
23	-0,0864	0,0617	-0,0220	0,0000	0,0225	-0,0159
24	-0,0825	0,0590	-0,0210	0,0000	0,0215	-0,0152
25	-0,0790	0,0565	-0,0201	0,0000	0,0205	-0,0146
26	-0,0758	0,0542	-0,0193	0,0000	0,0197	-0,0140
27	-0,0728	0,0520	-0,0186	0,0000	0,0189	-0,0134
28	-0,0700	0,0501	-0,0179	0,0000	0,0182	-0,0129
29	-0,0675	0,0482	-0,0172	0,0000	0,0175	-0,0125
30	-0,0651	0,0465	-0,0166	0,0000	0,0169	-0,0120

Para uma melhor visualização dos efeitos principais e de interação no tempo apresenta-se a seguir dois gráficos (Figura A.2.3 e Figura A.2.4).

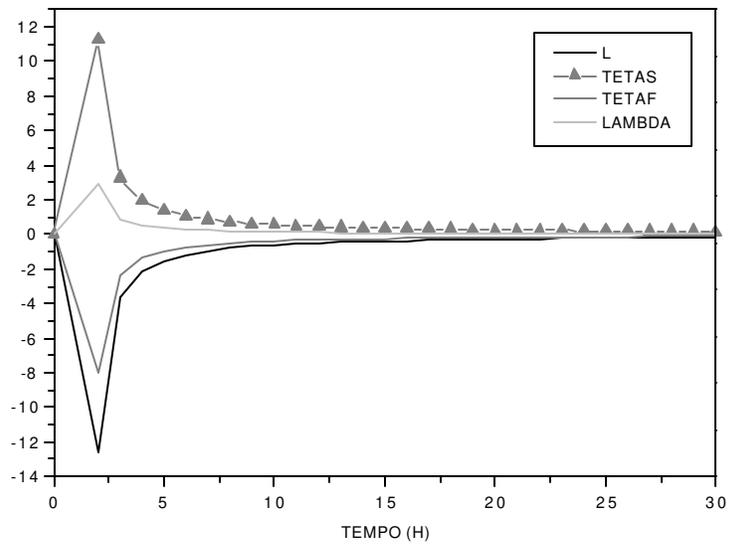


Figura A.2.3: Efeitos principais das variáveis analisadas no planejamento fatorial completo  $2^4$ . LAMBDA =  $\lambda$ , TETAS =  $\theta_s$  e TETAF =  $\theta_f$ .

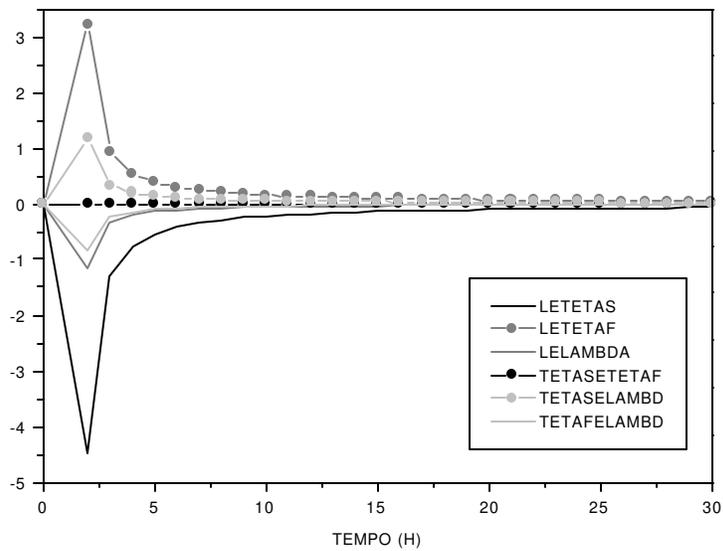


Figura A.2.4: Efeitos de interação das variáveis analisadas no planejamento fatorial completo  $2^4$ . LAMBDA ou LAMBD =  $\lambda$ , TETAS =  $\theta_s$  e TETAF =  $\theta_f$ .

#### A.2.4. CONCLUSÕES

A análise referente aos efeitos principais tem a mesma conclusão da que foi realizada no item anterior. Fazer com que a temperatura do fluido e a temperatura na superfície do fluido passem do nível inferior para o superior não provoca alteração na taxa de secagem. Ao mesmo tempo em que uma das temperaturas favorece o aumento da taxa a outra temperatura prejudica anulando desta forma o efeito provocado pelas duas temperaturas juntas.

O efeito de interação da espessura (L) com a temperatura na superfície do fluido é negativo, ou seja, quando se aumenta o valor destas duas variáveis do nível inferior para o superior ocorre uma diminuição na taxa de secagem.

O efeito de interação da espessura (L) com a temperatura no fluido deve-se ser desconsiderado porque o efeito calculado no Statistica (STA 5.0) não possui significância estatística para um nível de confiança de 95%.

O efeito de interação da espessura (L) com a condutividade têm a análise similar ao efeito de interação da espessura (L) com a temperatura na superfície do fluido.

O aumento da temperatura na superfície do fluido e da condutividade térmica provoca um efeito positivo na taxa de secagem.

O aumento da temperatura no fluido e da condutividade térmica fazem com que haja uma diminuição na taxa de secagem, ou seja, na faixa estudada apesar da condutividade térmica aumentar a taxa de secagem o aumento da temperatura no fluido ao mesmo tempo é prejudicial ao processo.

Conclui-se que dentre as variáveis a única interação que é interessante ter o valor aumentado, dentro da faixa estudada, é a temperatura no fluido com a condutividade térmica, porque apenas estas duas variáveis aumentadas ao mesmo tempo produzem um aumento da taxa de secagem.

## APÊNDICE B: TABELAS

Neste capítulo serão apresentadas algumas tabelas referentes ao Capítulo IV.

### B.1. TABELAS DO “SCREENING DESIGN”

A Tabela B.1.1 apresenta os resultados da quantidade de água removida para o estágio de secagem primária. A Tabela B.1.2 apresenta a transição entre as fases do processo de secagem e por isso aparecem vários valores nulos na Tabela. A denominação 1ºP significa que se está no primeiro estágio da secagem e 2ºP representa a secagem secundária. A Tabela B.1.3 apresenta os resultados da quantidade de água removida para o estágio de secagem secundária.

Tabela B.1.1: Resultados do “screening design”- método de Plackett e Burman para cada tempo de 1 a 9 horas.

ENSAIOS	1 hora	2 horas	3 horas	4 horas	5 horas	6 horas	7 horas	8 horas	9 horas
1	0,1547	0,2242	0,2902	0,3533	0,4139	0,4726	0,5295	0,5848	0,6390
2	0,1298	0,1779	0,2254	0,2723	0,3186	0,3646	0,4101	0,4553	0,5002
3	0,1391	0,1955	0,2503	0,3037	0,3560	0,4073	0,4577	0,5073	0,5562
4	0,1392	0,1956	0,2504	0,3039	0,3563	0,4076	0,4580	0,5076	0,5566
5	0,1392	0,1956	0,2505	0,3040	0,3564	0,4077	0,4581	0,5077	0,5567
6	0,1241	0,1670	0,2097	0,2522	0,2945	0,3366	0,3787	0,4207	0,4626
7	0,1298	0,1779	0,2254	0,2723	0,3186	0,3646	0,4101	0,4553	0,5002
8	0,1241	0,1670	0,2096	0,2521	0,2944	0,3365	0,3786	0,4205	0,4624
9	0,1298	0,1779	0,2253	0,2722	0,3185	0,3644	0,4099	0,4551	0,5000
10	0,1392	0,1956	0,2504	0,3039	0,3562	0,4075	0,4579	0,5075	0,5565
11	0,1241	0,1670	0,2097	0,2522	0,2945	0,3367	0,3788	0,4207	0,4627
12	0,1546	0,2241	0,2900	0,3530	0,4137	0,4722	0,5291	0,5845	0,6385
13	0,1298	0,1780	0,2254	0,2723	0,3187	0,3646	0,4102	0,4554	0,5003
14	0,1241	0,1670	0,2097	0,2522	0,2945	0,3366	0,3787	0,4207	0,4626
15	0,1547	0,2242	0,2902	0,3533	0,4140	0,4726	0,5295	0,5849	0,6391
16	0,1548	0,2243	0,2903	0,3535	0,4142	0,4728	0,5297	0,5851	0,6393
17	0,1322	0,1825	0,2319	0,2806	0,3285	0,3759	0,4228	0,4692	0,5152

Tabela B.1.2: Resultados do “screening design”- método de Plackett e Burman para cada tempo de 10 a 12 horas.

ENSAIOS	10 horas	11 horas	12 horas	10 horas	11 horas	12 horas
	1ºP	1ºP	1ºP	2ºP	2ºP	2ºP
1	0,0000	0,0000	0,0000	0,1758	0,1884	0,1613
2	0,5448	0,5892	0,0000	0,0000	0,0000	0,2067
3	0,6046	0,0000	0,0000	0,0000	0,1589	0,1343
4	0,6049	0,0000	0,0000	0,0000	0,1591	0,1344
5	0,6051	0,0000	0,0000	0,0000	0,1591	0,1345
6	0,5044	0,5463	0,6300	0,0000	0,0000	0,0000
7	0,5448	0,5892	0,0000	0,0000	0,0000	0,2067
8	0,5043	0,5461	0,6298	0,0000	0,0000	0,0000
9	0,5446	0,5890	0,0000	0,0000	0,0000	0,2065
10	0,6049	0,0000	0,0000	0,0000	0,1590	0,1344
11	0,5045	0,5464	0,6301	0,0000	0,0000	0,0000
12	0,0000	0,0000	0,0000	0,1756	0,1455	0,1198
13	0,5449	0,5894	0,0000	0,0000	0,0000	0,2068
14	0,5044	0,5463	0,6300	0,0000	0,0000	0,0000
15	0,0000	0,0000	0,0000	0,1759	0,1457	0,1200
16	0,0000	0,0000	0,0000	0,1760	0,1458	0,1201
17	0,5609	0,6063	0,0000	0,0000	0,1884	0,1613

Tabela B.1.3: Resultados do “screening design”- método de Plackett e Burman para cada tempo de 13 a 21 horas.

ENSAIOS	13	14	15	16	17	18	19	20	21
	horas								
1	0,1378	0,1175	0,0999	0,0847	0,0716	0,0603	0,0506	0,0423	0,0352
2	0,1778	0,1526	0,1308	0,1119	0,0955	0,0813	0,0690	0,0584	0,0493
3	0,1131	0,0949	0,0793	0,0659	0,0544	0,0447	0,0365	0,0295	0,0237
4	0,1132	0,0950	0,0793	0,0659	0,0545	0,0447	0,0365	0,0295	0,0237
5	0,1133	0,0950	0,0793	0,0659	0,0545	0,0448	0,0365	0,0295	0,0237
6	0,2041	0,1769	0,1532	0,1325	0,1145	0,0988	0,0852	0,0733	0,0630
7	0,1778	0,1526	0,1308	0,1119	0,0955	0,0813	0,0690	0,0584	0,0493
8	0,2040	0,1768	0,1531	0,1325	0,1145	0,0988	0,0851	0,0733	0,0630
9	0,1776	0,1525	0,1307	0,1118	0,0954	0,0812	0,0690	0,0584	0,0493
10	0,1132	0,0950	0,0793	0,0659	0,0545	0,0447	0,0365	0,0295	0,0237
11	0,2042	0,1770	0,1533	0,1326	0,1146	0,0989	0,0852	0,0733	0,0630
12	0,0979	0,0794	0,0637	0,0506	0,0396	0,0306	0,0231	0,0171	0,0123
13	0,1778	0,1527	0,1308	0,1119	0,0955	0,0813	0,0690	0,0585	0,0494
14	0,2041	0,1769	0,1532	0,1325	0,1145	0,0988	0,0852	0,0733	0,0630
15	0,0981	0,0795	0,0638	0,0506	0,0396	0,0306	0,0231	0,0171	0,0123
16	0,0981	0,0795	0,0638	0,0506	0,0397	0,0306	0,0231	0,0171	0,0123
17	0,1378	0,1175	0,0999	0,0847	0,0716	0,0603	0,0506	0,0423	0,0352

A seguir são mostrados os efeitos para quantidade de água removida em na Tabela B.1.4 e os efeitos para quantidade de água residual na Tabela B.1.5.

Tabela B.1.4: Efeitos para quantidade de água removida em cada tempo.

	1 hora	2 horas	3 horas	4 horas	5 horas	6 horas	7 horas	8 horas	9 horas
Média*	0,1367	0,1907	0,2432	0,2945	0,3448	0,3448	0,4428	0,4907	0,5381
(1)C <sub>1</sub>	-4.10 <sup>-5</sup>	-7.10 <sup>-5</sup>	-0,0001	-0,0001	-0,0002	-0,0002	-0,0002	-0,0002	-0,0002
(2)C <sub>2</sub> *	-0,0049	-0,0089	-0,012	-0,0146	-0,0168	-0,0168	-0,0201	-0,0213	-0,0224
(3) ρ <sub>Ie</sub> *	-0,0106	-0,0198	-0,0277	-0,0347	-0,041	-0,041	-0,0515	-0,056	-0,06
(4) ρ <sub>I</sub>	-4.10 <sup>-6</sup>	-7.10 <sup>-6</sup>	-9.10 <sup>-6</sup>	-1.10 <sup>-5</sup>					
(5) ρ <sub>II</sub>	-9.10 <sup>-6</sup>	-2. 10 <sup>-5</sup>	-2. 10 <sup>-5</sup>	-3. 10 <sup>-5</sup>	-3. 10 <sup>-5</sup>	-3. 10 <sup>-5</sup>	-4. 10 <sup>-5</sup>	-4. 10 <sup>-5</sup>	-4. 10 <sup>-5</sup>
(6)L*	-0,02	-0,0374	-0,0528	-0,0664	-0,0785	-0,0785	-0,0993	-0,1083	-0,1164
(7)P	-4. 10 <sup>-5</sup>	-7. 10 <sup>-5</sup>	-1.10 <sup>-4</sup>	-0,0001	-0,0001	-0,0001	-0,0002	-0,0002	-0,0002
(8)Tplaca	5.10 <sup>-6</sup>	9.10 <sup>-6</sup>	1. 10 <sup>-5</sup>	1. 10 <sup>-5</sup>	2. 10 <sup>-5</sup>				

\* Significante para um nível de confiança de 95%.

Tabela B.1.5: Efeitos para quantidade de água residual em cada tempo.

	13 horas	14 horas	15 horas	16 horas	17 horas	18 horas	19 horas	20 horas
Média	0,1500	0,1277	0,1085	0,0919	0,0776	0,0654	0,0549	0,0459
(1)C <sub>1</sub>	0,0049	0,0047	0,0045	0,0042	0,0040	0,0037	0,0034	0,0031
(2)C <sub>2</sub> **	-0,0106	-0,0092	-0,0080	-0,0069	-0,0061	-0,0054	-0,0048	-0,0044
(3) ρ <sub>Ie</sub> *	0,0158	0,0152	0,0145	0,0137	0,0129	0,0121	0,0113	0,0105
(4) ρ <sub>I</sub>	-0,0050	-0,0047	-0,0045	-0,0043	-0,0040	-0,0037	-0,0034	-0,0031
(5) ρ <sub>II</sub>	0,0050	0,0047	0,0045	0,0043	0,0040	0,0037	0,0034	0,0032
(6)L*	0,0803	0,0728	0,0659	0,0597	0,0539	0,0487	0,0438	0,0394
(7)P	-0,0051	-0,0048	-0,0046	-0,0043	-0,0040	-0,0037	-0,0035	-0,0032
(8)Tplaca	0,0050	0,0047	0,0045	0,0043	0,0040	0,0037	0,0034	0,0031

\* Significante para um nível de confiança de 95%.

\*\* Significante para um nível de confiança de 81%.

## B.2. TABELAS DO PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO

A Tabela B.2.1 apresenta os resultados da quantidade de água removida para o estágio de secagem primária. A Tabela B.2.3 apresenta os resultados da quantidade de água residual para o estágio de secagem secundária. A Tabela B.2.2 apresenta a transição entre as fases do processo de secagem e por isso aparecem vários valores nulos na tabela.

Tabela B.2.1: Resultados para o planejamento fatorial completo com pontos axiais para cada tempo de 1 a 9 horas.

ENSAIOS	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0,1513	0,2179	0,2815	0,3426	0,4015	0,4587	0,5143	0,5685	0,6216
2	0,1513	0,2179	0,2815	0,3426	0,4015	0,4587	0,5143	0,5685	0,6216
3	0,1371	0,1916	0,2448	0,2969	0,3479	0,3981	0,4475	0,4962	0,5443
4	0,1371	0,1916	0,2448	0,2969	0,3479	0,3981	0,4475	0,4962	0,5443
5	0,1285	0,1755	0,2219	0,2678	0,3133	0,3584	0,4032	0,4477	0,4920
6	0,1285	0,1755	0,2219	0,2678	0,3133	0,3584	0,4032	0,4477	0,4920
7	0,1233	0,1655	0,2075	0,2494	0,2911	0,3327	0,3743	0,4158	0,4573
8	0,1233	0,1655	0,2075	0,2494	0,2911	0,3327	0,3743	0,4158	0,4573
9	0,1512	0,2178	0,2813	0,3424	0,4013	0,4584	0,5140	0,5682	0,6213
10	0,1512	0,2178	0,2813	0,3424	0,4013	0,4584	0,5140	0,5682	0,6213
11	0,1370	0,1915	0,2447	0,2968	0,3478	0,3979	0,4473	0,4960	0,5441
12	0,1370	0,1915	0,2447	0,2968	0,3478	0,3979	0,4473	0,4960	0,5441
13	0,1285	0,1755	0,2218	0,2677	0,3132	0,3583	0,4031	0,4475	0,4918
14	0,1285	0,1755	0,2218	0,2677	0,3132	0,3583	0,4031	0,4475	0,4918
15	0,1233	0,1655	0,2075	0,2493	0,2911	0,3327	0,3742	0,4157	0,4572
16	0,1233	0,1655	0,2075	0,2493	0,2911	0,3327	0,3742	0,4157	0,4572
17	0,1307	0,1796	0,2278	0,2754	0,3224	0,3688	0,4149	0,4605	0,5058
18	0,1307	0,1796	0,2278	0,2754	0,3224	0,3688	0,4149	0,4605	0,5058
19	0,1528	0,2208	0,2854	0,3474	0,4072	0,4650	0,5212	0,5760	0,6295
20	0,1251	0,1689	0,2123	0,2556	0,2986	0,3414	0,3841	0,4266	0,4691
21	0,2071	0,3147	0,4100	0,4965	0,5762	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
22	0,1215	0,1620	0,2024	0,2427	0,2830	0,3234	0,3637	0,4040	0,4444
23	0,1307	0,1797	0,2279	0,2755	0,3225	0,3690	0,4150	0,4607	0,5061
24	0,1307	0,1796	0,2278	0,2753	0,3222	0,3687	0,4147	0,4603	0,5056
25	0,1322	0,1825	0,2319	0,2806	0,3285	0,3759	0,4228	0,4692	0,5152

Na Tabela B.2.1 o ensaio 21 passa para o estágio secundário de secagem a partir de 6 horas de separação. É o ensaio que produz o menor tempo de secagem.

Tabela B.2.2: Resultados para o planejamento fatorial completo com pontos axiais para cada tempo de 10 a 12 horas.

ENSAIOS	10	11	12	10	11	12
1	0,0000	0,0000	0,0000	0,1661	0,1381	0,1141
2	0,0000	0,0000	0,0000	0,1661	0,1381	0,1141
3	0,5919	0,6391	0,0000	0,0000	0,2107	0,1796
4	0,5919	0,6391	0,0000	0,0000	0,2107	0,1796
5	0,5360	0,5799	0,0000	0,0000	0,0000	0,1998
6	0,5360	0,5799	0,0000	0,0000	0,0000	0,1998
7	0,4987	0,5402	0,6232	0,0000	0,0000	0,0000
8	0,4987	0,5402	0,6232	0,0000	0,0000	0,0000
9	0,0000	0,0000	0,0000	0,1659	0,1379	0,1140
10	0,0000	0,0000	0,0000	0,1659	0,1379	0,1140
11	0,5917	0,6388	0,0000	0,0000	0,2106	0,1794
12	0,5917	0,6388	0,0000	0,0000	0,2106	0,1794
13	0,5358	0,5797	0,0000	0,0000	0,0000	0,1997
14	0,5358	0,5797	0,0000	0,0000	0,0000	0,1997
15	0,4986	0,5401	0,6231	0,0000	0,0000	0,0000
16	0,4986	0,5401	0,6231	0,0000	0,0000	0,0000
17	0,5509	0,5957	0,0000	0,0000	0,0000	0,2115
18	0,5509	0,5957	0,0000	0,0000	0,0000	0,2115
19	0,0000	0,0000	0,0000	0,1705	0,1415	0,1167
20	0,5114	0,5537	0,6383	0,0000	0,0000	0,0000
21	0,0000	0,0000	0,0000	3,4E-02	0,0213	0,0120
22	0,4848	0,5253	0,6065	0,0000	0,0000	0,0000
23	0,5511	0,5959	0,0000	0,0000	0,0000	0,2117
24	0,5507	0,5955	0,0000	0,0000	0,0000	0,2114
25	0,5609	0,6063	0,0000	0,0000	0,1884	0,1613

Tabela B.2.3: Resultados para o planejamento fatorial completo com pontos axiais para cada tempo de 13 a 21 horas.

ENSAIOS	13	14	15	16	17	18	19	20	21
1	0,0937	0,0763	0,0616	0,0492	0,0389	0,0303	0,0232	0,0174	0,0128
2	0,0937	0,0763	0,0616	0,0492	0,0389	0,0303	0,0232	0,0174	0,0128
3	0,1526	0,1293	0,1092	0,0919	0,0770	0,0643	0,0533	0,0440	0,0361
4	0,1526	0,1293	0,1092	0,0919	0,0770	0,0643	0,0533	0,0440	0,0361
5	0,1721	0,1480	0,1270	0,1089	0,0931	0,0794	0,0676	0,0574	0,0486
6	0,1721	0,1480	0,1270	0,1089	0,0931	0,0794	0,0676	0,0574	0,0486
7	0,1994	0,1730	0,1500	0,1299	0,1124	0,0971	0,0838	0,0723	0,0622
8	0,1994	0,1730	0,1500	0,1299	0,1124	0,0971	0,0838	0,0723	0,0622
9	0,0936	0,0762	0,0616	0,0492	0,0389	0,0303	0,0232	0,0174	0,0128
10	0,0936	0,0762	0,0616	0,0492	0,0389	0,0303	0,0232	0,0174	0,0128
11	0,1525	0,1292	0,1091	0,0918	0,0770	0,0642	0,0533	0,0440	0,0361
12	0,1525	0,1292	0,1091	0,0918	0,0770	0,0642	0,0533	0,0440	0,0361
13	0,1720	0,1479	0,1270	0,1088	0,0931	0,0794	0,0676	0,0574	0,0486
14	0,1720	0,1479	0,1270	0,1088	0,0931	0,0794	0,0676	0,0574	0,0486
15	0,1993	0,1730	0,1499	0,1298	0,1123	0,0971	0,0838	0,0722	0,0622
16	0,1993	0,1730	0,1499	0,1298	0,1123	0,0971	0,0838	0,0722	0,0622
17	0,1818	0,1559	0,1335	0,1140	0,0971	0,0826	0,0700	0,0592	0,0498
18	0,1818	0,1559	0,1335	0,1140	0,0971	0,0826	0,0700	0,0592	0,0498
19	0,0956	0,0777	0,0626	0,0499	0,0392	0,0304	0,0232	0,0173	0,0125
20	0,2100	0,1818	0,1573	0,1358	0,1172	0,1010	0,0869	0,0746	0,0640
21	0,0057	0,0018	0,0002	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
22	0,1884	0,1638	0,1424	0,1237	0,1073	0,0930	0,0806	0,0698	0,0603
23	0,1819	0,1560	0,1335	0,1141	0,0972	0,0826	0,0700	0,0592	0,0499
24	0,1816	0,1558	0,1334	0,1139	0,0971	0,0825	0,0700	0,0591	0,0498
25	0,1378	0,1175	0,0999	0,0847	0,0716	0,0603	0,0506	0,0423	0,0352