



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS

HALLYSON GUSTAVO GUEDES DE MORAIS LIMA

LIOFILIZAÇÃO DE ALIMENTOS COM FORMA ESFEROIDAL:
EXPERIMENTAÇÃO, MODELAGEM E SIMULAÇÃO

Campina Grande – PB, dezembro de 2021

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS**

HALLYSON GUSTAVO GUEDES DE MORAIS LIMA

**LIOFILIZAÇÃO DE ALIMENTOS COM FORMA ESFEROIDAL:
EXPERIMENTAÇÃO, MODELAGEM E SIMULAÇÃO**

Tese de Doutorado submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Engenharia de Processos.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Antônio Gilson Barbosa de Lima

Campina Grande – PB, dezembro de 2021

L7321 Lima, Hallyson Gustavo Guedes de Moraes.
Liofilização de alimentos com forma esferoidal: experimentação, modelagem e simulação/ Hallyson Gustavo Guedes de Moraes Lima. - Campina Grande, 2022.
193 f. : il. Color

Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2021.
"Orientação: Prof. Dr. Antônio Gilson Barbosa de Lima".
Referências.

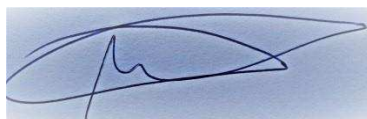
1. Frutas Tropicais. 2. Liofilização. 3. Esferoides Prolatos. 4. Experimentos. 5. Otimização de Processos. 6. Modelagem. 7. Simulação. 8. Volumes Finitos. I. Lima, Antônio Gilson Barbosa de. II. Título.

CDU 634.6(043)

CATALOGÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECÁRIA ITAPUANA SOARES DIAS GONÇALVES CRB-15/93

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **HALLYSON GUSTAVO GUEDES DE MORAIS LIMA** APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS DO CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE

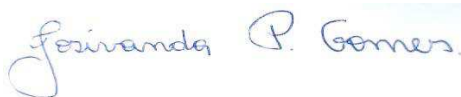
Tese de doutorado **aprovada** em 28 de dezembro de 2021.



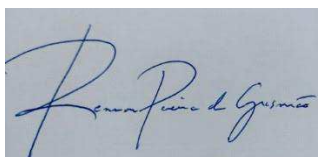
Prof. Dr. Antonio Gilson Barbosa de Lima Orientador –
UAEM/CCT/UFCG



Prof. Dra. Barbara Janet Teruel Mederos Examinadora
Externa –FEAGRI/UNICAMP



Prof. Dra. Josivanda Palmeira Gomes
Examinadora Externa – UAEAG/CCT/UFCG



Prof. Dr. Rennan Pereira de Gusmão
Examinador Externo – UAEALI/CTRN/UFCG



Prof. Dr. Vital Araújo Barbosa de Oliveira Examinador
Externo – DE/CH/UEPB

Campina Grande – PB, dezembro de 2021

DEDICATÓRIA

A(padronizar) minha querida esposa Maria do Dysterro de Almeida Leite Lima e aos meus amados filhos Gustavo Cesar e Marcos Heitor, por todo incentivo, compreensão e apoio incondicional em todos os momentos.

A minha querida avó Erinete Guedes de Moraes, pelas lições de luta e superação, as quais sempre guiam o meu caminho.

Aos meus pais José Pinheiro de Lima e Carmen Tânia Alves de Moraes Lima, que são o alicerce e pilar fundamental da minha existência.

Aos meus irmãos, Leonardo Henrique e Anna Karenyna, inesgotáveis fontes de estímulo, essenciais nos momentos de angústia.

A meus sogros Manoel Euzébio e Adeide Venceslau, e meus cunhados Marcos Dyogo e Ana Kytéria, por todo suporte e amparo durante esta caminhada.

RESUMO

LIMA, H. G. G. M. *Liofilização de alimentos com forma esferoidal: Experimentação, modelagem e simulação*, Campina Grande: Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande, 2021. 193p. Tese (Doutorado)

A produção de gêneros alimentícios tem aumentado a cada ano e apesar disso, o desperdício desses gêneros vem se intensificando. Dessa forma, os estudos voltados para a conservação de alimentos são cada vez mais necessários, assim como a otimização e melhoria dos processos. Buscando o avanço do processo de liofilização de frutas, este trabalho apresenta um estudo numérico e experimental no processo de liofilização de frutas tropicais. Inicialmente foi necessário determinar qual sistema de coordenadas melhor descreve a geometria das frutas tropicais, utilizando o sistema de coordenadas esferoidais prolatos. Um modelo matemático bidimensional transiente foi desenvolvido em cada uma das fases da liofilização para prever a transferência de calor, considerando simetria em torno do centro do sólido, propriedades termofísicas e volume constante. A solução numérica da equação de difusão foi obtida via método numérico dos volumes finitos, considerando-se a condição de contorno convectiva na superfície do sólido. Para validação da metodologia numérica foram realizados experimentos de liofilização com bananas da variedade *Musa paradisiaca*. As frutas foram submetidas ao congelamento em freezers com ar parado nas temperaturas de -51, -33, -28 e -27 °C, e secagem em liofilizador cuja pressão na câmara de vácuo era inferior a 1 mbar. Resultados experimentais das cinéticas de congelamento e aquecimento das frutas foram apresentados e analisados. Verificou-se que as curvas de perda e ganho de temperatura das frutas foram influenciadas pela fase da liofilização. Resultados teóricos da temperatura das frutas foram comparados aos resultados experimentais, permitindo a determinação dos coeficientes de transferência convectivos de calor. Um bom ajuste foi observado entre os resultados preditos e experimentais.

Palavras-chave: frutas tropicais, liofilização, esferoides prolatos, experimentos, modelagem, simulação, volumes finitos.

ABSTRACT

LIMA, H. G. G. M. *Lyophilization of spherical form foods: experimentation, modeling and simulation*, Campina Grande: Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande, 2021. 193 p. Tese (Doutorado)

The production of foodstuffs has increased with each passing year and unfortunately so has the waste. In this way, the optimized studies of the processes are thus increasingly for the conservation, the optimization and the optimization and the processes more and more efficient. Seeking to improve the freeze-drying process of fruits, this work presents a numerical and experimental study on the freeze-drying process of tropical fruits. It was necessary to determine which coordinate system best describes the geometry of tropical fruits, using the epheroid system of combinations. A transient two-dimensional thermophysical model was developed in each of the lyophilization phases to predict the heat transfer, considering the symmetry around the center of the solid, constant properties and volume. The connection boundary solution was calculated via the volume numerical method, considering a convection condition on the solid surface. To validate the numerical methodology, freeze-drying experiments were carried out with bananas of the *Musa paradisiaca* variety. The fruits were frozen with freezing at temperatures of -51, -33, -28 and -27 °C, and drying in a freezing chamber whose pressure in the freezing chamber was less than 1 mbar. Experimental results of kinetics and fruits were shown and analyzed. It was found that the temperature gain and loss curves of the fruits were influenced by the freeze-drying phase. Theoretical results of fruit temperature were obtained from the experimental results, allowing the determination of the convective heat download coefficients compared. A good fit was observed between the predicted and experimental results.

Keywords: tropical fruits, freeze-drying, prolate spheroids, experiments, modeling, simulation, finite volumes.

AGRADECIMENTOS

Aos **meus familiares**, a minha eterna gratidão por sua presença em todos os momentos de minha vida, dando-me força, auxílio, compreensão e revigorando-me nas horas difíceis.

Ao meu orientador **Prof. Dr. Antonio Gilson Barbosa de Lima**, pela dedicação, atenção e, principalmente, pelas suas experiências, as quais contribuíram para a conclusão de uma grande e importante etapa de minha vida. Muito obrigado, que Deus o abençoe sempre.

Aos membros da Banca Examinadora, os professores doutores **Barbara Janet Teruel Mederos, Josivanda Palmeira Gomes, Rennan Pereira de Gusmão e Vital Araújo Barbosa de Oliveira** por disponibilizarem seu precioso tempo na avaliação deste trabalho e pelas valiosas contribuições.

A **todos os professores e funcionários** da Pós-Graduação em Engenharia de Processos que de certa forma contribuíram para realização desta pesquisa.

A **todos que fazem a UATA/CCTA/UFCG**, pelo apoio e a todos os colegas de trabalho pelo encorajamento tão fundamental para a realização deste trabalho.

Aos **meus amigos** que compartilharam comigo esses anos de estudo, sabendo cultivar a amizade e a compreensão, os meus agradecimentos.

Aos meus colegas de doutorado, especialmente, **Jacqueline, Vera, Célia, Gicelia, Allyson, Vanderson, Carlota, Morgana, Mirenia Kalina, Robson, Rodrigo, Verônica, Edna, Brasileiro e Balbina**, pelo companheirismo, apoio e incentivo.

A **todos** que contribuíram, de forma direta ou indiretamente, para concretização deste trabalho, meu muito obrigado!

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 2.1 – Relação entre a temperatura, as reações de deterioração, e o crescimento e a produção de toxinas de alguns microrganismos de interesse dos alimentos. | 30 |
| Figura 2.2 – Efeito do congelamento nos tecidos das plantas | 34 |
| Figura 2.3 – Curvas da variação da temperatura em função do tempo, típicas de congelamento rápido e congelamento lento | 35 |
| Figura 2.4 – Representação de problemas causados ao material, quando a temperatura de colapso não é verificada..... | 38 |
| Figura 2.5 – Diagrama de fases para água pura (P1 —) e para uma solução aquosa (P2 —)..... | 45 |
| Figura 2.6 – Modelos de liofilizadores de bancada | 48 |
| Figura 2.7 – Modelos de liofilizadores semi-industriais | 49 |
| Figura 2.8 – Modelos de liofilizadores industriais | 49 |
| Figura 2.9 – Formato de serpentina de liofilizadores..... | 51 |
| Figura 2.10 – Fluxo de vapor de água da câmara de secagem para o condensador | 51 |
| Figura 2.11 – Modelo de câmara de secagem no formato de sino. | 52 |
| Figura 2.12 – Modelos de secadores de câmara retangular ou cilíndrica.. | 53 |
| Figura 2.13 – Modelo de liofilizador, com câmara de secagem no formato de túnel com seção transversal redonda. | 53 |
| Figura 2.14 – Alimentação dos túneis de secagem com seção transversal redonda. a) Bandejas guiadas por trilhos, de forma automática. | 54 |
| Figura 2.15 – Representação do caminho sinuoso, do comprimento linear entre os pontos e da sobreposição das curvas | 61 |
| Figura 2.16 – Representação de meio poroso, para determinação da tortuosidade. | 62 |
| Figura 3.1 – Amostra de bananas utilizadas no experimento. | 77 |
| Figura 3.2 – Bananas pronta para a análise do processo de resfriamento e congelamento. | 79 |
| Figura 3.3 – Bananas colocadas nos freezers para o processo de resfriamento e congelamento | 79 |
| Figura 3.4 – Tela de náilon. | 80 |
| Figura 3.5 – Software BenchLink Data Logger | 81 |
| Figura 3.6 – Freezers para o congelamento. | 82 |

| | |
|--|-----|
| Figura 3.7 – Imagem da experimentação e do sistema de leitura..... | 84 |
| Figura 3.8 – Descrição da caixa de isopor. | 85 |
| Figura 3.9 – Freezer para criogenia, modelo MTC-150, da OPERON | 85 |
| Figura 3.10 – Prateleiras não aquecidas do liofilizador. | 86 |
| Figura 3.11 – Câmara de acrílico. | 86 |
| Figura 3.12 – Rolhas criadas para manutenção do vácuo no liofilizador. | 87 |
| Figura 3.13 – Os componentes da capela..... | 88 |
| Figura 3.14 – Estrutura da capela montada. | 88 |
| Figura 3.15 – Software ARDUINO. | 89 |
| Figura 3.16 – Características de um corpo esferoidal prolato..... | 92 |
| Figura 3.17 – Sistema de coordenadas esferoidal prolato | 104 |
| Figura 3.18 – Malha numérica em um sistema esferoidal prolato..... | 104 |
| Figura 3.19 – Relação do fluxo de acordo com as regiões de contorno do domínio | 108 |
| Figura 3.20 – Representação do volume de controle que intercepta a região de fronteira..... | 108 |
| Figura 3.21 – Relação de distância entre os pontos nodais, com a interface c | 111 |
| Figura 3.22 – Relação da frente de sublimação durante o processo de secagem... | 112 |
| Figura 3.23 – Relação de temperatura e pressão nos volumes de controle | 113 |
| Figura 4.1 – Comportamento das curvas de resfriamento das bananas durante o congelamento a -51, -33, -28 e -27 °C..... | 133 |
| Figura 4.2 – Desenvolvimento inicial da temperatura do produto nos primeiros 60 min de processo durante a fase de secagem no liofilizador: | 136 |
| Figura 4.3 – Comportamento das curvas de aquecimento das bananas durante a secagem no liofilizador..... | 138 |
| Figura 4.4 – Comportamento térmico de um alimento durante o processo de liofilização, sobre condições de controle de temperatura e pressão. | 138 |
| Figura 4.5 – Descrição da cinética das mudanças no teor de água e temperatura do material medida ao longo do eixo, da superfície superior e inferior, durante a liofilização de fatias de maçã com 1 cm de espessura. | 139 |
| Figura 4.6 – Curva de resfriamento da banana. | 143 |
| Figura 4.7 – Comparação entre os resultados numéricos das temperaturas em função do tempo para malhas de (10 x 10), (20 x 20) e (40 x 40) pontos nodais, temperatura de -27 °C e $\Delta t = 10$ s..... | 146 |

| | |
|---|-----|
| Figura 4.8 – Comparação entre os resultados numéricos das temperaturas em função do tempo para malhas de (10 x 10), (20 x 20) e (40 x 40) pontos nodais, temperatura média de -29,2 °C e $\Delta t = 10$ s | 146 |
| Figura 4.9 – Comparação entre os resultados numéricos das temperaturas em função do tempo para intervalos de tempo $\Delta t = 10, 5$ e 1 s, temperatura de -27 °C e malhas de 20 x 20 pontos nodais | 147 |
| Figura 4.10 – Comparação entre os resultados numéricos das temperaturas em função do tempo para intervalos de tempo $\Delta t = 10, 5$ e 1 s, temperatura do meio de 29,2 °C e malhas de 20 x 20 pontos nodais..... | 147 |
| Figura 4.11 – Comparação entre os valores numéricos e experimentais da temperatura no centro da banana em função do tempo para uma temperatura do meio de -33 °C. | 148 |
| Figura 4.12 – Comparação entre os valores numéricos e experimentais da temperatura no centro da banana em função do tempo para uma temperatura do meio de -51 °C | 148 |
| Figura 4.13 – Comparação entre os valores numéricos e experimentais da temperatura no centro da banana em função do tempo para uma temperatura do meio de -27 °C | 148 |
| Figura 4.14 – Comparação entre os valores numéricos e experimentais da temperatura no centro da banana em função do tempo para uma temperatura do meio de -28 °C | 149 |
| Figura 4.15 – Curvas de resfriamento/congelamento do produto na superfície e no centro do material | 149 |
| Figura 4.16 – Perfil de temperatura (°C) da banana durante o processo de congelamento com temperatura do meio de $T = -33$ °C.. | 154 |
| Figura 4.17 – Perfil de temperatura (°C) da banana durante o processo de congelamento com temperatura do meio de $T = -51$ °C.. | 155 |
| Figura 4.18 – Perfil de temperatura (°C) da banana durante o processo de congelamento com temperatura do meio de $T = -27$ °C.. | 155 |
| Figura 4.19 – Perfil de temperatura (°C) da banana durante o processo de congelamento com temperatura do meio de $T = -28$ °C. | 156 |

| | |
|--|-----|
| Figura 4.20 – Comparação entre os valores numéricos e experimentais da temperatura no centro da banana em função do tempo para uma temperatura de sublimação de $-26,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 157 |
| Figura 4.21 – Comparação entre os valores numéricos e experimentais da temperatura no centro da banana em função do tempo para uma temperatura de sublimação de $-27,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 157 |
| Figura 4.22 – Comparação entre os valores numéricos e experimentais da temperatura no centro da banana em função do tempo para uma temperatura de sublimação de $-26,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 157 |
| Figura 4.23 – Comparação entre os valores numéricos e experimentais da temperatura no centro da banana em função do tempo para uma temperatura de sublimação de $-22,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 158 |
| Figura 4.24 – Perfil de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) da banana durante o processo de secagem no liofilizador, com temperatura de sublimação de $T = -26\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 167 |
| Figura 4.25 – Perfil de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) da banana durante o processo de secagem no liofilizador, com temperatura de sublimação de $T = -27,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 168 |
| Figura 4.26 – Perfil de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) da banana durante o processo de secagem no liofilizador, com temperatura de sublimação de $T = -26,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 169 |
| Figura 4.27 – Perfil de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) da banana durante o processo de secagem no liofilizador, com temperatura de sublimação de $T = -22,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ | 170 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| Tabela 2.1 – Deterioração de frutas e legumes em condições de armazenamento ... | 32 |
| Tabela 2.2 – Determinação da velocidade de congelamento | 36 |
| Tabela 2.3 – Cálculo da condutividade térmica de cada componente dos alimentos em função da temperatura na faixa de temperatura que varia entre -40 a 150 °C. | 57 |
| Tabela 2.4 – Cálculo da densidade de cada componente dos alimentos em função da temperatura na faixa de temperatura que varia entre -40 a 150 °C. | 58 |
| Tabela 2.5 – Cálculo do calor específico de cada componente dos alimentos em função da temperatura na faixa de temperatura que varia entre -40 a 150 °C. | 59 |
| Tabela 2.6 – Valor da porosidade de algumas frutas sobre diferentes métodos de secagem | 60 |
| Tabela 2.7 – Permeabilidade de alimentos liofilizados. | 62 |
| Tabela 3.1 – Dados dos termopares utilizados nos experimentos. | 81 |
| Tabela 4.1 – Parâmetros experimentais das bananas durante a fase de congelamento | 132 |
| Tabela 4.2 – Parâmetros experimentais das bananas durante a fase de cristalização | 135 |
| Tabela 4.3 – Parâmetros experimentais, para com a câmara de vácuo do liofilizador, durante a etapa de secagem | 135 |
| Tabela 4.4 – Descrição dos valores térmicos da banana no liofilizador durante o decaimento da temperatura até o início do aquecimento do produto. | 137 |
| Tabela 4.5 – Dados experimentais da banana após a secagem do produto no liofilizador | 140 |
| Tabela 4.6 – Dados experimentais e propriedades termofísicas das amostras, durante a fase de congelamento, obtidas pelo estudo dos dados experimentais e utilizadas na simulação. | 142 |
| Tabela 4.7 – Coeficiente de transferência de calor das amostras, determinadas por meio das simulações numérica da etapa de congelamento. | 143 |
| Tabela 4.8 – Dados experimentais e propriedades termofísicas das amostras, durante a fase de secagem no liofilizador, obtidas pelo estudo dos dados experimentais e utilizadas na simulação. | 144 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 4.9 - Coeficiente de transferência de calor das amostras, obtidas a partir das simulações numéricas da etapa de secagem no liofilizador..... | 145 |
| Tabela 4.10 – Descrição dos dados temporais obtidos no experimento e numericamente durante o congelamento das amostras. | 151 |
| Tabela 4.11 – Descrição dos dados gerados pela comparação entre os dados térmicos obtidos experimentalmente e numericamente durante o congelamento das amostras. | 151 |
| Tabela 4.12 – Descrição dos dados gerados pela comparação entre os dados térmicos obtidos experimentalmente e numericamente durante o congelamento das amostras. | 152 |
| Tabela 4.13 – Descrição dos dados temporais obtidos no experimento e numericamente durante a secagem das amostras. | 160 |
| Tabela 4.14 – Descrição dos dados gerados pela comparação entre os dados térmicos obtidos experimentalmente e numericamente durante a secagem das amostras no liofilizador..... | 160 |
| Tabela 4.15 – Diferenças térmicas totais entre os valores de ERMQ e do número de pontos utilizados, durante a secagem das amostras no liofilizador. | 160 |
| Tabela 4.16 – Descrição dos dados gerados pela comparação entre os dados térmicos obtidos experimentalmente e numericamente durante a secagem das amostras no liofilizador para temperatura maior que 0 °C e o fim da secagem primária. | 161 |
| Tabela 4.17 – Diferenças térmicas totais entre os valores de ERMQ e do número de pontos utilizados, das temperaturas acima de 0 °C e o fim da secagem primária durante a secagem das amostras no liofilizador..... | 162 |

NOMECLATURA

Letras Latinas

| | |
|--|---|
| A_p, A_n, A_s, A_e, A_w - Coeficientes da equação de difusão discretizada. | [-] |
| b – Permeabilidade na camada seca | [-] |
| B – Termo independente na equação de difusão discretizada | [-] |
| C_p – Calor específico | [J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹] |
| D_k – Coeficiente de difusão de Knudsen | [-] |
| d_p – Diâmetro médio dos poros | [cm] |
| e_s – Espessura da camada seca | [m] |
| h – Entalpia de um componente | [kJ·kg ⁻¹] |
| h_n – Coeficiente de transferência de calor | [W·m ⁻² ·°C ⁻¹] |
| h_{nv} – Coeficiente de transferência de calor no vácuo | [W·m ⁻² ·°C ⁻¹] |
| K – Coeficiente de permeabilidade | [cm·s ⁻¹] |
| L – Comprimento focal | [m] |
| L_s – Calor latente de solidificação | [kJ·kg ⁻¹] |
| L_{sub} – Calor latente de sublimação | [kJ·kg ⁻¹] |
| L_1, L_2 – Dimensões do esferoide prolatado | [m] |
| M – Massa | [kg] |
| M_0 – Massa inicial do corpo | [kg] |
| M_f – Massa final do corpo | [kg] |
| M_m – Peso molecular da água | [g·mol ⁻¹] |
| N, S, E, W, P – Pontos Nodais | [-] |
| p – Pressão | [bar] |
| R – Constante ideal do gás | [J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹] |

| | |
|---|-----------------------|
| r – Raio do poro | [-] |
| S^φ – Termo fonte | [-] |
| \bar{S}^2 – Variância | [°C ²] |
| t – Tempo | [s] |
| T – Temperatura | [°C ou K] |
| T_0 – Temperatura inicial | [°C] |
| T_∞, T_{eq} – Temperatura de equilíbrio | [°C] |
| T_{final} = temperatura final do material, referente á velocidade de congelamento | [°C] |
| T_i = temperatura inicial do material, referente á velocidade de congelamento | [°C] |
| T_K – Temperatura absoluta em Kelvin | [K] |
| V – Volume | [m ³] |
| v_c = Velocidade de congelamento | [°C·s ⁻¹] |
| Δe_s – Espessura da frente de sublimação | [m] |

Letras Gregas

| | |
|--|---------------------------------------|
| ε – Porosidade do material seco | [-] |
| ρ – Densidade aparente | [kg·m ⁻³] |
| ρ_m – Densidade aparente do material | [kg·m ⁻³] |
| μ, ϕ, ω – Coordenadas esferoidais prolatas | [-] |
| η – Coordenada angular | [-] |
| β – Parâmetro de transporte | [-] |
| ξ – Coordenada radial | [-] |
| ζ – Coordenada angular | [-] |
| ∇ – Gradiente | [-] |
| λ – Condutividade térmica | [W·m ⁻¹ ·K ⁻¹] |

| | |
|---|---------------------------------------|
| Ω – Fator de contribuição total separado do fluxo | [-] |
| τ – Fator da tortuosidade | [-] |
| γ – Percurso livre médio das moléculas do vapor de água | |
| κ – Constante de Boltzmann | [J·K ⁻¹] |
| σ – Diâmetro da molécula de vapor de água | [nm] |
| Φ'' – Fluxo de calor | [W·m ⁻¹ ·K ⁻¹] |
| $\Delta\tau$ = Tempo total do processo de congelamento, para a velocidade de congelamento | [s] |
| ρ – Densidade | [kg·m ⁻³] |
| ϖ - Caminho livre médio das moléculas de gás | [m] |

Subscritos

| | |
|--|-------|
| <i>ap</i> – Valor aparente | [-] |
| <i>aquec</i> – Aquecimento | [-] |
| <i>c</i> – Cristalização | [-] |
| <i>cong</i> – Congelamento | [-] |
| <i>cs</i> – Camada seca | [-] |
| <i>e</i> – Leste | [-] |
| <i>exp</i> – Experimento | [-] |
| <i>f</i> - Fronteira | [-] |
| <i>fc</i> – Final da cristalização | [-] |
| <i>fs</i> – Frente de sublimação | [-] |
| gelo – para temperaturas abaixo do ponto de sublimação | [-] |
| <i>I</i> – Aplicação de valores para temperatura menor que 0 °C | [-] |
| <i>II</i> – Aplicação de valores para temperatura maior que 0 °C | [-] |
| <i>n</i> – Norte | [-] |

| | |
|---------------------------|-------|
| <i>s</i> – Sul | [-] |
| <i>sec</i> – Secagem | [-] |
| <i>surf</i> – Superfície | [-] |
| <i>subli</i> – Sublimação | [-] |
| <i>w</i> – Oeste | [-] |

Siglas

DERAL – Departamento de Economia Rural

DP – Desvio padrão

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

ERMQ – Erro mínimo quadrado entre os valores experimentais e numéricos

FAO – Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

LCTF – Laboratório Computacional de Térmica e Fluidos

ONU – Organização das Nações Unidas

UFCG – Universidade Federal de Campina Grande

UNRIC - Centro Regional de Informação das Nações Unidas

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| INTRODUÇÃO | 21 |
| REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 27 |
| 2.1 Conservação de produtos biológicos | 27 |
| 2.2 Conservação dos alimentos pelo frio | 29 |
| 2.2.1 Fundamentos | 29 |
| 2.2.2 Congelamento de frutas | 33 |
| 2.3 Secagem de alimentos | 38 |
| 2.4 Liofilização | 42 |
| 2.4.1 Etapas do processo | 43 |
| 2.4.2 Liofilizadores | 47 |
| 2.4.3 Vantagens e desvantagens | 54 |
| 2.5 Qualidades físicas | 55 |
| 2.5.1 Condutividade térmica | 56 |
| 2.5.2 Densidade | 57 |
| 2.5.3 Calor específico | 58 |
| 2.5.4 Porosidade | 59 |
| 2.5.5 Tortuosidade | 60 |
| 2.5.6 Permeabilidade | 62 |
| 2.5.7 Calor latente | 63 |
| 2.6 Modelagem matemática e computação matemática | 64 |
| 2.6.1 Características gerais | 64 |
| 2.6.2 Modelo matemático | 67 |
| 2.6.3 Método numérico | 71 |
| 2.6.4 Análise da geometria | 73 |
| MATERIAIS E MÉTODOS | 76 |
| 3.1. Metodologia experimental | 76 |
| 3.1.1 A matéria-prima | 76 |
| 3.1.2 Processo de liofilização | 77 |
| 3.2. Modelagem Matemática | 89 |
| 3.2.1. A equação de difusão de calor no sistema de coordenadas esféricas prolato | 91 |

| | |
|---|------------|
| 3.2.2. A equação de transferência de massa no sistema de coordenadas esféricas prolatas..... | 99 |
| 3.2.3 Procedimento numérico | 102 |
| 3.3 Modelos difusionais | 117 |
| 3.3.1 – Modelo difusional de calor com condição convectiva na superfície e propriedades constantes, na fase de congelamento. | 117 |
| 3.3.2 – Modelo difusional de calor com condição convectiva na superfície e propriedades constantes, na fase de secagem. | 124 |
| 3.3.3 – Software computacional | 128 |
| 3.3.4 – Estimativa dos coeficientes de transferência de calor e das propriedades termofísicas..... | 129 |
| RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 132 |
| 4.1 Experimental | 132 |
| 4.1.1 – Congelamento da banana..... | 132 |
| 4.1.2 – Secagem da banana | 135 |
| 4.2 Resultados Numéricos | 141 |
| 4.2.1 Refinamento de malha e do passo de tempo | 145 |
| 4.2.2 Resultados obtidos com o congelamento | 147 |
| 4.2.3 Resultados obtidos com a secagem no liofilizador | 156 |
| 4.3 Comparação e análise entre etapas da liofilização | 171 |
| 4.4 Vantagens e considerações do modelo proposto | 173 |
| CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS..... | 174 |
| 5.1 – Conclusões | 174 |
| 5.2 – Sugestões para futuros trabalhos | 177 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFIAS..... | 178 |
| ANEXO..... | 191 |

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A produção de alimentos e o crescimento destes tem como um de seus fundamentos abastecer um mercado mundial cada vez mais numeroso. De acordo com a UNRIC (2017), a ONU projeta que a população mundial chegue aos 8,5 bilhões, em 2030. Tal aumento populacional, associado a outros pontos de desenvolvimento humano, exigirá um crescimento na demanda por alimentos (35%), energia (40%) e água (50%) (EMBRAPA, 2020).

Quando se objetiva analisar a produção de alimentos devemos ter por base o estudo do desenvolvimento, melhoramento e escala da produção de produtos como: grãos, cereais, leguminosas, oleaginosas e frutas, além dos produtos industrializados. Um exemplo da análise de produção pode ser visto com relação á fruticultura, pois de acordo com dados de um prognóstico feito pelo DERAL (2020), a produção de frutas no mundo de 2008 a 2017 teve um incremento de 20,3%, chegando a 865,2 milhões de toneladas em 2017, e se comparado ao triênio 89/91 o incremento foi de 106%. Ainda com relação ao estudo do DERAL (2020), a produção de frutas no Brasil em 2018 foi de 40,9 milhões de toneladas, passando ao longo de 2009-2018 por uma variação de produção devido á mudança de áreas cultivadas.

O Brasil se destaca como um dos maiores produtores agropecuários do mundo, em todos os tipos de produtos. De acordo com o IBGE (2021), a estimativa final de safra de grãos em 2020 foi de 254,1 milhões de toneladas. O mesmo IBGE (2020) informou que a produção de cereais, leguminosas e oleaginosas foi estimada em 247,0 milhões de toneladas em 2020. Para frutas, a safra projetada em 2019 foi de 42,1 milhões de toneladas, de acordo com o DERAL (2020). Tais números demonstram, em parte, o tamanho da produção de produtos alimentícios gerados no Brasil.

Dentre os produtos agricultáveis pode-se estudar as frutas. Elas são reconhecidas, por uma grande parte da população por ajudarem a compor uma dieta diária adequada, serem excelentes fontes de vitaminas, sais minerais e fibras

alimentares (STAPLEY, 2008). Entretanto são alimentos perecíveis com deterioração extremamente rápida, o que demanda a utilização de técnicas de conservação extremamente eficientes, no sentido de manter seus aspectos físico-químicos e organolépticos, os mais próximos possíveis dos recém-colhidos. É importante também ressaltar que, fatores agronômicos, tais como tipo de solo, condições climáticas, irrigação, métodos de cultivo, composição e aplicação de fertilizantes, podem ter efeito significativo sobre o teor de nutrientes e a textura dos produtos, ou seja, influenciam diretamente na qualidade dos produtos biológicos cultivados (STAPLEY, 2008).

O Brasil é o terceiro maior produtor mundial de frutas tendo, na região Nordeste, um grande centro de produção, apresentando grande potencial para produção de frutas tropicais de sabor agradável e alto valor nutricional, destacando-se a produção nas cidades do Vale do São Francisco.

Apesar dos destaques na produção de alimentos mundial e nacional, existem situações que não permitem amplamente a comemoração destes, como o desperdício de produtos alimentícios, que infelizmente encontra-se em níveis preocupantes, pois de acordo com FAO (2017) cerca de 33% de tudo o que é produzido anualmente no mundo vai para o lixo, sendo que deste percentual, 54% das perdas ocorrem durante as etapas de cultivo, manipulação, pós-colheita e armazenamento, enquanto os outros 46% restantes são perdidos durante as etapas de processamento, distribuição e consumo.

O desperdício de alimentos pode ser visto como um dos grandes males da humanidade, tendo em vista a relação do aumento populacional e a disponibilidade de alimentos. No Brasil observa-se que milhões de toneladas dos alimentos produzidos são inutilizados a cada ano. Estima-se que o desperdício de hortaliças e frutas, cultivadas no Brasil, seja em torno de 40% (SOUSA & SILVA, 2008) podendo chegar a alarmantes 50% (EMBRAPA, 2020).

Além do desperdício de alimentos, causado por fatores humanos, existem outros eventos adversos que podem interferir na produtividade de alimentos causando uma grande perda da produção ou danos no material biológico de modo que venha a

ser descartado. Os eventos que mais prejudicam são as crises climáticas e o surgimento de pragas, podendo causar consequências devastadoras para com a distribuição de alimentos, á nível mundial.

De modo a diminuir (ou seciar) o desperdício de alimentos a conservação de alimentos vem sendo utilizada cada vez mais, tanto por empresas voltadas ao agronegócio e para aquisição de gêneros alimentícios como pelo indivíduo comum. O aumento na utilização dos métodos de conservação de alimentos está diretamente ligado a fatores econômicos e ao novo modo de vida das pessoas. No agronegócio observa-se que a utilização de boas práticas no cultivo e colheita, associadas com a conservação de alimentos pós-colheita, aumenta a lucratividade. Já nas indústrias de processamento de gêneros alimentícios percebe-se que, com a melhoria da matéria-prima e manutenção dos produtos a serem processados, a qualidade e a vida útil do produto aumentam significativamente, ao mesmo tempo em que diminui as perdas durante o armazenamento, pois há uma redução expressiva dos fatores e substâncias que tendem a degradar os produtos. Ao analisar o indivíduo comum, percebe-se que este tem cada vez mais procurado alimentos que possuem, tanto as melhores propriedades nutricionais quanto uma durabilidade mais prolongada, pelo fato de hoje se buscar um estilo de vida mais saudável em meio a uma vida cotidiana mais corrida.

Atualmente existem várias técnicas de conservação que são utilizadas em produtos alimentícios, envolvendo os mais diferentes focos, tais como: refrigeração, congelamento, secagem, aplicação de aditivos, antibióticos, radiação, dentre outros, e que em parte estão disponíveis á população. Cada técnica é aplicada de acordo com o produto e o mercado ao qual será destinado. Alguns dos métodos mais tradicionais e simples que podem ser aplicados para prolongamento de vida útil e comercialização de frutas e derivados são: refrigeração do produto em sua forma natural, refrigeração ou congelamento da polpa, aplicação de aditivos em sucos concentrados, secagem por meio de diversas formas, dentre outros.

A secagem é um dos métodos de conservação de alimentos mais utilizados, uma vez que é um processo pelo qual a água do produto é retirada de modo a prolongar sua vida útil. Por meio do uso da secagem é possível reduzir os custos de

transportes e armazenamento, ou simplesmente cumprir especificações técnicas de determinada matéria-prima ou produto. A retirada da água do produto, por meio da secagem, pode ser feita de diversas formas, tais como: empregando um fluxo de ar sobre o produto, utilizando aquecimento, aplicando o produto congelamento em uma câmara a vácuo de modo a provocar a sublimação do gelo, entre outros.

Dentre os métodos de secagem, a técnica da desidratação por liofilização (também conhecida como “*freeze-drying*”) surge como uma das melhores alternativas, tendo em vista que a mesma trabalha na preservação de várias propriedades físico-químicas dos produtos, utilizando para isso o congelamento, e posteriormente a remoção da água por meio de sublimação em câmaras a vácuo, auxiliando no armazenamento, conservação e transporte de produtos.

Embora a maioria dos estudos sobre as melhores formas de conservação dos alimentos seja feita em laboratórios, a tecnologia computacional e a logística matemática vêm se tornando cada vez mais essencial na busca da obtenção de resultados, que sejam capazes de otimizar e reproduzir o processo. Para isso, cada vez mais tem se estudado os conceitos físicos, químicos e biológicos envolvidos no processamento dos produtos e conseqüentemente tentando aplicar isso a uma linguagem matemática e computacional, que posteriormente serão capazes de gerar softwares que auxiliarão na otimização do processo de conservação dos produtos.

Um dos fatores que deve ser levado em consideração ao se fazer estudos computacionais, é que, na maioria das bibliografias existentes, as frutas são classificadas em três formas geométricas: esféricas, cilíndricas e paralelepipedais. Tal consideração se torna equivocada, pois várias frutas (como a banana, o abacaxi, a graviola, a carambola, a seriguela) não se enquadram nas formas espaciais supracitadas, o que pode obrigar a deformação física do produto, de modo que este se encaixe em um dos formatos citados, podendo gerar perdas físicas, químicas ou organolépticas no produto, ou a uma análise matemática equivocada do produto estudado, oriunda da mudança em seu aspecto.

Para que estudos matemáticos ou computacionais sejam feitos de maneira adequada no processo de secagem de alimentos, uma generalização da forma geométrica torna-se necessária, tendo em vista que tal ajuste, possibilitará trazer resultados teóricos mais condizentes com resultados obtidos laboratorialmente. Sendo assim, pode-se destacar os sólidos esferoidais, como as formas geométricas que mais são compatíveis com o formato espacial da maioria das frutas. Tal consideração geométrica é extremamente relevante, pois deixa de avaliar, por exemplo, a banana como um cilindro e a uva como uma esfera, para dar-lhes uma real forma espacial, o que é realmente importante, principalmente quando se faz uma análise matemática ou computacional, que busca representar o mais próximo possível da realidade, um processo ou evento.

O estudo do processo de conservação de frutas tropicais (ou de uma forma mais ampla, de materiais biológicos) sobre a perspectiva de uma geometria mais condizente com a do corpo analisado em conjunto com os estudos matemáticos e computacionais, possibilita evitar danos desnecessários, degradações ou perdas do material, para encaixá-lo sobre uma geometria mais convencional; determinar qual o melhor processo e manuseio a ser aplicado no material; auxiliar na produção de novos produtos ou produtos diferenciados; na melhoria dos equipamentos existentes ou a necessidade de desenvolvimento de novos equipamentos para o processamento do material; analisar um aumento na produção.

Em vista disso, é possível citar diversos pontos relevantes que justificam esta pesquisa: a) melhoria na manutenção e preservação de frutas; b) otimização do processo de liofilização em produtos biológicos; c) investigação de difusão de calor e a formulação matemática para prever tal processo em geometrias complexas praticamente não foi estudada por pesquisadores da área; d) existência de soluções analíticas e numéricas da equação de difusão, para diversas geometrias, porém são poucos os estudos científicos que incorporam os efeitos das geometrias complexas na análise de produtos biológicos.

Por conseguinte, este trabalho tem como objetivo geral, estudar teoricamente e experimentalmente a transferência de calor no processo de liofilização em frutas tropicais.

A proposta desta pesquisa inclui como objetivos específicos:

- Determinar as curvas de congelamento e secagem, no processo de liofilização;
- Analisar a transferência de calor durante o processo de liofilização;
- Buscar modelar, matematicamente, a transferência de calor durante o processo de liofilização;
- Apresentar a solução numérica das equações governantes via método dos volumes finitos;
- Aplicar os modelos numéricos desenvolvidos à liofilização;
- Desenvolver um código computacional que simule a distribuição de calor no interior do sólido em estudo, durante o processo de liofilização;
- Comparar resultados experimentais e numéricos da liofilização, a fim de que seja possível validar a modelagem matemática realizada.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tendo como base a necessidade de conhecimento necessário para toda o desenvolvimento deste trabalho no que compete a compreensão da liofilização como método de conservação de alimentos, as fases e etapas que compõem a liofilização, os componentes dos produtos biológicos que influenciam nos processos, as reações físico-químicas sofridas pelo material nas fases do processo, a ideia para a construção matemática do problema físico, a geometria que será considerada no material e a descrição que auxiliaria na implementação computacional do problema matemático, serão descritas nesta seção.

2.1 Conservação de produtos biológicos

A conservação de produtos biológicos é baseada em um conjunto de técnicas ou métodos cujo objetivo é preservar as propriedades físicas, químicas e biológicas, ao mesmo tempo em que visa prolongar a vida útil do produto. O desenvolvimento e melhoramento de todo o processo ligado á conservação está diretamente relacionada à história da humanidade, tendo em vista que, desde a pré-histórica o ser humano aprendeu a necessidade de preservar produtos biológicos.

A existência de épocas de escassez ou de acontecimentos que pudessem provocar uma grande redução de recursos de forma inesperada, foi fundamental para que o ser humano fosse em busca de meios para a conservação de gêneros alimentícios. Hoje, podemos acrescentar a globalização da comercialização de produtos como mais um dos fatores relevantes para o desenvolvimento e progresso dos métodos de conservação.

A melhoria na manutenção de produtos biológicos se deu mediante o avanço na tecnologia e nas pesquisas, impulsionado pela ampliação dos mercados consumidores, o que por vez tornou estes avanços mais presentes em todas as etapas que envolvem o manuseio desses produtos e ao consumidor individual. Diante deste

fato pode-se dizer que perdas excessivas na colheita ou pós-colheita, são inaceitáveis em todas as civilizações desenvolvidas do mundo, diante da grande variedade de métodos e equipamentos existentes e que podem ser utilizados.

Ao analisar os processos de conservação de produtos biológicos, é possível afirmar que eles são baseados no controle total ou parcial dos agentes responsáveis pela alteração dos produtos, sejam de natureza biológica (micro-organismos) ou química (enzimas). Basicamente esses métodos consistem na aplicação de alguns princípios físicos ou químicos, tais como uso de altas ou baixas temperaturas, eliminação de água, aplicação de aditivos conservantes, os quais tendem a controlar ou estagnar as atividades que degradariam o produto (CINTRA, 2014).

Existe uma gama considerável de métodos que podem ser aplicados em produtos biológicos de modo a tentar preservar ao máximo sua característica in natura e prolongar sua vida útil. Dentre as possibilidades de tratamento podemos citar: armazenamento em câmaras frigoríficas, enlatamento, congelamento, secagem, liofilização, cura, utilização de antibióticos, raios ultravioletas, conservantes, radiação, aditivos, além dos processos de pasteurização e apertização. Essa variedade de métodos vem mediante os diferentes tipos de materiais a serem processados, as diferenças na estrutura física, composição química, quantidade a ser processada, dos resultados que se deseja obter, dentre outros.

Dos processos já mencionados a liofilização merece destaque, tendo em vista os excelentes resultados qualitativos obtidos ao final do processo, mas que para isso exige um gasto energético bem considerável durante todo o processamento, devido as fases que a compõe. A liofilização visa remover a água dos alimentos por meio da sublimação do gelo, para isso o alimento deve ser congelado em temperaturas inferiores a $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ e, posteriormente, colocado em equipamentos que submeterão o produto à pressão de vácuo, ao mesmo tempo em que aplicam calor lentamente, provocando a saída da água (ou solventes) do alimento, por meio da sublimação.

2.2 Conservação dos alimentos pelo frio

2.2.1 Fundamentos

Desde os mais primórdios tempos da humanidade o resfriamento foi visto como um dos melhores e mais simples meios para conservação de gêneros alimentícios. Com o passar dos séculos os seres humanos deixaram de ser nômades, fixando moradias, levando-os a buscar meios de conservação mais eficientes de alimentos, tendo em vista períodos de escassez por condições do meio em que viviam. Fatos como o armazenamento de alimentos nas partes mais profundas e escuras de cavernas, realizadas por homens no período neolítico, a colocação de alimentos em fontes ou rios, executadas por índios americanos, a existência de compartimentos subterrâneos, em algumas casas na Europa, já no início do século XVIII, período em que o gelo era armazenado no inverno, mostram que o homem já havia percebido que o frio era um ótimo meio para conservação de alimentos.

Com o passar dos anos, e através de estudos, o homem buscou também desenvolver meios de armazenar o frio de maneira mais eficiente, sendo notório nos dias de hoje, a existência de muitos equipamentos (refrigeradores, freezers e câmaras frias) e utensílios (isopores e bolsas térmicas), os quais são capazes de gerar ou manter a refrigeração de alimentos por um período maior de tempo, sendo facilmente encontrados e adquiridos.

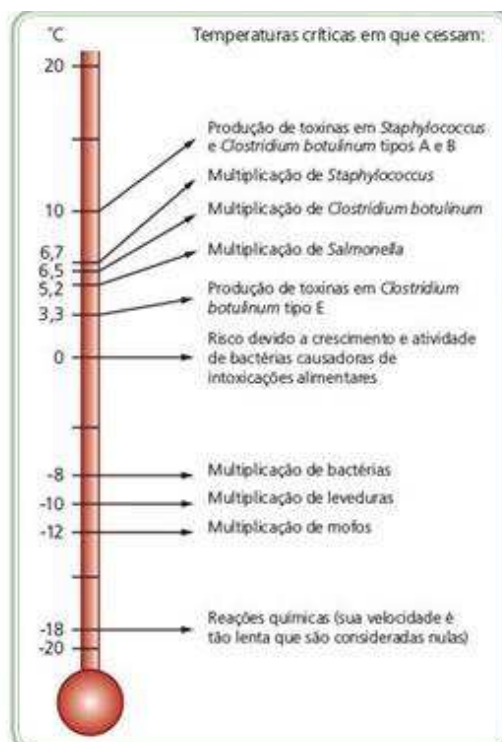
É possível utilizar-se do frio através do resfriamento e do congelamento. Durante o resfriamento, o qual é a maneira mais simples e econômica da aplicação do frio para conservação de alimentos, a temperatura dos produtos é reduzida para valores entre -1 e -8 °C. Já durante o congelamento, a temperatura de um alimento é reduzida abaixo do seu ponto de congelamento e uma proporção da água sofre uma mudança no seu estado, formando cristais de gelo, em prática, se usa em média temperaturas de -40 a -10 °C, dependendo do tipo de material (VASCONCELOS *et al.*, 2010).

O fato da maioria dos produtos de origem vegetal e animal serem altamente perecíveis e, tendo em vista a rápida perda de muitas de suas propriedades físicas,

químicas e organolépticas em temperaturas elevadas, fez com que o homem percebesse que o melhor meio de prolongar a vida útil desses alimentos é o emprego de métodos de conservação pelo frio (VASCONCELOS *et al.*, 2010). A vantagem do frio na conservação de alimentos se deve pelo fato do mesmo provocar a inibição total ou parcial dos principais agentes causadores de alterações: atividade microbiológica, enzimática e metabólica dos tecidos animais e vegetais após sacrifício e colheita (ORDÓÑEZ, 2005).

Sabe-se que o alimento contém um número variável de bactérias, leveduras e bolores que podem provocar alterações, os quais ocorrem devido a temperatura de conservação do alimento, pois cada microrganismo presente possui uma temperatura que pode favorecer ou inibir completamente seu desenvolvimento, conforme pode se observar na Figura 2.1 (VASCONCELOS *et al.*, 2010).

Figura 2.1 – Relação entre a temperatura, as reações de deterioração, e o crescimento e a produção de toxinas de alguns microrganismos de interesse dos alimentos.



Fonte: Vasconcelos *et al.* (2010)

Durante o processo de resfriamento, é possível reduzir a velocidade das transformações microbiológicas e bioquímicas nos alimentos, prolongando assim a

sua vida útil por dias ou semanas (TOLEDO, 1991; FELLOWS, 2017). O detalhe é que o resfriamento mantém as características do produto o mais parecido possível com a do produto in natura, no caso de produtos de origem animal ou vegetal, podendo ser considerado um método temporário de conservação. Contudo, para tanto, os locais de armazenamento devem levar em consideração a temperatura, umidade relativa, circulação de ar, luz e composição da atmosfera no interior da câmara de armazenamento. O grande problema desse método de conservação é que as atividades enzimáticas e microbianas não são evitadas, apenas retardadas, ou seja, o alimento continua se degradando de modo mais lento (VASCONCELOS *et al.*, 2010).

Já o congelamento tem por objetivo impedir a atividade microbiana, tendo em vista que a maioria dos microrganismos não se desenvolvem em temperaturas inferiores a -10 °C (BRANDÃO, 2016). No entanto, para que todas as atividades de degradação dos alimentos sejam consideradas nulas, a temperatura adequada é de -18 °C ou inferior. O detalhe é que, assim como o resfriamento, dependendo do modo como o processamento por congelamento for feito, os alimentos de origem animal ou vegetal, podem conservar suas características físicas, químicas e organolépticas mantidas como in natura.

Um dos pontos cruciais na utilização apenas do frio para conservação de alimentos é que, o processo deve ser contínuo até a consumação do produto, o que o torna uma operação de alto custo de manutenção, apesar de eficiente.

É evidente a eficácia do frio como método de conservação de alimentos, mas o seu mau manuseio, pode causar alterações indesejadas aos alimentos durante o armazenamento em baixas temperaturas. Na refrigeração, esses efeitos ocorrem principalmente em frutas e hortaliças pois, quando a temperatura de armazenamento é reduzida abaixo de um valor específico ideal (peculiar a cada produto), pode causar a chamada lesão pelo frio, resultando em diversas alterações fisiológicas como o escurecimento interno ou externo dos alimentos, falha no amadurecimento e manchas na casca (BRANDÃO, 2016).

Em estudos realizados por Ibarz et al. (2003), é possível observar a importância e o cuidado da conservação pelo frio em frutas e vegetais, pois nesse estudo é apresentado o modo de deterioração mais comum em algumas frutas e vegetais em condições de armazenamento, quando os produtos se encontram entre as chamadas temperaturas críticas e de congelamento. A descrição pode ser vista na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Deterioração de frutas e legumes em condições de armazenamento

| Produto | Temperatura crítica de armazenamento (°C) | Tipo de deterioração entre a temperatura crítica e de congelação |
|----------------|--|---|
| Azeitona | 7 | Escurecimento interno |
| Abacate | 4-13 | Descoloração marrom na polpa |
| Oxicoco | 2 | Textura de borracha, polpa vermelha |
| Berinjela | 7 | Escaldar na superfície Apodrecendo |
| Batata-doce | 13 | Descoloração interna, mancha Apodrecendo |
| Abóbora | 10 | Apodrecendo |
| Feijão verde | 7 | Manchas e vermelhidão |
| Lima | 7-9 | Manchas |
| Limão | 14 | Manchas, marca vermelha Coloração membranosa |
| Manga | 10-13 | Descoloração cinza da casca Maturidade desigual |
| Melão | 7-10 | Manchas, putrefação da casca Sem maturação |
| Maçã | 2-3 | Escurecimento interno e do núcleo, queimadura e quebra úmida |
| Laranja | 3 | Manchas, marcas marrons |
| Papaia | 7 | Manchas, apodrecendo Sem maturação |
| Batata | 3 | Escurecimento em mogno Adoçante |
| Pepino | 7 | Manchas, apodrecendo |
| Abacaxi | 7-10 | Cor verde ao amadurecer |
| Banana | 12-13 | Cor opaca ao amadurecer |
| Toranja | 10 | Queimadura, manchas |
| “Quingombó” | 7 | Descoloração, mancha, zona embutida, podridão. |
| Melancia | 4 | Manchas, odor desagradável |
| Tomate | | |
| Maduro | 7-10 | Água podre, amolecida e embebida |
| Verde | 13 | Cor clara ao amadurecer, apodrecer |

Adaptado de: Ibarz *et al.* (2003)

2.2.2 Congelamento de frutas

É evidente que um dos métodos que mais se destaca na conservação da maioria dos alimentos é o congelamento. Quando este é aplicado a frutas in natura, as quais contêm grandes quantidades de água em proporção ao seu peso, um cuidado maior deve ser aplicado, tendo em vista que a mudança da fase aquosa que ocorre no congelamento torna esses produtos mais suscetíveis à formação de cristais de gelo e ao descongelamento em comparação com outros tipos de alimentos. Contudo devido às suas características estruturais celulares, as frutas são menos resistentes ao processo de congelamento, comparando aos vegetais (STAPLEY, 2008).

O congelamento é uma operação unitária na qual a temperatura de um alimento é reduzida abaixo do seu ponto de congelamento. Nesta etapa, uma porção da água sofre uma mudança no seu estado formando cristais de gelo, que ocorre inicialmente devido à remoção do calor sensível (para reduzir a temperatura do alimento para a temperatura inicial de congelamento) e, posteriormente, em razão da eliminação do calor latente, durante a mudança de fase, no qual a temperatura permanece praticamente constante (FELLOWS, 2017).

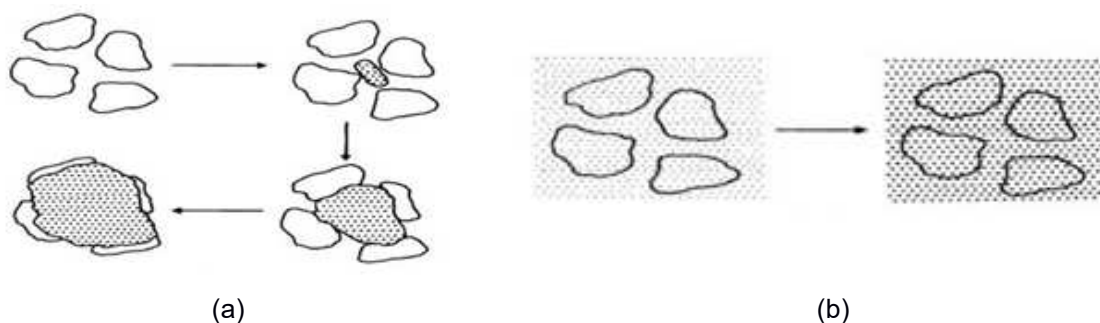
Do ponto de vista físico, os alimentos podem ser considerados soluções aquosas diluídas, com um ponto de congelamento abaixo de 0 °C. Em geral, o intervalo de temperatura que causa mais mudanças irreversíveis é de cerca de 1 a -5 °C. Portanto, durante o congelamento, os alimentos devem passar razoavelmente rápidos neste intervalo de temperatura. É importante ressaltar que na solidificação, a zona de máxima formação de cristal está entre 0 e -3,9 °C, a qual deve ser passada em menos de 30 min (STAPLEY, 2008).

Ao analisar o congelamento, no sentido de verificar os impactos diretos na qualidade do produto (os quais podem ser enormes), um grande número de outros fatores (isolados ou combinados) também podem influenciar nas características finais do produto congelado. Fatores como, tipo de produto e variedade, grau de amadurecimento, métodos de colheita, tempo decorrido entre colheita e processamento devem ser considerados (STAPLEY, 2008).

Quando se faz o estudo das alterações indesejadas ou dos danos causados aos alimentos provocados pelo congelamento, é notório que estes estejam ligados diretamente a sua velocidade de congelamento, devido a formação dos chamados cristais de gelo. Neste sentido, quando se analisa o congelamento em frutas, é possível perceber que por conta da estrutura celular mais rígida, as mesmas podem ser danificadas por cristais de gelo, em que a extensão do dano depende do tamanho dos cristais, os quais estão diretamente ligados à taxa de transferência de calor (FELLOWS, 2017).

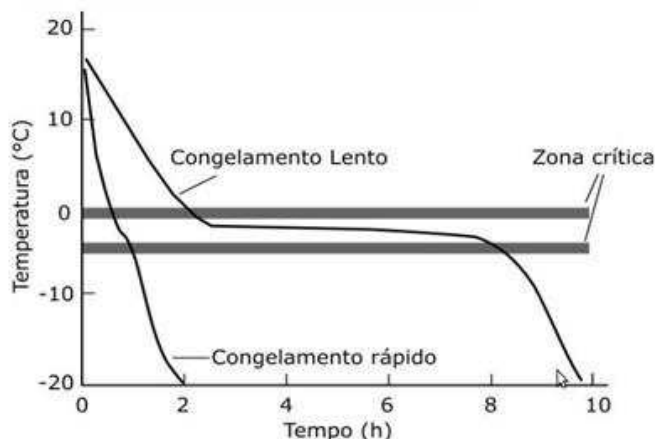
O processo de congelamento pode ser classificado em: congelamento lento, no qual, pela baixa transferência de calor, cristais de gelo são formados nos espaços intercelulares, forçando a migração da água no interior da célula e assim aumentando o tamanho dos cristais gerados, e o congelamento rápido no qual a abrupta redução da temperatura força o congelamento imediato da água nos espaços intercelulares, formando pequenos cristais de gelo (VASCONCELOS *et al.*, 2010). A relação da velocidade do congelamento sobre os espaços intercelulares pode ser vista na Figura 2.2. Outra forma de tentar caracterizar o tipo de congelamento, como rápido ou lento, é utilizar as chamadas curvas de congelamento (dependendo do perfil da curva obtida) como é retratado na Figura 2.3, e com as quais também é possível determinar a temperatura inicial de congelamento, temperatura final de congelamento, velocidades de congelamento e tempos de congelamento (BRANDÃO, 2016).

Figura 2.2 – Efeito do congelamento nos tecidos das plantas: (a) Congelamento lento; (b) Congelamento rápido



Fonte: Fellows (2017).

Figura 2.3 – Curvas da variação da temperatura em função do tempo, típicas de congelamento rápido e congelamento lento



Fonte: Brandão (2016)

Os problemas causados na parede celular de produtos submetidos ao congelamento lento podem ser observados ao se descongelar os alimentos, pois grandes quantidades dos fluidos celulares acabam sendo liberados, provocando alterações na qualidade nutricional e organolépticas, devido ao fato do suco liberado ser rico em sais minerais, vitaminas hidrossolúveis e proteínas (VASCONCELOS *et al.*, 2010).

Um fato interessante é que o ponto de congelamento de um alimento pode ser descrito como "a temperatura na qual um pequeno cristal de gelo existe em equilíbrio com a água circundante". No entanto, a nucleação precede a formação de cristais de gelo, sendo dividida em dois tipos: a homogênea e a heterogênea. A nucleação heterogênea é mais provável de acontecer nos alimentos e ocorre durante o supercongelamento, cujo o tempo de duração depende do tipo de alimento e da taxa em que o calor é removido (FELLOWS, 2017).

Marques (2008), descreve que a velocidade de congelamento, denotada por (v_c), pode ser calculada pela equação:

$$v_c = \frac{T_i - T_{final}}{\Delta\tau} \quad (2.1)$$

em que: T_i e T_{final} são a temperatura inicial e final, respectivamente, do material, $\Delta\tau$ é o tempo total para o qual a temperatura varia de T_i para T_{final} , sendo então definida, por ela, da seguinte forma:

Tabela 2.2 – Determinação da velocidade de congelamento

| Velocidade de Congelamento (v_c) | Classificação |
|--|----------------------|
| $v_c < 0,01$ | Muito lenta |
| $0,01 \leq v_c < 0,06$ | Lenta |
| $0,06 \leq v_c < 50$ | Rápida |
| $v_c \geq 50$ | Super rápida |

Fonte: Adaptado de Marques (2008)

Um dos pontos relevantes durante o congelamento de alimentos é o controle do crescimento dos cristais de gelo, de modo a evitar danos na estrutura celular de alimentos vegetais, como é o caso das frutas. Esse controle é dado pela taxa de transferência de calor, para a maioria do platô de congelamento. Sendo assim, o tempo necessário para que a temperatura de um alimento passe pela zona crítica (congelamento), anteriormente mencionada, é determinante para o número e o tamanho dos cristais de gelo (FELLOWS, 2017). Caso não haja controle, no que se refere ao tamanho dos cristais de gelo, a membrana celular pode ser rompida, o que acarretaria na perda do “suco celular” rico em sais minerais, vitaminas hidrossolúveis e proteínas, ou seja, com a perda desse suco, há um prejuízo significativo na qualidade do material (VASCONCELOS *et al.*, 2010).

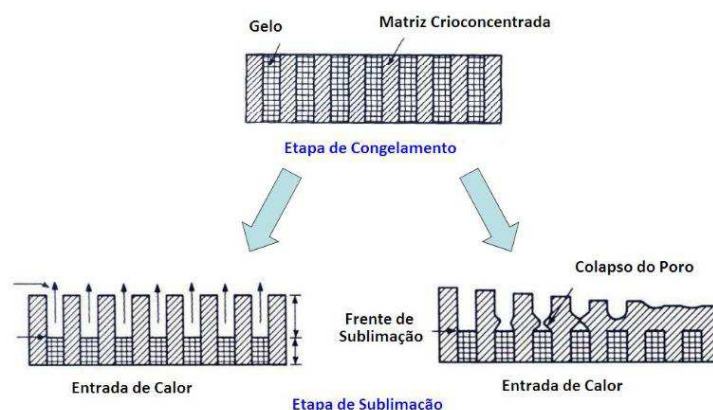
No processo de congelamento a última etapa que deve ser levada em consideração é a chamada fase de sub-congelação ou pós-congelamento, na qual a temperatura do produto é reduzida para a temperatura final, geralmente a de armazenamento. O grande fato nessa etapa é que, a maioria do calor sensível é removido (STAPLEY, 2008).

Durante a fase de congelamento, deve-se levar em consideração a possibilidade de ocorrer a chamada transição (ou fase) vítrea. De acordo com Ahmed *et al.* (2014), esta situação pode ocorrer pois os sólidos em materiais alimentícios são completamente amorfos ou parcialmente cristalinos, sendo assim, os materiais amorfos podem existir em um estado vítreo ou emborrachado, sendo na verdade a formação de vidro apenas uma falha de cristalização causada por um

supercongelamento, além do fato que nesta transição muitas propriedades físicas são afetadas, incluindo densidade, calor específico, calor baixo, volume específico, módulo mecânico, viscosidade, dentre outros. Já em uma outra publicação, Ahmed (2010), afirmou que a temperatura de transição vítrea, foi considerada como temperatura de referência em que abaixo desta, esperava-se que o alimento fosse estável, enquanto que acima desta temperatura, se assumiu que a diferença entre ela e a temperatura de armazenamento, controlava a taxa de alterações físicas, químicas e biológicas, acrescentando ainda o fato que, as variações das propriedades mecânicas e de transporte na faixa de transição vítrea, poderiam contribuir para um melhor controle de algumas operações de processamento de alimentos. Autores como, Kasapis (2006), Zaritzky (2006), Dogan e Kokini (2006), Roos (2006) e Berk (2013), também fazem a análise sobre a transição vítrea em alimentos.

Outro cuidado que se deve ter durante a fase de congelamento, se refere á temperatura de colapso. Tattini Junior (2004) descreveu que durante o processo de congelamento, antes de alcançar a temperatura de transição vítrea, o produto passa por um ponto chamado temperatura de colapso, na qual a viscosidade da mistura soluto/solvente do produto, conservará sua estrutura e forma ao longo do processo de sublimação, sendo então de grande importância durante o processo de liofilização (Figura 2.4). Marques (2008) informou que durante a secagem de alimentos pode ocorrer o colapso do material, sendo este muito severo em secagens de materiais naturais com ar e alimentos com elevados teores de água, embora que na liofilização, o colapso é geralmente menos severo ou até desprezível. Ainda de acordo com Marques (2008) o colapso é responsável pelo encolhimento dos tecidos vegetais, o que afeta a qualidade do produto, sendo ainda responsável pela perda de compostos voláteis e de capacidade de reidratação e diminuição da taxa de reidratação.

Figura 2.4 – Representação de problemas causados ao material, quando a temperatura de colapso não é verificada.



Fonte: SPLabor (2019).

2.3 Secagem de alimentos

Atualmente a secagem é um dos métodos mais utilizados para o aumento da durabilidade e manutenção da qualidade dos produtos de gênero alimentício. Esse método consiste basicamente na remoção da água (ou soluto) de um determinado produto alimentício, de modo a tentar paralisar sua degradação, inibindo a proliferação de micro-organismos e reduzindo significativamente a atividade enzimática, e ao mesmo tempo prolongando a vida útil do material, facilitando seu armazenamento.

Desde os tempos mais primórdios da história, os seres humanos vêm utilizando a secagem para a conservação de alimentos, existindo evidências arqueológicas de que o homem de Neandertal já a utilizava, ficando mais fácil a verificação da utilização dessa técnica junto aos povos no Antigo Egito.

Quando se fala em conservação de alimentos, devemos ter em mente todos os fatores e substâncias que podem prejudicar os mesmos. Uma das substâncias que mais provocam degradações nos alimentos é a *água*. Ela fornece condições que potencializam a autólise ou promove o crescimento de organismos de deterioração. Contudo é essencial para a vida, proporcionando um solvente universal que suporta atividades bioquímicas dentro das células, permitindo que os metabolismos continuem e sustentem todos os processos vivos (ADAMS *et al.*, 2015). Logo, devido ao fato de se necessitar reduzir o teor de água dos alimentos, a secagem se torna um dos mais importantes métodos para preservação desses materiais.

Durante a utilização das técnicas de secagem, o teor de água dos alimentos é reduzido em torno de 90% da sua quantidade inicial, fazendo com que as atividades degenerativas que se utilizam da água sejam praticamente encerradas, e ao mesmo tempo mantendo certa quantidade de umidade no produto, a qual é necessária para sua manutenção.

A secagem (ou desidratação) pode ser realizada a partir de dois métodos básicos: natural e artificial. A secagem natural é simplesmente a utilização do sol e do vento (de intensidade moderada), para fazer com que o alimento perca água por aquecimento ao mesmo tempo em que remove a umidade do ar, evitando que este fique saturado e a secagem seja encerrada prematuramente. A vantagem deste método é que não há custo com energia para uso de equipamentos de secagem. Entretanto ele é um processo extremamente lento, muitas vezes exigindo a necessidade de grandes áreas para exposição dos alimentos, os quais ficam totalmente dependentes das condições climáticas. Já a secagem artificial é um método no qual há o controle de temperatura, umidade e corrente do ar, pois estas condições passam a ser produzidas artificialmente através de equipamentos ou de locais desenvolvidos exclusivamente para esta finalidade. Sua vantagem é o curto tempo de processo e a utilização de pequenos espaços para realização do mesmo. A desvantagem é que este se torna um método caro, tendo em vista o gasto com energia, compra de equipamento ou criação de ambientes específicos e contratação de mão de obra especializada.

A secagem envolve basicamente os princípios de transferência de calor e massa. Nesse processo, o calor é aplicado sobre o material de modo a aquecer a água presente nele e gerar vapor de água. Esse calor segue da superfície para o centro da amostra. No sentido contrário ao fluxo de calor, segue o fluxo de vapor de água gerado. Este vapor de água tende a sair do produto para o meio externo, que se encontra com umidade menor. Tais princípios são os responsáveis pelas variáveis que influenciam o perfil de secagem de um alimento, sendo estes a pressão de vapor, razão de mistura, temperatura de bulbo seco, temperatura de bulbo úmido, umidade relativa do ar de secagem e o volume específico.

A pressão de vapor é exercida pelo vapor de água e que depende diretamente da temperatura do ar, podendo ser classificada como parcial ou máxima, dependendo se o vapor for capaz ou não de saturar o ar. O vapor no ar determina se ainda será ou não possível extrair o vapor de água do produto. Já a razão de mistura é a proporção de vapor presente no ar seco. A temperatura de bulbo seco é a medida da temperatura do ar seco, enquanto a temperatura do bulbo úmido é a menor temperatura que pode ser alcançada apenas pela evaporação da água que envolve o bulbo seco. A umidade relativa do ar é a relação entre pressão parcial de vapor e das moléculas de água no ar, e a pressão de saturação na mesma temperatura. Por fim, o volume específico do ar úmido é a relação entre o volume e a massa de ar seco (m^3/kg de ar seco) (MORAES, 2006).

A porosidade é outro fator que afeta diretamente a secagem do produto, tendo em vista que, na amostra, a sua quantidade auxilia na máxima saída de vapor de água (gerada a partir da quantidade de calor empregado) a qual influencia a pressão interna e interfere no tempo de secagem, ou seja, a porosidade de um produto influencia diretamente a transferência de massa durante o processo de secagem.

O fenômeno de sorção da água é essencial para um bom entendimento dos princípios de secagem. Quando se trabalha com este fenômeno deve-se ter em mente as chamadas isotermas, as quais são curvas que mostram o equilíbrio entre a umidade do produto com relação a umidade relativa. Estas são gerenciadas pelas atividades de adsorção e dessorção (cuja relação entre elas é conhecida como histerese).

A análise das características das curvas de secagem, ajuda a determinar os dois períodos básicos do processo de secagem, sendo o primeiro período chamado de “*taxa de secagem constante*” e o segundo “*taxa de encolhimento*”, podendo ser dividido em até três momentos (FORTES, 1980). Durante estes períodos de secagem podem ocorrer os seguintes eventos físicos:

1. Período de secagem de taxa constante. A secagem é iniciada, mas a umidade e os processos físico-químicos dentro do material permanecem estáticos.

Nesse ponto a lâmina de água que recobre a superfície do material começa a diminuir, a ponto da umidade do material começar a fluir para fora;

2. Primeiro período de secagem decrescente. É iniciado quando a umidade na superfície do material é eliminada, permitindo a migração do vapor e água para fora do material. A umidade do material começa a diminuir. Esse estágio de secagem corresponde ao estado funicular. A temperatura sobe acima da temperatura de bulbo úmido. É comum assumir que a água, em seguida, mova-se também por difusão.
3. Segundo período de secagem decrescente. A taxa de secagem diminui drasticamente. A umidade é mantida nos capilares e pode migrar ao longo da parede capilar ou por evaporação sucessiva e condensação entre pontes líquidas. A pressão parcial do vapor de água diminui. O encolhimento ainda acontece, mas em grau muito menor.
4. Terceiro período de secagem decrescente. A secagem tem lugar em todo interior do material. Um equilíbrio é alcançado quando a quantidade de água que vaporiza, é igual à quantidade que se condensa.

Os processos industriais de secagem das empresas de gêneros alimentícios utilizam, em sua maioria, a secagem artificial, com o auxílio de equipamentos chamados secadores, os quais podem ser do tipo bandeja, flash, transportador, tambor, leito de fluidos, vácuo, rotativo, spray e ciclone, e possuem diversos tamanhos, formas e variedades. A escolha do equipamento vai depender das características particulares do material a ser seco (teor de umidade, distribuição de tamanho de partícula, densidade aparente) e do resultado que se deseja (cor, odor, aparência, consistência) (LIMA, 2016). Os tipos de equipamentos de secagem mais utilizados são: secador solar, secador de bandeja, secador de túnel, secador de esteira, secador de tambor rotativo, secador de leito fluidizado ou leito de jorro, secador por atomização (“*spray dryer*”) e liofilizador (CELESTINO, 2010).

A secagem de gêneros alimentícios exige bastante atenção, como a secagem de frutas. Estas são alimentos cuja grande parte de sua constituição é água, podendo

a concentração de umidade variar de 65 a 95%, dependendo do tipo da fruta. Outro fator importante na secagem de frutas é que estas são termosensíveis, sendo bastante suscetíveis as alterações físico-químicas e organolépticas, principalmente quando expostas a altas temperaturas. Alguns fatores degenerativos (como escurecimento enzimático e rigidez do material) e positivos (como prolongamento no tempo de armazenamento e aumento na concentração do teor de açúcar), podem ser observados com maior facilidade no processo de secagem das frutas.

2.4 Liofilização

O congelamento é um dos mais importantes métodos para a conservação de alimentos, principalmente os de origem animal e vegetal. Um dos pontos mais relevantes nesse processo é o fato que, o alimento deve ser mantido sobre a utilização do frio constante, em geral a menos de -18 °C, caso contrário, o mesmo pode sofrer alterações que implicariam em seu descarte por completo.

A liofilização *freeze-drying*, é uma das várias técnicas de secagem, que tem, de forma simples, por objetivo realizar o congelamento dos alimentos e posteriormente fazer a remoção da água usando a sublimação, sendo considerada uma das melhores técnicas de conservação de alimentos.

A liofilização, apesar de ser um dos mais antigos métodos de conservação de alimentos, cuja aplicação pode ser encontrada em contextos de povos antigos (tais como astecas e árticos), só começou a ser estudada e analisada, em escala de laboratório, no final da década de 1880. Logo, na década de 1930, devido á necessidade de processar antibióticos termolábil e produtos sanguíneos, e graças aos avanços das tecnologias de refrigeração e vácuo, a liofilização sai da utilização apenas em laboratório e começa a ser utilizada industrialmente, sendo bastante presente tanto na indústria alimentar como na farmacêutica (ADAMS *et al.*, 2015).

Algumas novas técnicas para o processo de liofilização são estudadas para tentar otimizar o processo, sendo apresentadas por Stapley (2008) e Kudra e Mujumdar (2009) e diferem da chamada liofilização convencional, em que na presença

do vácuo e em baixas temperaturas, os alimentos são aquecidos por meio do aquecimento de placas, nas quais as bandejas com produtos são colocadas, ou são aquecidos por transferência de calor com a temperatura do meio. As técnicas estudadas são:

- aquecimento por micro-ondas;
- liofilização atmosférica;
- liofilização por pulverização;
- liofilização subatmosférica em leito fluidizado;
- liofilização de contato-sorção.

2.4.1 Etapas do processo

O processo de liofilização de alimentos se divide basicamente em três etapas: congelamento, secagem primária e secagem secundária. Serão apresentados alguns dos pontos fundamentais de cada uma dessas etapas, de modo a se compreender melhor a ideia da liofilização.

a) Congelamento

O estágio de congelamento é de extrema importância para o desempenho do processo de secagem, visto que a forma, o tamanho e a distribuição dos poros formados na camada seca, dependem dos cristais de gelo gerados no período de congelamento.

A princípio, o material a ser processado é resfriado a uma temperatura inferior a do ponto de congelamento do seu sistema, sendo necessário, em alguns casos, a verificação da existência de algum ponto eutético, o qual diminui o ponto de fusão dos materiais a serem processados. Os pontos eutéticos variam entre os alimentos e são geralmente encontrados em alimentos que possuem certa quantidade de sais (como a solução de NaCl e água apresenta um ponto eutético a $-21,68\text{ }^{\circ}\text{C}$) (ADAMS *et al.*, 2015).

O material líquido existente na amostra pode se comportar de maneira diferente com relação à temperatura de congelamento. Uma parte do líquido se solidifica devido a sua temperatura de congelamento pré-existente (tal temperatura, depende da natureza dos sólidos na amostra), mas uma parte do líquido pode não se solidificar, devido ao efeito do chamado super resfriamento. Consequentemente, o líquido não congelado pode se tornar cada vez mais consistente, até que finalmente toma a forma de um líquido muito rígido e altamente viscoso (ADAMS *et al.*, 2015).

Outro fator importante a ser considerado durante essa fase é a temperatura de nucleação, pois é durante essa etapa que os cristais de gelo começam a ser formados. Logo, ao se controlar a nucleação, tem-se por princípio o controle do tamanho dos cristais de gelo. É importante ressaltar que as taxas de resfriamento ocorrem de forma decrescente, caminhando da superfície para o interior do produto, ou seja, os cristais tendem a possuir um tamanho menor na superfície, do que no interior do produto (STAPLEY, 2008). Dentre algumas das vantagens em se controlar a nucleação, permite-se citar a redução do tempo total de secagem e dos danos durante o resfriamento e congelamento, e o controle da porosidade do produto (ADAMS *et al.*, 2015).

Durante o processo de congelamento é notório a tentativa de se minimizar os efeitos da concentração de solutos, de modo que a amostra consiga manter as características do produto inicial. O problema se dá na necessidade de considerar o solvente (geralmente água, no caso de soluções aquosas) e soluto(s) existente(s) ou adicionados ao produto, principalmente quando se aborda o congelamento de soluções ou suspensões aquosas (ADAMS *et al.*, 2015).

Ao término da fase de congelamento dos gêneros alimentícios, cerca de 65 a 90% da solução aquosa (geralmente água), encontrada inicialmente no produto, encontrar-se-á sólida e os restantes da solução aquosa, de 10 a 35%, não estará congelada. A quantidade da solução congelada no produto é de extrema importância na formação, distribuição do tamanho e conectividade dos poros da camada seca, a qual será formada pela sublimação da água congelada durante a fase

subsequente (secagem primária) e que serão dependentes dos cristais de gelo que se formaram durante o estágio de congelamento (LIAPIS; BRUTTINI, 2015).

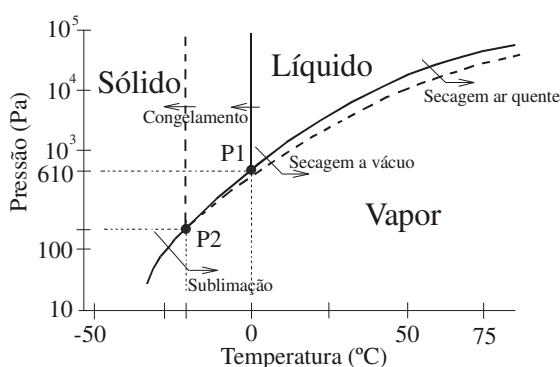
A porosidade do produto sublimado é extremamente relevante no que compete a análise dos parâmetros que caracterizam as taxas de transferência de calor e massa na camada seca, ou seja, se os cristais de gelo são pequenos podem limitar a taxa de transferência de massa do vapor de água na camada seca, enquanto que cristais de gelo dendríticos grandes podem aumentar muito a taxa de transferência de massa do vapor de água, fazendo com que o produto seque mais rapidamente (ADAMS *et al.* 2015).

b) Secagem primária

Após a etapa de congelamento do produto, inicia-se o processo de remoção da água (solvente) do mesmo. A remoção se dá a partir do princípio da sublimação da água. Para isso, a câmara de secagem na qual o produto é colocado é evacuada, de modo que a pressão na câmara seja reduzida a um valor que permita a sublimação.

Um dos pontos fundamentais, para essa primeira fase de secagem, é conhecer o diagrama de fase da água (Figura 2.5), sobre o qual é possível determinar o ponto triplo da água, em que a temperatura da água é 0,01 °C (273,16 K) e a pressão é 611,73 Pa (0,006 bar). O conhecimento do ponto triplo da água ajuda a determinar as condições ideais de temperatura e pressão, de modo a se realizar a sublimação da água. No caso de gêneros alimentícios, busca-se sempre a manutenção da qualidade e propriedades físico-químicas e organolépticas dos alimentos.

Figura 2.5 – Diagrama de fases para água pura (P1 —) e para uma solução aquosa (P2 —).



Adaptado de: Hammami e René (1997)

Durante o processo de secagem primária, haverá a necessidade da utilização de uma fonte de calor que deve ser direcionada ao produto, mesmo sabendo que esse processo envolve o frio. Para Barley (2018), a transferência de calor por meio de condução, convecção e radiação, deve ser considerados durante a liofilização de um produto, nessa fase do processo. O fato é que uma quantidade significativa do calor latente de sublimação é levada pela água sublimada, reduzindo novamente a temperatura do produto, fazendo com que a pressão de vapor da água da câmara de secagem e no produto atinjam o equilíbrio, inibindo sublimação adicional de água do produto. Assim, para ter sublimação contínua de água do produto, o calor latente de sublimação deve ser fornecido ao material a partir de uma fonte de calor. O calor é fornecido ao produto geralmente por condução, convecção ou radiação, sendo mais comum a condução (LIAPIS; BRUTTINI, 2015).

O calor a ser fornecido ao produto deve ser bastante controlado, devido ao fato que, quando aplicado em excesso causa degradações ao produto, influenciando diretamente sua textura, cor, sabor, estrutura física, reações bioquímicas indesejadas, problemas na bioatividade, perda de solutos, dentre outros. Já quando aplicado em menor quantidade, não permite a saída de água do produto, o que causa problemas ao produto final, exigindo assim uma nova passagem pelo processo de liofilização.

Durante a secagem primária, o vapor de água sai do produto através de sua estrutura porosa da camada seca e é lançada na câmara de secagem. Logo, o vapor de água deve ser removido continuamente da câmara de secagem para manter condições de não-equilíbrio no processo de secagem. A remoção do vapor é geralmente realizada ajustando um condensador de gelo entre a câmara de secagem e a bomba de vácuo (LIAPIS; BRUTTINI, 2015).

Todo processo da secagem primária é mantido até que o produto esteja seco, ou seja, não apresente mais camadas congeladas e não haja mais remoção de água.

c) Secagem secundária

A secagem secundária é menos eficiente que a secagem primária, tendo em vista que a primária é um processo dinâmico associado à altas taxas de fluxo de vapor. A secagem secundária representa aproximadamente 20 - 40% do tempo de processo total, mas remove apenas 5 - 10% do total de umidade da amostra, ou seja, fica evidente a menor eficiência nesta etapa do processo de secagem (ADAMS *et al.*, 2015).

O estágio de secagem secundário, que tecnicamente deve ser iniciado logo após o término da secagem primária, envolve a remoção de água que não congelou e que permanece na amostra. A água, muitas vezes, permanece na amostra devido a mecanismos, como adsorção física e química, água de cristalização e ligações da água. Mesmo assim, uma pequena quantidade de água sorvada poderia ser removida por dessorção da camada seca do produto durante o estágio de secagem primária, havendo assim uma secagem secundária durante a fase de secagem primária. Vale ressaltar que, na secagem secundária a temperatura para a remoção da água ainda deve ser controlada, de modo a evitar danos ou colapsos ao produto, visando sempre a qualidade e durabilidade do mesmo (LIAPIS; BRUTTINI, 2015).

Assim como na secagem primária, é utilizada a condução, convecção e a radiação de calor, para remover a água do produto. A temperatura varia entre 10 e 35 °C para produtos sensíveis ao calor, e acima de 50 °C para os menos sensíveis ao calor (LIAPIS; BRUTTINI, 2015).

2.4.2 Liofilizadores

Nesta seção será apresentada, de forma básica, a estrutura que compõem os liofilizadores, de modo a ser uma compreensão simples sobre sua funcionalidade e importância durante o processo de secagem por meio do método de liofilização.

Os liofilizadores (ou sistema de liofilização) são equipamentos voltados para realização do processo de liofilização. Stapley (2008) descreveu de forma simplificada

os liofilizadores, informando que estes são constituídos basicamente por uma câmara (ou plataforma) de secagem, uma geradora de fonte de calor, um condensador e uma bomba a vácuo. A câmara de vácuo, é o local onde os produtos são colocados, de modo a estes serem submetidos ao processo de liofilização. Nesta câmara a pressão é reduzida, de modo a evitar a fusão do gelo e gerar a sublimação do soluto congelado, contido no produto. A fonte de calor tem por objetivo gerar o calor latente de sublimação. O condensador visa transformar os vapores, contidos no meio interno da câmara de vácuo, diretamente em gelo. Por fim, a bomba de vácuo é utilizada para remover os vapores não condensáveis, assim como, são responsáveis por gerar o vácuo na câmara de secagem.

No sentido de porte, autores como Stapley (2008), Terroni (2012) e Liapis e Bruttini (2015), classificaram os liofilizadores em três categorias:

- liofilizadores de bancada;
- liofilizadores semi-industriais;
- liofilizadores industriais.

Os liofilizadores de bancada são equipamentos de pequeno porte e de baixo custo, voltados para o trabalho em laboratórios. São muito utilizados para desenvolvimento de estudos e pesquisas sobre o processo de liofilização e possuem pouca capacidade de captação de gelo (Figura 2.6).

Figura 2.6 – Modelos de liofilizadores de bancada





Fonte: Analitica (2021); Made-in-China (2021); SOLAB (2021); Terroni equipamentos (2018).

Liofilizadores semi-industriais são equipamentos de médio porte, que podem ser utilizados tanto em laboratórios quanto em indústrias. Seu sistema de alimentação de produtos (os quais ficam dispostos em bandejas) é manual (Figura 2.7).

Figura 2.7 – Modelos de liofilizadores semi-industriais



Fonte: Terroni equipamentos (2018)

Liofilizadores industriais são equipamentos de médio e grande porte, utilizados por empresas, dos mais diversos ramos. Seu sistema de alimentação de produtos pode ser automático, com bandejas fixas ou móveis no equipamento.

Figura 2.8 – Modelos de liofilizadores industriais





Fonte: LABO sistema (2021); JSBLK (2021); EFPS (2021); Terroni Equipamentos (2018).

Ainda com relação a liofilizadores industriais, Liapis e Bruttini (2015) descreveram que estes equipamentos podem ser divididos da seguinte forma:

- liofilizadores de bandeja e farmacêuticos;
- liofilizadores de múltiplas cargas;
- liofilizadores em túnel;
- liofilizadores de pulverização a vácuo;
- liofilizadores contínuos.

Terroni *et al.* (2012) declararam que, os liofilizadores diferenciam-se pelo modo de como se proporciona calor para a superfície do alimento, sendo as fontes de calor mais utilizadas nestes equipamentos (para gerar o calor latente de sublimação), as de condução e radiação, embora também possa ser utilizada a gerada por micro-ondas. Stapley (2008) destacou ainda o fato de que, quando a fonte de calor for do tipo convectiva, ela será gerada a partir do ar ambiente circundante através da parede do frasco, embora isso implique no fato de que o aquecimento do produto não possa ser controlado, e o material a ser seco estabelecerá sua própria temperatura.

O condensador, presente no liofilizador, tem por objetivo fazer o processo inverso ao da sublimação, ou seja, transformar o vapor em gelo, usando para isso o processo conhecido como deposição. Haseley *et al.* (2018), informaram que o condensador pode ser consistido de placas ou principalmente de bobinas de tubo (também chamada de serpentina) (Figura 2.9). Terroni *et al.* (2012), afirmaram que o condensador pode possuir dispositivos automáticos de descongelamento, de modo a maximizar a área de serpentina livre, objetivando assim uma maior eficiência do processo. Stapley (2008) declarou que os condensadores devem apresentar uma

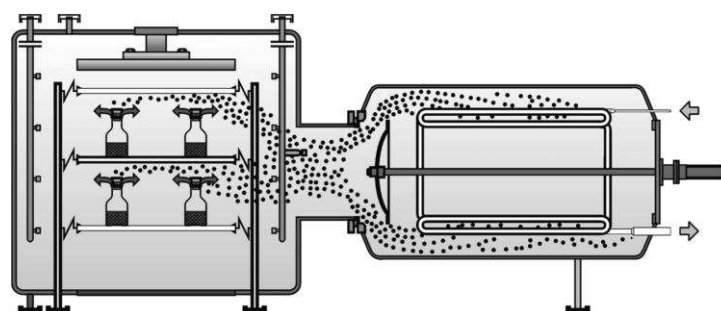
pesada carga de refrigeração, pois normalmente, para gêneros alimentícios, a temperatura de operação se encontra entre -40 e -60 °C, de modo a extrair a mesma quantidade de calor, na condensação (por meio das bobinas do condensador), que é aquele é fornecido pelo aquecimento para sublimar o gelo do alimento. Outro fato importante sobre os condensadores, é que estes são responsáveis pelo maior gasto energético (e conseqüentemente custo operacional) durante o processo de liofilização, devido ao fato da geração e manutenção das temperaturas de refrigeração.

A temperatura a ser aplicada pelos condensadores, dependem exclusivamente da pressão interna à câmara de liofilização, ou seja, a temperatura do condensador deve se ajustar à pressão na câmara de secagem durante o processo de liofilização, ficando abaixo da temperatura de sublimação do soluto, de modo a otimizar o processo de secagem (as relações de temperatura e pressão, podem ser verificadas na Tabela A.1 (anexo).

Figura 2.9 – Formato de serpentina de liofilizadores. a) Fonte: Haseley (2018); b) Foto da bobina do liofilizador Christ Alpha 1-2 LDplus.



Figura 2.10 – Fluxo de vapor de água da câmara de secagem para o condensador



Fonte: Haseley (2018).

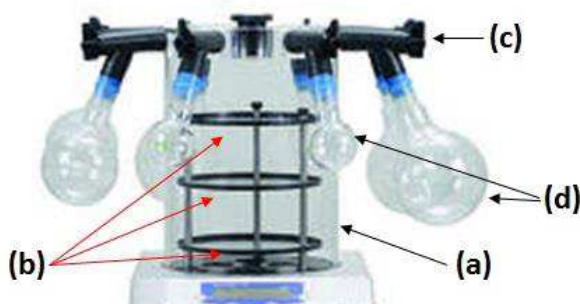
Com relação as câmaras de secagem presentes no liofilizador, estas são descritas por Haseley *et al.* (2018), como podendo possuir as seguintes configurações básicas:

- sino com placa de base;
- câmara retangular ou cilíndrica;
- túnel com seção transversal redonda.

As câmaras no formato de sinos com placa de base, possuem redomas feitas de vidro, acrílico ou inox, e são geralmente usadas em equipamentos de laboratório. Devido ao menor custo de aquisição e manutenção, são mais rentáveis (Figura 2.6). Uma importante informação sobre este tipo de câmara é a possibilidade de possuir extensores, os quais possibilitam a acoplagem de outros recipientes, como frascos de vidro (Figura 2.11).

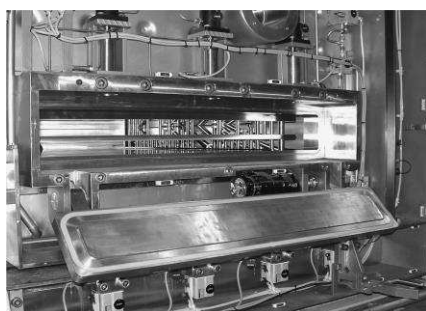
As câmaras do tipo retangular ou cilíndricas são utilizadas nos mais diversos tipos de equipamentos, abrangendo desde os de laboratório até os de grande porte. Elas são feitas em aço inoxidável e podem ser equipadas com sistemas automáticos de alimentação e retiradas de produtos. Esses modelos possuem facilidade na limpeza, podendo ser feitas manualmente ou através da esterilização por vapor. Além disso, estas câmaras podem possuir portas de serviços as quais são diferentes das portas das câmaras (Figura 2.12).

Figura 2.11 – Modelo de câmara de secagem no formato de sino com: a) Redoma; b) Bandejas; c) Extensor; d) Frascos de vidro.



Adaptado de: Premier Scientific (2021).

Figura 2.12 – Modelos de secadores de câmara retangular ou cilíndrica. a) Câmara retangular (Fonte: Haseley, 2018); b) Câmara retangular, com porta de serviço a direita (Fonte: Haseley, 2018); c) Câmara cilíndrica (Fonte: Direct Industry, 2021); d) Câmara cilíndrica (Fonte: LABO sistema, 2021).



(a)



(b)



(c)



(d)

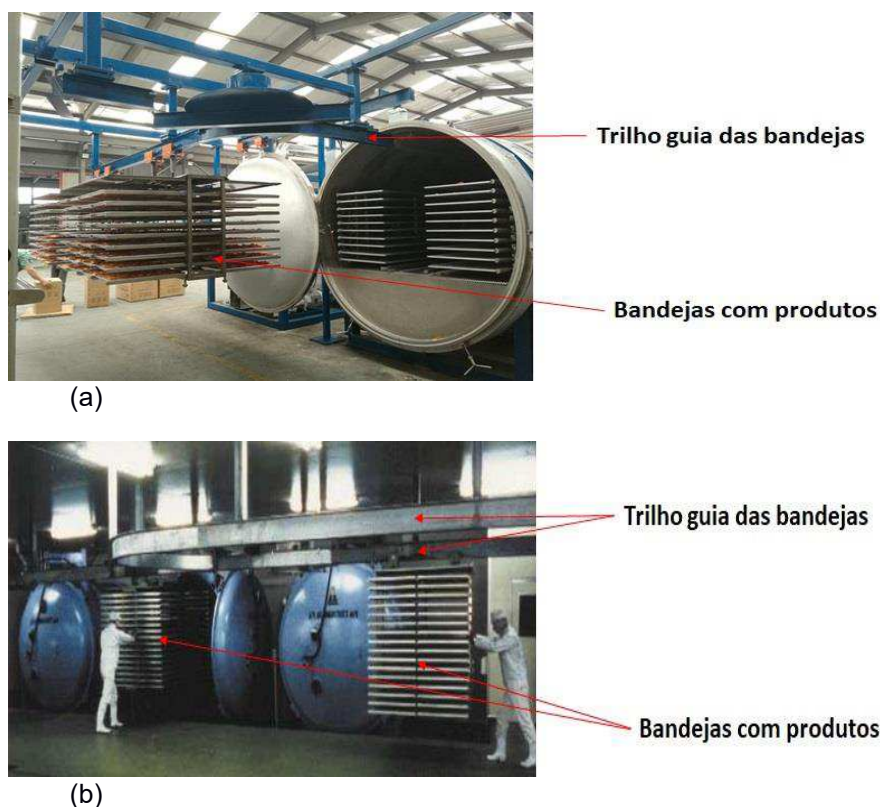
Os túneis de secagem (Figura 2.13) são estruturas feitas geralmente de aço inoxidável e são utilizadas para produtos de luxo e alimentos, ou em produtos que são feitos em grandes escalas (HASELEY, 2018). Nesses tipos de câmaras a limpeza geralmente é feita por meio de esterilização a vapor. Estas podem ser equipadas com sistemas automáticos de carregamento/descarregamento de materiais, nas quais para estes casos, a vedação também é feita de forma automática. As bandejas de produtos podem ser conduzidas nele por meio de esteiras ou trilhos (Figura 2.14).

Figura 2.13 – Modelo de liofilizador, com câmara de secagem no formato de túnel com seção transversal redonda.



Fonte: Direct Industry, 2021.

Figura 2.14 – Alimentação dos túneis de secagem com seção transversal redonda. a) Bandejas guiadas por trilhos, de forma automática. Fonte: (LABOAO, 2021); b) Bandejas guiadas por trilhos, de forma manual. Fonte: (SLIDESHARE, 2021).



2.4.3 Vantagens e desvantagens

Assim como quaisquer métodos de conservação de alimentos, a liofilização apresenta vantagens e desvantagens, como descrito em Oetjen e Haseley (2004), Stapley, (2008), Adams *et al.* (2015) e Liapis e Bruttini (2015).

a) As seguintes vantagens podem ser citadas:

- estabilização de materiais para armazenamento ou distribuição;
- redução da inativação térmica do produto e imobilização dos componentes da solução;
- os efeitos de concentração, como "salinização" das proteínas, alterações na distribuição dos componentes dentro da secagem e do produto seco, podem ser minimizados;

- o teor de água do produto seco pode ser reduzido a níveis baixos, ocasionando a perda de peso do produto, podendo ser importante quando os custos de transporte são significativos;
- como o produto é normalmente selado sob vácuo ou um gás inerte, a desnaturação oxidativa é reduzida;
- a solubilidade, o encolhimento, a aparência inaceitável ou a perda de atividade da amostra podem ser melhoradas quando se utiliza a liofilização em substituição de uma técnica alternativa.
- reidratação rápida e adequada do produto seco;
- poucas modificações nas propriedades físico-químicas e organolépticas do produto.

b) Como desvantagens cita-se:

- alto custo de produção, devido ao tempo de secagem e do valor da energia elétrica consumida durante o processo;
- os produtos danificados no processo não podem ser restaurados.

2.5 Qualidades físicas

A liofilização é um processo que envolve a utilização de resfriamento/congelamento e secagem a vácuo, para tentar conservar materiais biológicos. Desta forma, para que se possa obter os melhores resultados do processo, torna-se necessário conhecer aspectos como: propriedades físico-químicas e estrutura do produto, tendo em vista a influência destes no processo. Então, para que se possa direcionar os estudos acerca dos pontos mencionados anteriormente, pode-se focar em duas citações descritas por Marques (2008), as quais são facilmente observadas nos contextos sobre o tema, quando esta descreve as vantagens do processo de liofilização perante outros tipos de secagem. São elas:

- a preservação das propriedades químicas e/ou físicas do material;

- a reconstituição do produto com grande facilidade, pois a estrutura dos poros formada se assemelha a uma colmeia, gerando boa permeabilidade no produto;

Tendo-se a ideia de que a liofilização envolve basicamente, transferências de calor e massa, e que neste processo as suas propriedades físicas são preservadas, conceitos sobre condutividade térmica, calor específico, densidade e calor latente, tornam-se indispensáveis para o estudo. Destaca-se também a necessidade de se conhecer aspectos voltados a estrutura, como a porosidade, tortuosidade e permeabilidade.

Quando os estudos são realizados em gêneros alimentícios, é necessário recordar que os mesmos possuem geralmente em sua constituição elementos como: água, proteína, gordura, carboidrato, fibra e cinzas (BRIAN *et al.*, 2001). Tais constituintes podem, dependendo de sua concentração no produto, ser levados em consideração para uma análise de transferência de calor e massa. Logo, para estudos feitos nesse sentido, vários autores (BRIAN *et al.*, 2001; RAHMAN, 2006; SINGH, 2006, dentre outros) destacaram o trabalho feito por Choi e Okos (1986), os quais apresentam uma modelagem matemática para prever a propriedade térmica dos componentes dos alimentos em uma faixa de temperatura que varia entre -40 a 150 °C. As equações serão apresentadas de forma discriminada, durante os tópicos a seguir.

2.5.1 Condutividade térmica

A condutividade térmica, é definida como sendo a medida da capacidade de um material de conduzir calor (ÇENGEL; GHAJAR, 2015). De forma simples, ela pode ser calculada pela quantidade de calor que é conduzida através da espessura de um material por segundo, a uma diferença de temperatura constante no material (FELLOWS, 2017).

Fellows (2017) descreveu que a condutividade térmica de gêneros alimentícios, é influenciada pela temperatura e pressão do ambiente e por vários fatores relacionados à natureza dos alimentos, tais como: estrutura celular, quantidade de ar

retido entre as células, teor de umidade, dentre outros. Nesse sentido, a formulação matemática que descreve a condutividade térmica baseada na composição dos alimentos é descrita na Equação 2.2

$$\lambda = \lambda_W X_W + \lambda_S (1 - X_W) \quad (2.2)$$

em que: λ_W ($W m^{-1} \text{ } ^\circ C^{-1}$) é a condutividade térmica da água; X_W é a fração de massa de água; λ_S ($W m^{-1} \text{ } ^\circ C^{-1}$) é a condutividade térmica do sólido.

Para o cálculo da condutividade térmica em alimentos, a equação 2.2 deve ser ajustada, tendo em vista que gêneros alimentícios são formados por componentes distintos, podendo influenciar a condutividade térmica no produto. Logo, como já mencionado, uma boa modelagem matematicamente para a condutividade térmica nos alimentos, por meio de seus constituintes é feita por meio das equações descritas por Choi e Okos (1986) e apresentada na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Cálculo da condutividade térmica de cada componente dos alimentos em função da temperatura na faixa de temperatura que varia entre -40 a 150 °C.

| Componentes | Expressão Matemática - λ ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$) |
|--------------|---|
| Proteína | $\lambda = 1,7881 \times 10^{-1} + 1,958 \times 10^{-3} T - 2,7178 \times 10^{-6} T^2$ |
| Lipídios | $\lambda = 1,8971 \times 10^{-1} + 2,7604 \times 10^{-3} T - 1,7749 \times 10^{-7} T^2$ |
| Carboidrato | $\lambda = 2,0141 \times 10^{-1} + 1,3874 \times 10^{-3} T - 4,3312 \times 10^{-6} T^2$ |
| Fibra | $\lambda = 1,8331 \times 10^{-1} + 1,2497 \times 10^{-3} T - 3,1683 \times 10^{-6} T^2$ |
| Cinza | $\lambda = 3,2962 \times 10^{-1} + 1,4011 \times 10^{-3} T - 2,9069 \times 10^{-6} T^2$ |
| Água líquida | $\lambda_{\text{água}} = 5,7109 \times 10^{-1} + 1,7625 \times 10^{-3} T - 6,7036 \times 10^{-6} T^2$ |
| Água sólida | $\lambda_{\text{gelo}} = 2,2196 - 6,2489 \times 10^{-3} T + 1,0154 \times 10^{-4} T^2$ |

Adaptado de: Choi e Okos (1986).

2.5.2 Densidade

A densidade de uma substância, denotado por ρ , é definida como sendo a massa por unidade de volume, ou seja, ela é determinada pela razão entre a massa e o volume da substância analisada.

A determinação da densidade de uma substância gasosa, líquida ou sólida depende, em geral, da temperatura e da pressão em que esta se encontra. Çengel e

Simbala (2012) descreveram que para os gases, a densidade é proporcional à pressão e inversamente proporcional à temperatura, enquanto que para líquidos e sólidos, devido a estes serem incompressíveis, a variação de sua densidade fica a cargo da temperatura em que esses se encontram.

Para a análise da densidade de partículas sólidas e polvilhos, Fellows (2017) descreveu que existem duas formas: analisar a densidade dos pedaços individualmente e analisar a densidade da maior parte do material, que também inclui o ar nos espaços entre os pedaços.

Choi e Okos (1986) analisaram a densidade de alguns dos componentes presentes nos gêneros alimentícios e descreveram um conjunto de equações apresentadas na Tabela 2.4, que calculam o valor da densidade em cada um dos componentes dos gêneros alimentícios.

Tabela 2.4 – Cálculo da densidade de cada componente dos alimentos em função da temperatura na faixa de temperatura que varia entre -40a 150 °C.

| Componentes | Expressão Matemática - ρ (kg·m⁻³) |
|--------------------|---|
| Proteínas | $\rho = 1,3299 \times 10^3 - 5,1840 \times 10^{-1}T$ |
| Lipídios | $\rho = 9,2559 \times 10^2 - 4,1757 \times 10^{-1}T$ |
| Carboidratos | $\rho = 1,5991 \times 10^3 - 3,1046 \times 10^{-1}T$ |
| Fibras | $\rho = 1,3115 \times 10^3 - 3,6589 \times 10^{-1}T$ |
| Cinzas | $\rho = 2,4238 \times 10^3 - 2,8063 \times 10^{-1}T$ |
| Água líquida | $\rho_{\text{água}} = 9,9718 \times 10^2 + 3,1439 \times 10^{-3}T - 3,7574 \times 10^{-3}T^2$ |
| Água sólida | $\rho_{\text{gelo}} = 9,1689 \times 10^2 - 1,3071 \times 10^{-1}T$ |

Adaptado de: Choi e Okos (1986).

2.5.3 Calor específico

O calor específico é uma das importantes propriedades térmicas dos alimentos, juntamente com a condutividade térmica e difusividade térmica (FELLOWS, 2017), sendo definida como a energia necessária para aumentar em 1 °C a temperatura de uma unidade de massa (IBARZ *et al.*, 2003).

O estudo do calor específico em alimentos, é feito a partir do teor de água presente no produto. Ashrae (2006), descreveu que o calor específico em frutos e hortaliças, é diretamente proporcional ao seu teor de água. Fellows (2017) afirmou que o calor específico dos alimentos depende de sua composição, principalmente do teor de umidade e levando em consideração a fração mássica dos sólidos presentes nos alimentos. Logo, para uma análise mais completa e numérica na determinação do calor específico em gêneros alimentícios, as equações descritas Choi e Okos (1986) e apresentadas na Tabela 2.5, são as que mais se destacam.

Tabela 2.5 – Cálculo do calor específico de cada componente dos alimentos em função da temperatura na faixa de temperatura que varia entre -40 a 150 °C.

| Componentes | Expressão Matemática - c_p ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$) |
|--------------|--|
| Proteína | $c_p = 2,0082 \times 10^3 + 1,2089T - 1,3129 \times 10^{-3}T^2$ |
| Lipídios | $c_p = 1,9842 \times 10^3 + 1,4733T - 4,8008 \times 10^{-3}T^2$ |
| Carboidrato | $c_p = 1,5488 \times 10^3 + 1,9625T - 5,9399 \times 10^{-3}T^2$ |
| Fibra | $c_p = 1,8459 \times 10^3 + 1,8306T - 4,6509 \times 10^{-3}T^2$ |
| Cinza | $c_p = 1,0926 \times 10^3 + 1,8896T - 3,6817 \times 10^{-3}T^2$ |
| Água Líquida | $c_p^b = 4,0817 \times 10^3 - 5,3062T + 9,9516 \times 10^{-1}T^2$ |
| | $c_p^c = 4,1762 \times 10^3 - 9,0864 \times 10^{-2}T + 5,4731 \times 10^{-3}T^2$ |
| Água Sólida | $c_{p\ gelo} = 2,0623 \times 10^3 + 6,0769T$ |

Fonte: Choi e Okos (1986).

^bPara temperaturas que variam de -40 a 0 °C.

^cPara temperaturas que variam de 0 a 150 °C.

2.5.4 Porosidade

A porosidade na maioria dos gêneros alimentícios, pode ser analisada utilizando-se dos mesmos conceitos para a análise da porosidade em solos, ou seja, a porosidade em alimentos pode ser compreendida por meio da porosidade geológica. Dessa forma, é importante o conhecimento da porosidade total para se entender o movimento e a retenção de água, ar e solutos no solo, entre outros aspectos. (Almeida *et al.*, 2017). Anovitz *et al.* (2015) afirmaram que a porosidade, por si só, é um parâmetro muito simples de se definir, sendo então este a fração do volume vazio sobre o volume total. Yan *et al.* (2008), definiram a porosidade como sendo a fração de ar na amostra.

Autores como, Marques *et al.* (2006), Yan *et al.* (2008), Marques (2008) e Porciuncula *et al.* (2016), analisaram a porosidade de frutas tropicais durante processos de secagem, tendo em vista a sua importância na difusividade de massa e calor, durante o processo de secagem.

Marques (2006), analisou a porosidade de várias frutas, a partir de vários métodos de secagem. Sendo assim, ao verificar os dados apresentados pelo mesmo, percebe-se que a secagem por liofilização se destaca, pois apresenta os melhores valores para a porosidade. Os valores encontrados pelo autor são apresentados na Tabela 2.6.

Tabela 2.6 – Valor da porosidade de algumas frutas sobre diferentes métodos de secagem

| Materiais | Método de secagem | | | |
|-----------|-------------------|--------------|------------|-----------------------|
| | Ar de secagem | Liofilização | Microondas | Desidratação Osmótica |
| Maçã | 0,3 – 0,5 | 0,8 | 0,6 | 0,2 – 0,4 |
| Banana | 0,2 | 0,84 – 0,9 | 0,25 | 0,15 |
| Amoras | 0,15 | 0,7 | 0,21 | – |

Fonte: Marques, 2006.

A porosidade, a qual geralmente é denotada por ε , pode ser calculada pelas seguintes expressões:

$$\varepsilon = 1 - \frac{V_{real}}{V_{ap}} \quad (2.3)$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_{real}} \quad (2.4)$$

em que: V e ρ designam o volume e a densidade do material, respectivamente, enquanto que os subscritos *real* e *ap*, são referentes ao valor real e aparente, respectivamente, de V e ρ .

2.5.5 Tortuosidade

A definição conceitual sobre a tortuosidade consiste basicamente na razão entre o comprimento do caminho sinuoso e o comprimento da amostra

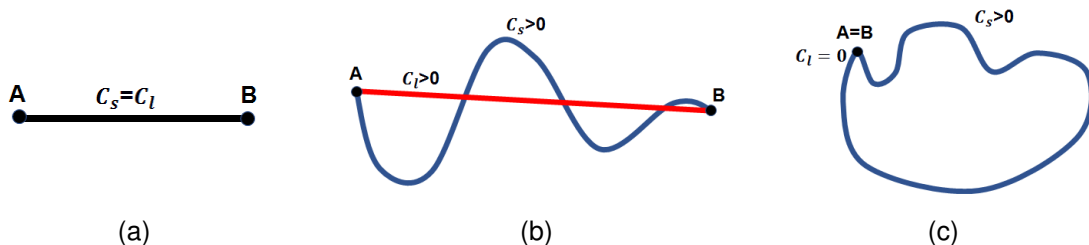
(MINGIREANOV FILHO, 2017). Esse conceito deve ser usado para caracterizar a estrutura dos meios porosos, estimar sua condutividade elétrica e hidráulica, assim como, analisar o tempo de percurso e o comprimento do caminho de dispersão, podendo a tortuosidade ser do tipo: geométrica, hidráulica, elétrica e difusiva (Ghanbarian *et al.*, 2013). A tortuosidade também foi associada a um valor (ou seu inverso), denominado fator de labirinto, sendo alcançado quando se considerou obter a difusibilidade como um produto da porosidade por um fator geométrico (Nunes, 2015).

Quando se busca determinar o valor da tortuosidade, geralmente denotada por τ , a formulação matemática mais simples é baseada na relação bidimensional, fundamentada na definição conceitual, já supracitada. Logo, sendo C_s o comprimento do caminho sinuoso e C_l o comprimento linear entre as suas terminações, temos que:

$$\tau = \frac{C_s}{C_l} \quad (2.5)$$

Da equação 2.5 é fácil se perceber que, quando $\tau = 1$, temos uma linha reta. Já, se $\tau = +\infty$, temos uma curva fechada, cujas terminações tem origem e fim no mesmo local. Para qualquer outro valor de C_s e C_l , tem-se o valor de $\tau \in (1, +\infty)$. A Figura 2.15 traz uma representação geométrica dos valores de tortuosidade.

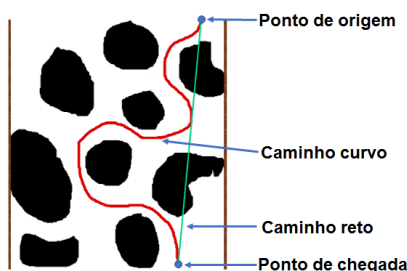
Figura 2.15 – Representação do caminho sinuoso (azul), do comprimento linear entre os pontos (vermelho) e da sobreposição das curvas C_s e C_l (preto), em que: (a) $C_s = C_l$, tem-se $\tau = 1$; (b) $C_s, C_l > 0$, tem-se $1 < \tau < +\infty$; (c) $C_s > 0$ e $C_l = 0$, daí $\tau = +\infty$



Outras formulações matemáticas podem ser feitas, a partir de análises em meios porosos. Quando se avalia a tortuosidade existente entre dois pontos, dentro de um meio poroso (Figura 2.16), esta é o quadrado da razão entre o caminho percorrido pela partícula e a distância em linha reta, entre esses pontos (NUNES,

2015). Já a tortuosidade do meio poroso é a média das tortuosidades de todos, tais caminhos ligando pontos do material (NUNES, 2015).

Figura 2.16 – Representação de meio poroso, para determinação da tortuosidade.



Fonte: Adaptado de Nunes (2015).

2.5.6 Permeabilidade

A permeabilidade de gêneros alimentícios, assim como no caso da porosidade, pode ser analisada de forma geológica. Assim, podemos definir a permeabilidade de um material poroso como sendo a resistência ao fluxo de um fluido através do material sob as influências de um gradiente de pressão (GOEDEKEN e Tong, 2013).

A permeabilidade foi inicialmente estudada por Henry Darcy em 1856, quando este analisava a vazão do fluido em meios granulares não -consolidados (BRANDÃO DE MIRANDA, 2004). Mingireanov Filho (2017) apresentou em seu trabalho, várias relações desenvolvidas por diversos pesquisadores, os quais relacionaram a permeabilidade do material com a tortuosidade (geralmente hidráulica) e/ou porosidade do produto.

Barbosa-Cánovas e Vega-Mercado (1996), apresentaram em suas pesquisas, valores para a permeabilidade de alguns produtos de gêneros alimentícios, que foram liofilizados, como pode ser visto na tabela abaixo:

Tabela 2.7 – Permeabilidade de alimentos liofilizados.

| Produto | Permeabilidade ($10^{-9} \text{ kg/m s } \mu\text{mHg}$) |
|-----------------|--|
| Maça | 3.3 -6.0 |
| Cenoura | 2.2-5.6 |
| Batata | 1.3 |
| Tomate 22 °Brix | 2.1 |
| Banana | 1.1 |
| Carne | 0.7-4.4 |
| Peixe | 8.7 |

Fonte: Barbosa-Cánovas e Vega-Mercado (1996).

Ao estudar gêneros alimentícios, Sagara (2001) descreveu a permeabilidade a partir de um único tubo capilar, na qual depende da porosidade, fator de tortuosidade, difusividade de Knudsen e valor do total de contribuições separadas devido ao fluxo de Poiseulle, escorregamento e Knudsen. Desta forma, a permeabilidade, denotada por K , pode ser descrita matematicamente pela Equação 2.6.

$$K = \frac{\varepsilon}{\tau} D_K \Omega \quad (2.6)$$

em que:

$$\Omega = \frac{3\pi r}{64 \varpi} + \frac{\pi}{4} \frac{2r/\varpi}{(1 + 2r/\varpi)} + \frac{1}{1 + 2r/\varpi} \quad (2.7)$$

(I) (II) (III)

na qual, D_k representa o valor da difusividade de Knudsen, Ω o valor total de contribuições separadas devido ao fluxo de Poiseulle (I), fluxo de escorregamento (II) e fluxo de Knudsen (III), r o raio do poro e ϖ caminho livre médio das moléculas de gás.

2.5.7 Calor latente

Um corpo ao ser introduzido em um meio, pode sofrer uma mudança de temperatura quando a energia é transferida entre ela e seu ambiente, ou vice-versa. Entretanto, existem situações nas quais a transferência de energia não resultará em mudança de temperatura, mas em uma mudança de fase (HALLIDAY *et al.*, 2010). Dessa forma, a transferência de energia (ou troca de calor) nos processos de mudança de fase é chamado de calor latente, sendo este definido como a quantidade de calor necessária para mudar de fase, um grama de uma substância (BARROS; ALMEIDA, 2003) ou como sendo a quantidade de energia absorvida ou liberada durante um processo de mudança de fase (ÇENGEL; GHAJAR, 2015).

Em gêneros alimentícios, principalmente em frutas e legumes, o calor latente é gerado, em sua maioria, pela mudança de fase da água, tendo em vista que este é o soluto com maior presença nesses alimentos. Autores como Rogers e Yau (1996) e

Hua *et al.* (2010), apresentaram tabelas com valores correspondentes ao calor latente da água, para diversos graus, em °C, de temperatura.

Na liofilização, os processos de mudança de fase conhecidos por solidificação e sublimação se destacam. A solidificação ocorre durante o estágio de congelamento, no qual o calor latente atua durante a fase de cristalização. Já a sublimação ocorre durante o estágio de secagem, sendo o calor latente aplicado diretamente na frente de sublimação, devido a diferença de pressão. Cartier *et al.* (2019), mostraram a importância da aplicação do calor latente no estudo da taxa de liofilização, no qual citam que o controle do suprimento de calor latente de sublimação é o fator mais importante na taxa informada.

2.6 Modelagem matemática e computação matemática

2.6.1 Características gerais

O desenvolvimento da *modelagem matemática*, para as mais diversas situações físicas, vem se tornando cada vez mais essencial em diversas áreas de conhecimento, tendo em vista a necessidade contínua de se entender o seu funcionamento e o desenvolvimento de tudo. Dada uma situação real, o objetivo dessa modelagem é permitir simular as mesmas condições reais de modo a se obter resultados extremamente confiáveis para o problema de maneira estritamente matemática. Logo, podemos dizer que a modelagem matemática está voltada para resolução de problemas e entendimento das situações que o envolvem, utilizando para isso uma linguagem matemática.

Para o desenvolvimento da modelagem matemática de um determinado problema físico, químico, biológico ou de qualquer outra área de conhecimento, inicialmente devemos tentar descrever o chamado modelo matemático, sobre o qual a maioria das variáveis que descrevem o fenômeno são descritas na forma de uma ou mais equações matemáticas, geralmente diferenciais. A análise do fenômeno proposto e, conseqüentemente, as condições que auxiliam nessa modelagem, podem ser feitas a partir de dois tipos de métodos: o teórico e o prático. O teórico, que envolve

os conceitos matemáticos, pode ser analisado da forma analítica ou numérica. Já o prático, visa analisar o problema real de forma experimental, utilizando-se da verificação em laboratório.

Os métodos teóricos são utilizados para se tentar determinar uma solução precisa (ou aproximada) para um modelo matemático, ou seja, a utilização do método analítico (solução analítica) ou do método numérico, para tentar determinar a solução do modelo matemático, vai depender da complexidade da equação.

O método analítico determina que, para resolver um dado problema matemático, é necessário a utilização de qualquer método que seja baseado rigorosamente na análise matemática, de modo que a aplicação conduza a uma solução verdadeira (ou exata), sendo esta também conhecida como solução analítica do problema (BARRICO, 2017). Este tipo de método é aplicado rigorosamente na análise do modelo e raciocínios dedutivos da matemática, buscando uma solução exata do método. O problema deste tipo de solução é que nem sempre ela existe, devido a uma série de restrições e simplificações, assim como, da complexidade de algumas equações diferenciais, que geralmente descrevem o modelo matemático. Apesar disso, podem ser utilizadas de forma a auxiliar no desenvolvimento de métodos numéricos mais completos.

O método numérico para resolver um dado problema matemático, utiliza qualquer método baseado em uma análise matemática rigorosa, mas que pode simplesmente conduzir a uma solução aproximada (ou não exata), a qual também pode ser denominada como solução numérica (BARRICO, 2017). Vale ressaltar o fato de que, em casos esporádicos, esse método pode gerar uma solução exata (BARRICO, 2017). Este tipo de metodologia é utilizada para fazer uma avaliação mais minuciosa de um problema físico com alta complexidade, como é o caso de problemas que envolvem equações diferenciais parciais, com condições de contorno gerais, definidos em geometrias arbitrárias (tais tipos de problemas muitas vezes, não possuem solução quando utilizado o método analítico). Outra vantagem é que praticamente não existem restrições para sua utilização (BRANDÃO, 2016) e a possibilidade de descrever o problema real com certa riqueza de detalhes e, quando

comparado ao método analítico, faz com que seus resultados sejam realmente satisfatórios e muito qualificados, pois tendem a apresentar erros insignificantes quando comparado aos resultados obtidos através da análise em laboratório.

A verificação em laboratório tem como fundamento tentar repetir todas as condições que cercam um problema real, visando entendê-lo. Os resultados obtidos são utilizados para compreensão de todo o conjunto de fatores que ocorrem durante o fenômeno. Os problemas desse tipo de procedimento são: alto valor de custeio, grande tempo que demanda para a obtenção dos resultados, possíveis questões com segurança, repetição de todos os fatores que ocorrem em condições naturais, dentre outros. Entretanto, apesar dos avanços tecnológicos e matemáticos, muitas vezes esse é o único modo de se obter soluções ou avaliações sobre algumas questões das áreas de conhecimento humano.

A utilização de computadores tem se tornado indispensável para o estudo dos fenômenos reais, usando para isso a modelagem matemática. Ao longo do tempo, os computadores têm avançado cada vez mais na tecnologia de processamento de dados e modelagem computacional. *Softwares* cada vez mais completos, capazes de compreender todo o conjunto de dados matemáticos aplicados ao problema, juntamente com a velocidade de processamento que os computadores (individuais ou blocados), são capazes de divulgar, resultam em intervalos de tempo cada vez menores, fazendo com que a modelagem matemática venha a ser utilizada com mais frequência, a ponto da modelagem matemática e a tecnologia computacional andarem lado a lado.

A modelagem matemática do congelamento de alimentos e fenômenos associados, tendem a gerar equações diferenciais parciais não lineares (PDE) de alta complexidade, devido às inúmeras e inesperadas variações nas propriedades termo-físicas e da forma do objeto. Esse tipo de dificuldade envolve vários fenômenos físicos simultâneos, como transferência de calor e massa, nucleação, dentre outros. Para resolver problemas com esse tipo de complexidade (a qual envolve a grande maioria das situações) devemos usar algum método numérico, tendo em vista que métodos analíticos, só podem lidar com alguns casos idealizados (PHAM, 2012).

2.6.2 Modelo matemático

A compreensão de problemas reais que envolvem fenômenos nas mais diversas áreas da ciência, de forma teórica, passa pela utilização de modelos matemáticos. A utilização ou desenvolvimento de modelos matemáticos que descrevam os problemas reais, com taxas de erro insignificantes, tem se tornado cada vez mais necessário, tendo em vista o barateamento das pesquisas, a velocidade da manipulação e obtenção de dados, a confiabilidade, dentre outros.

Um modelo matemático constrói de forma simplificada ou descreve de forma conveniente, maneiras de se trabalhar com problemas reais ou abstratos, sendo necessariamente capaz de descrever as características essenciais que envolvem este problema.

A descrição de um modelo matemático se dá a partir de um conjunto de equações, cuja complexidade vai depender das condições e hipóteses aplicadas. Entretanto, as equações matemáticas não necessariamente explicam, de forma científica, o modelo descrito, devido a estas apenas interpretarem as hipóteses de um ponto de vista quantitativo, ficando a critério do pesquisador a verdadeira interpretação dos dados (ULYSSES, 2007). Quanto mais aproximado dos resultados reais for a solução do modelo, a partir das equações, mais qualificado ele é considerado.

O modo como se deseja tratar a solução do problema também influi no modo como o modelo matemático será descrito, tendo em vista que, para um tratamento analítico, o problema não deve ter uma grande complexidade, pois possivelmente a solução pode não ser determinada. Já para um tratamento numérico, o problema pode ser descrito com uma grande riqueza de detalhes, sendo ainda possível implementá-lo de forma computacional, o que agiliza a obtenção de dados e o entendimento do processo.

Quando se trabalha com a ideia de liofilização de gêneros alimentícios, os modelos matemáticos que melhor descrevem a maioria dos fenômenos físicos

envolvidos no processo são baseados em equações diferenciais parciais. Essas equações referem-se aos balanços de energia e massa, transferência de momento linear, fluxo, dentre outras. Devemos ainda incluir as ideais das condições iniciais e de contorno, e o fato das propriedades variarem ao longo do processo e as não linearidades. Todos esses fatos apresentados demonstram a complexidade de se trabalhar com esse tipo de processo.

Existe na literatura, diversos trabalhos voltados ao desenvolvimento de modelos matemáticos de transferência de calor e massa aplicados ao processo de liofilização.

Litchfield *et al.* (1979) apresentaram um modelo matemático baseado no balanço de massa e energia, em estado estacionário, para um processo de liofilização. Este modelo ajustava o problema de operação de um liofilizador para obter um teor de umidade final fixo em tempo mínimo, para um problema de controle ideal.

Liapis *et al.* (1987) desenvolveram um modelo matemático por meio de um balanço de massa e energia, no qual considerava tanto a camada seca como a camada congelada. Para este modelo foram levadas em consideração as fases de secagem (primária e secundária) existentes no processo de liofilização, sendo também consideradas nas equações que a constituem, a sublimação e adsorção.

Mascarenhas *et al.* (1997) utilizaram o método dos elementos finitos, de modo a apresentar e resolver um modelo matemático bidimensional aplicado à liofilização de leite desnatado e café solúvel.

George *et al.* (2002) desenvolveram um modelo matemático unidimensional envolvendo transferência de calor e massa aplicados à liofilização de pedaços de vegetais, objetivando a predição do tempo da operação de secagem.

Boss *et al.* (2004) utilizando a técnica do planejamento fatorial completo, realizaram a otimização do processo de liofilização, empregando um modelo

matemático unidimensional modificado pelos autores, aplicado á liofilização de café solúvel e leite desnatado.

Khalloufi *et al.* (2005) apresentaram um modelo matemático unidimensional (construído a partir dos balanços de massa e energia nas regiões seca e congelada do material), para descrever a transferência instável de calor e massa durante a liofilização de materiais biológicos.

Nam *et al.* (2005) utilizaram um modelo matemático bidimensional envolvendo sorção e sublimação de umidade aplicados à liofilização de leite desnatado. A técnica numérica dos volumes finitos foi utilizada para discretização e resolução do conjunto de equações diferenciais parciais envolvendo um sistema de malha móvel; no entanto, os resultados obtidos numericamente não tiveram uma boa aproximação com os resultados experimentais.

Chakraborty *et al.* (2006) descreveram um modelo matemático no qual demonstra a influência dos parâmetros operacionais na taxa de secagem instável durante a secagem primária no processo de liofilização para dois produtos alimentícios: *paneer* e manga, sendo o modelo dinâmico baseado em uma abordagem semideterminística envolvendo dois parâmetros operacionais principais, temperatura do radiador e pressão da câmara, validado para valores específicos de pressão e temperatura.

Uscanga-Ramos *et al.* (2021) desenvolveram uma solução analítica para a dinâmica de umidade durante a liofilização com base na lei de Darcy não ideal, sendo representada por uma pseudo-permeabilidade de Darcy e um índice de desvio, que resolve a singularidade no tempo zero. Este modelo foi ajustado à dinâmica experimental de liofilização de uma torta à base de suco de laranja e as equações propostas reproduziram outras dinâmicas de liofilização experimental do mesmo produto em diferentes temperaturas.

A equação geral de conservação, pode ser utilizada para se obter a equação de difusão que descreve o transporte de uma grandeza em um meio estacionário.

A equação de transporte, na sua forma infinitesimal para um volume elementar, pode ser escrita de modo geral, da forma:

$$\frac{\partial(\beta\Phi)}{\partial t} + \nabla \cdot (\beta\vec{v}\Phi) = \nabla \cdot (\Gamma^\Phi \nabla \Phi) + S^\Phi \quad (2.8)$$

em que:

- Φ é a variável dependente de interesse;
- Γ^Φ é o coeficiente de transporte;
- β é o parâmetro de transporte;
- \vec{v} é o vetor velocidade do meio;
- S^Φ é o termo fonte.

Para uma melhor e mais detalhada compreensão sobre a equação de transporte (2.8), as bibliografias de Slattery (1999) e Bird *et al.* (2001) podem ser consultadas.

A partir da equação 2.8, ao ser analisado o trabalho em um meio em repouso, ou seja, em que a velocidade \vec{v} é nula e cuja variação da grandeza dentro do volume de controle ocorre unicamente por difusão, obtém-se a chamada Equação de Difusão (Equação 2.9).

$$\frac{\partial(\beta\Phi)}{\partial t} = \nabla \cdot (\Gamma^\Phi \nabla \Phi) + S^\Phi \quad (2.9)$$

A resolução da equação de difusão pode ser feita de forma analítica ou numérica. Entretanto, algumas hipóteses, como condição de contorno ou coeficiente de transferência de calor, devem ser estabelecidas para se chegar à solução. Para as condições de contorno, as mais utilizadas são de terceiro tipo (JAFAR e Farid, 2003; KHALLOUFI, 2005; HOTTOT *et al.*, 2006; LOPEZ-QUIROGA *et al.*, 2012; VILAS *et al.*, 2020, NAKAGAWA *et al.*, 2020). Para o estudo referente ao coeficiente de transferência de calor é possível encontrar na literatura vários trabalhos de pesquisa, nos quais o coeficiente de transferência de calor pode ser constante (WANG; SHI, 1997;1998; NAKAGAWA *et al.*, 2020; SAIDI; HOSSEINI, 2020; VILAS *et al.*, 2020)

assim como trabalhos que consideram a mesma variável (KHALLOUFI, 2005; NAKAGAWA *et al.*, 2020; OCHIAI, 2015).

Outro ponto importante ao analisarmos a equação de difusão, é com relação à dimensão espacial em que o processo é avaliado. Na maioria das literaturas pesquisadas para a realização deste trabalho, a análise espacial é feita de forma unidimensional (WANG; SHI, 1998; RAHMAN *et al.*, 2002; JAFAR *et al.*, 2003; KHALLOUFI, 2005; LOPEZ-QUIROGA *et al.*, 2012; VILAS *et al.*, 2020), enquanto que, em menor quantidade, existem pesquisas nas quais a análise espacial é feita de forma multidimensional (HOTTOT *et al.*, 2006; YOSHIKI *et al.*, 2017; FERNANDES *et al.*, 2020).

2.6.3 Método numérico

Os métodos numéricos têm como ideia fundamental, tentar compreender e transformar um modelo matemático em problema numérico (cujos dados de entrada e os resultados formam um conjunto numérico finito) ou um conjunto de procedimentos capazes de resolver este tipo de problema (SPERANDIO *et al.*, 2003). O seu desenvolvimento e aplicação estão diretamente ligados ao desenvolvimento computacional, tendo em vista o uso cada vez mais intenso de métodos e técnicas computacionais na resolução de problemas reais, pois diante da complexidade de vários problemas reais, as soluções manuais demandariam de uma absurda condução para sua conclusão e ao mesmo tempo não garantindo precisão dos resultados obtidos.

As soluções obtidas pela utilização de métodos numéricos não necessariamente serão exatas, ou seja, as soluções obtidas durante a utilização desses métodos serão, em sua grande maioria, aproximações das soluções reais. Apesar de parecer não conveniente a obtenção de soluções aproximadas, alguns problemas matemáticos não possuem soluções exatas devido a sua configuração, fazendo com que os métodos numéricos ganhem destaque na busca pelo entendimento da solução do problema.

Quando se busca fazer a modelagem matemática de problemas de alta complexidade, os métodos numéricos são os mais indicados. Sendo assim, para problemas que envolvem transferência de calor e massa durante o congelamento de produtos alimentícios, esse tipo de método é o mais indicado, tendo em vista a possibilidade de considerar fatores como: mudança de fase, propriedades termofísicas variáveis, heterogeneidade do produto, dentre outros (BRANDÃO, 2016).

Dentre os diferentes métodos numéricos que podem ser estudados em várias bibliografias como os estudos de Hoffman (2001), Mallinson e Norris (2010), Costa (2010), o que mais se destaca na discretização das equações diferenciais parciais, em especial, as que resultam de leis físicas de conservação, como as equações de balanço de massa, energia e quantidade de movimento a um determinado volume de meio contínuo, é o chamado Método dos Volumes Finitos. A vantagem de utilizarmos este método é que não apresenta problemas de instabilidade ou convergência (COSTA, 2010). Pham (2012), afirmou que embora a terminologia seja relativamente nova, o método dos volumes finitos já vem sendo usado por engenheiros há muito tempo (mesmo antes da utilização dos computadores), devido à sua clareza conceitual e ao fato de que toda equação diferencial parcial usada em engenharia é obtida, tomando-se o limite infinitesimal de algum modelo de volume finito.

O método de volumes finitos é utilizado na resolução de problemas referentes à transferência de calor ou massa e em mecânica dos fluidos, tendo em vista a quantidade de variáveis, relacionadas as propriedades físicas diferentes, a serem aplicadas no problema (COSTA, 2010). Vários autores como Martins *et al.* (2008), Cancès, *et al.* (2014), Fuhrmann *et al.* (2014), Moukalled *et al.* (2016), destacaram a utilização do método dos volumes finitos, para problemas de fluido dinâmico, devido a sua aplicação em vários tipos de equações diferenciais.

É evidente a importância do método dos volumes finitos na busca de soluções de problemas com grande complexidade. Mas para que as análises possam ser feitas por meio deste método, é necessário a utilização dos chamados Volumes de Controles, cuja abordagem se baseia nos equilíbrios de fluxo em um volume de controle finito, em vez das equações diferenciais parciais governantes, pois a

conservação em uma região fixa no espaço normalmente envolve integrais (HOFFMAN, 2001).

Outro fator de extrema relevância na utilização dos métodos numéricos é a verificação da necessidade da variável temporal no problema, ou seja, quando o problema é descrito matematicamente, percebe-se a existência do chamado Regime Transiente. Quando isto acontece, se faz necessário a utilização da formulação explícita, implícita ou totalmente implícita, para resolução do problema, tendo em vista que estas formulações auxiliam na análise numérica dos parâmetros que envolvem as variável temporal. Maliska (1995), demonstrou a importância destas formulações na resolução de problemas de forma numérica.

2.6.4 Análise da geometria

Ao observar a natureza, percebe-se as mais diversas formas geométricas, algumas conhecidas e outras a serem definidas. Mas, quando se deseja fazer modelagem e simulação, o conhecimento da geometria é extremamente fundamental.

Nos modelos matemáticos, que envolve frutas, a maioria das formas geométricas utilizadas (na grande parte das bibliografias existentes) são as esféricas, cilíndricas e paralelepipedais. A utilização destas geometrias se deve ao fato delas serem já conhecidas e conseqüentemente mais fáceis de serem manipuladas em seus sistemas de coordenadas. Entretanto, nem todas as frutas podem ser associadas a uma das três formas geométricas supracitadas, como é o caso da banana, cajú, morango, abacaxi, pêra, carambola, dentre outras, sendo necessário então o fatiamento destas para que se enquadrem nas geometrias conhecidas, o que ocasionalmente pode provocar perdas ou alterar dados durante o estudo. Sendo assim, para um estudo físico-matemático adequado, se faz necessário a utilização de uma mudança de parâmetros. Esta mudança no sistema de coordenadas tem por objetivo, fazer com que os resultados matemáticos e simulações se tornem mais confiáveis. Logo, para tentar descrever melhor a geometria das frutas, uma generalização na geometria se torna necessária.

Muitas frutas, como o umbu, cajá, cajarana, banana, uva, dentre outras, possuem formato *esferoidal*, o que torna seu estudo bastante importante.

Venturi (2019), fez referência que, em dois tratados de Arquimedes, existe uma extraordinária profundidade em relação aos sólidos de revolução, para os quais os esferoides e coloides são descrições de sólidos de revolução gerados por elipses, parábolas e hipérbolas, que giram em torno dos seus eixos, gerando assim uma quádrlica (ou quádrlicas de revolução). Desta forma podemos dizer que um esferóide é uma superfície quádrlica, a qual é representada por uma função do segundo grau em três dimensões obtida através da rotação de uma elipse ao redor de um de seus eixos principais.

Um esferoide possui duas formas: a *prolata* e a *oblata*. Para Hibert *et al.* (1999) e Hart *et al.* (2003) um esferoide prolato, é um esferoide cujo alongamento maior ocorre em torno do seu eixo de rotação, enquanto que para Tietze (1965), esferoide prolato é definido como sendo um esferoide "pontudo" em vez de "achatado", ou seja, é um esferoide para o qual o raio polar (o qual é o raio referente ao eixo de rotação) é maior que o raio equatorial (o qual é o raio referente ao eixo perpendicular ao de rotação). Um estrutura que exemplifica bem um esferoide prolato, é uma bola de futebol americano. Já o chamado esferóide oblato, é um esferoide cujo alongamento maior se dá perpendicular ao eixo de rotação, como o planeta Terra.

O modo de descrição do sistema de coordenadas esferoidais prolato (ou oblato) é feito ao se estudar a interseção entre um hiperboloide de duas folhas, um elipsoide e um plano, como pode ser visto em Moon *et al.* (1988). Autores como Magnus *et al.* (1966), Abramowitz e Stegun (1972) e Hayek (2010), descreveram o sistema de coordenadas esferoidais prolato em associação com o sistema de coordenadas cartesianas.

Na literatura, diversos trabalhos existentes, utilizam geometrias de esferoides prolatos, para analisar a influência da forma espacial nos produtos.

Sheen e Hayakawa *et al.* (1992), por meio de análise computacional, buscaram analisar a influência de parâmetros independentes, de modo a determinar a importância destes durante a fase de descongelamento de alimentos esferoidais (prolato e oblato) e cilíndricos.

Lima (1999) utilizou em seu trabalho, a forma de um esferoide prolato, para descrever numericamente as equações de balanço de energia e massa, de modo a analisar a secagem de banana, por meio de ar quente, de forma computacional, buscando validar o método numérico.

Hernández-Díaz *et al.* (2008), usaram a geometria esferoidal prolata, para determinar a cinética de secagem, por meio de um modelo de transferência de calor e massa, durante a secagem de grãos de café verde, no qual o modelo descreve os perfis de umidade e temperatura em 3D dentro do grão.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo será apresentado os materiais e equipamentos utilizados na pesquisa, assim como o modo como fora desenvolvido a modelagem matemática, para todo o processo de liofilização, usando o sistema de coordenadas esferoidais prolatas, sendo procedido pela forma como foi feita a discretização e aplicação do método dos volumes finitos. Por fim, será apresentado a forma como os dados experimentais foram obtidos, dados estes necessários quando se utiliza um método numérico bem como quais dados foram utilizados na simulação do problema.

3.1. Metodologia experimental

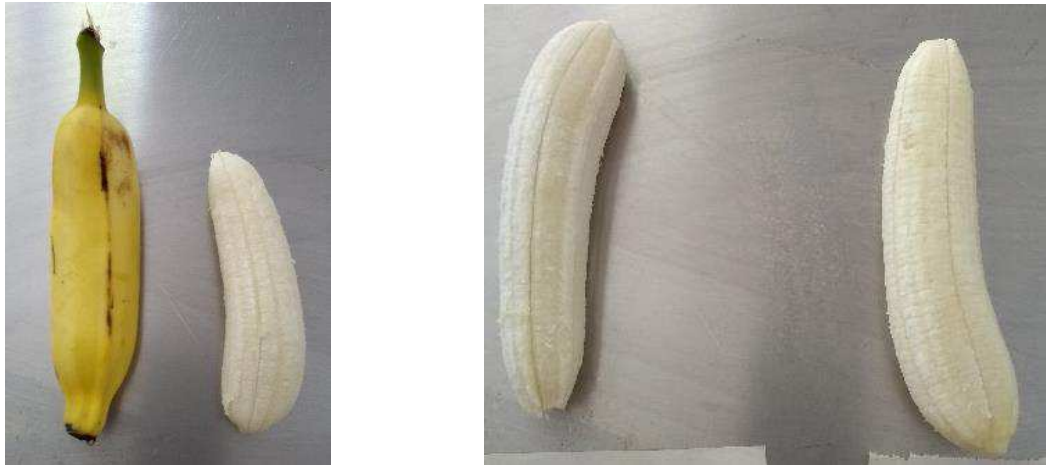
3.1.1 A matéria-prima

Neste trabalho, foi utilizado a banana Prata (*Musa paradisiaca*, L. Musaceae) in natura (Figura 3.1), para o estudo da liofilização voltada para frutas esferoidais prolatas, sendo este processo analisado posteriormente de forma numérica.

A escolha da banana como fruto base para a análise do estudo aqui desenvolvido, se deu devido a mesma ser um produto de fácil aquisição, manipulação, tratamento, obtenção de valores termofísicos, físicos e químicos, ao mesmo tempo em que atendem as especificidades geométricas que serão implementadas neste estudo. Os produtos foram adquiridos nos estabelecimentos do comércio local da região metropolitana da cidade de Campina Grande – PB.

A Figura 3.1 ilustra exemplos das bananas, in natura, adquiridas e utilizadas para a realização dos experimentos.

Figura 3.1 – Amostra de bananas utilizadas no experimento.



3.1.2 Processo de liofilização

3.1.2.1 Metodologia do congelamento

As bananas, in natura, foram levadas ainda nos cachos (que continham até 6 unidades) do estabelecimento comercial, as quais se encontravam em temperatura ambiente, ao Laboratório de Refrigeração e Congelamento da Unidade Acadêmica de Engenharia Agrícola ou a Sala de Estufas e Liofilização do Laboratório de Engenharia de Alimentos da Unidade Acadêmica de Engenharia de Alimentos, ambas as unidades pertencentes ao Centro de Tecnologia e Recursos Naturais da Universidade Federal de Campina Grande, com o intuito de realizar os procedimentos para a escolha dos frutos a serem utilizados no estudo.

As escolhas das bananas, sem cascas, que foram utilizadas, seguiam alguns critérios, tais como: não apresentação de lesões (como machucados por esmagamento, perfurações) ou doenças, coloração e comprimento linear do fruto. Estas escolhas tinham por base, ajudar na verificação da existência de problemas que pudessem comprometer o experimento.

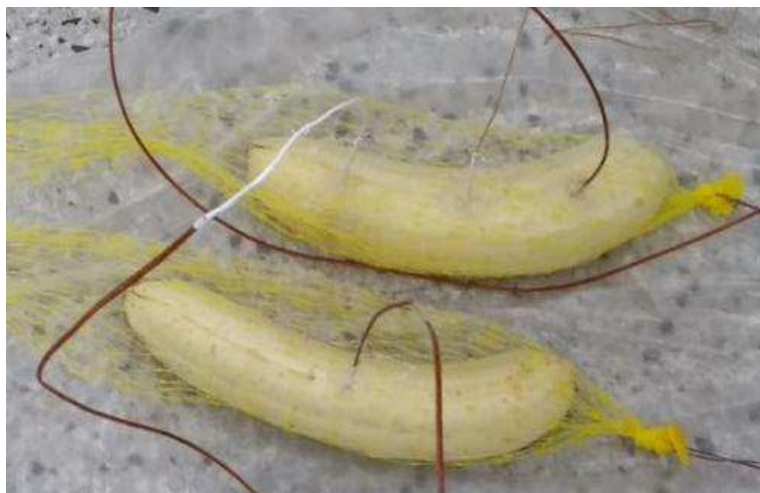
Feita a escolha das peças a serem liofilizadas (no máximo duas), foram realizadas análises dimensionais do produto, por meio de pesagem, utilizando-se para isso uma balança analógica e posteriormente, verificou-se a medida de seu comprimento linear (distância entre suas extremidades). De posse da medida do

comprimento linear, foi feita uma pequena marcação na banana, no ponto médio dessa medida. Ainda com base na medida do comprimento linear, outros dois pontos, escolhidos aleatoriamente, foram marcados. A escolha desses pontos tinha como base a afixação dos termopares para a leitura dos dados de resfriamento e congelamento da banana. Sendo assim, nestes pontos predeterminados, o diâmetro foi aferido, assim como a distância deste ponto a extremidade do produto, mais próxima ao mesmo. O valor do diâmetro, nestes pontos, foi de extrema importância para a determinação do raio r , conseqüentemente, da profundidade em que os termopares seriam implantados na banana. Tanto as medidas de comprimento, quanto a da pesagem, também seriam úteis para a aplicação no estudo do método numérico da transferência de calor.

Para verificação dos valores térmicos durante o processo de congelamento, tanto da banana quanto do meio em que ela se encontrava, foram utilizados termopares do tipo K, com diâmetros distintos. Vale ressaltar que os termopares de menor diâmetro foram conectados na fruta, tendo em vista a necessidade futura de se passar os cabos dos termopares por conexões da câmara de vácuo do liofilizador. Já os termopares com maior espessura, foram alocados para análise das variações térmicas do meio, sendo este caracterizado como o ambiente interno do freezer ou o ambiente onde o liofilizador se encontrava.

Após as medições dimensionais, a banana foi colocada em pequenas telas, feitas de náilon, para alocação destas no freezer. Em seguida, nos pontos predeterminados, foram feitas perfurações, com a profundidade dos raios (previamente medidos), em que os termopares foram alocados e afixando-os ao produto por meio cola de silicone industrial. Os pontos escolhidos para alocação dos termopares tiveram por base os estudos computacionais que iriam ser implementados e os dados presentes em várias bibliografias existentes. A estrutura montada e pronta para ser colocada nos freezers, pode ser vista na Figura 3.2.

Figura 3.2 – Bananas pronta para a análise do processo de resfriamento e congelamento.



Com a afixação do termopar na fruta, os cabos dos termopares eram conectados em um *sistema de aquisição de dados*. Esse sistema era destinado exclusivamente para captação e análise dos dados térmicos, durante esta fase da experimentação.

Após a afixação dos fios dos termopares no sistema de aquisição de dados, as bananas foram colocadas no freezer (Figura 3.3), iniciando assim, a coleta de dados térmicos do processo de resfriamento e congelamento do material. Esta coleta de dados térmicos só era encerrada quando a temperatura da amostra entrava em equilíbrio com a temperatura do meio.

Figura 3.3 – Bananas colocadas nos freezers para o processo de resfriamento e congelamento



A coleta dos dados térmicos foi de extrema relevância tendo em vista que, com estes dados era possível determinar os valores da temperatura de início de

cristalização (ou fim da refrigeração), e de fim da cristalização e final do processo de congelamento, da banana. Estes valores foram posteriormente aplicados em expressões para determinação dos dados termofísicos do material nesta fase do processo.

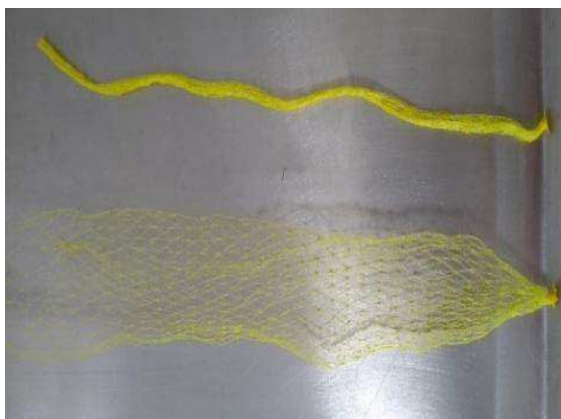
3.1.2.2 Materiais e equipamentos usados no congelamento

Para determinar os parâmetros dimensionais foi utilizado um paquímetro digital (com precisão de 0,01mm), e balanças analógicas (com divisão de 1 miligrama).

Os materiais utilizados para suporte da banana nos congeladores e afixação dos termopares, respectivamente, foram:

- a) Tela de náilon, para suporte da fruta no freezer (Figura 3.4);

Figura 3.4 – Tela de náilon.



- b) Cola de silicone.

Para a coleta dos dados térmicos da banana e do meio, durante o processo de resfriamento e congelamento, foram utilizados termopares do tipo K, com fio de comprimento mínimo de 1,5 m e comprimento máximo de 2,5 m. Os termopares utilizados nos experimentos, todos da marca OMEGA, são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Dados dos termopares utilizados nos experimentos.

| Especificações | Limite de erro padrão | Limite especiais de erro |
|---|--|---------------------------------|
| Cabo para Termopar Tipo K 2x36 AWG, com Isolamento Duplo, de diâmetro 0,13 mm | 2.2 °C ou 0.75% acima de 0 °C 2.2 °C ou 2.0% abaixo de 0 °C | Superior a ± 1.1 °C ou 0.4% |
| Cabo para Termopar Tipo K 2x30 AWG, com Isolamento Duplo, de diâmetro 0,90 mm | 2.2 °C ou 0.75% acima de 0 °C 2.2 °C ou 2.0% abaixo de 0 °C | Superior a ± 1.1 °C ou 0.4% |
| Cabo Termopar Tipo K 2x24 AWG, com Isolamento Duplo, de diâmetro 1,6 mm | 2.2 °C ou 0.75% acima de 0 °C 2.2 °C ou 2.0% abaixo de 0 °C | Superior a ± 1.1 °C ou 0.4% |
| Cabo Termopar Tipo K 2x24 AWG, com Isolamento Duplo, de diâmetro 1,7 mm | 2.2 °C ou 0.75% acima de 0 °C 2.2 °C ou 2.0% abaixo de 0 °C | Superior a ± 1.1 °C ou 0.4% |

O sistema de aquisição de dados, para a captação das variações térmicas sofridas pela banana durante a fase de congelamento, foi composto pelos seguintes componentes:

- a) Agilent 34970A Unidade de aquisição, comutação e registro de dados;
- b) 82357B Interface USB/GPIB com USB 2.0 de alta velocidade;
- c) 34901A Módulo multiplexador com 20 canais (2 e 4 fios) para 34970A/34972A;
- d) 34830A Software BenchLink Data Logger Propara 34970A/34972A (Figura 3.5);

Figura 3.5 – Software BenchLink Data Logger



O sistema de aquisição de dados possui:

- Duas portas de entrada/saída não isoladas de 8 bits;
- Corrente de saída em mA;
- Resolução de até 16 bits.

A taxa de amostragem utilizada no sistema de aquisição de dados foi de um 1 s, de modo a tentar se identificar mais facilmente os pontos de início e fim da etapa de cristalização.

Os freezers utilizados para o congelamento das amostras são apresentados na Figura 3.6.

Figura 3.6 – Freezers para o congelamento. (a) Modelo GPTF – 570, da Gelopar; (b) Modelo CVU 18, da Consul; (c) Modelo IULT 9504 D Horizontal, da INDREL.



(a)



(b)



(c)

3.1.2.3 Metodologia da secagem

Após o produto está completamente congelado e se encontrar em equilíbrio térmico com o meio, o mesmo foi levado para a sala de estufas e liofilização do Laboratório de Engenharia de Alimentos da Unidade Acadêmica de Engenharia de Alimentos do Centro de Tecnologia e Recursos Naturais da Universidade Federal de Campina Grande, para ser seco.

Para o traslado do produto congelado, do laboratório de congelado para o laboratório de secagem, o mesmo foi posto em uma caixa térmica de isopor. A alocação do produto na caixa tinha por objetivo tentar retardar o aumento da temperatura sofrido pelo produto durante o traslado entre os laboratórios, buscando assim evitar o ganho excessivo de temperatura e causar comprometimento da pesquisa. Para tentar se obter um ambiente de temperatura muito baixa no interior da caixa de isopor, o mesmo foi colocado em um freezer de criogenia cuja temperatura girava em torno $-98\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para forrar todo o interior da caixa de isopor foi posto uma sacola plástica, para que pudesse ser inserido água (em um volume em torno de 4 L), visando utilizar a água congelada como fonte de controle térmico no interior da caixa de isopor. Devido a existência da lâmina de água congelada no fundo da caixa de isopor, a tela de náilon que continha a banana era presa em fios de cobre (que eram afixados no isopor, próximos a abertura de entrada), fazendo com que a amostra ficasse suspensa no interior do recipiente, de modo a evitar o contato com as paredes e o fundo da caixa de isopor.

Com as bananas já na sala de estufa e liofilização, mantidas em local de isolamento térmico (na caixa de isopor ou dentro de um congelador), os cabos dos termopares foram passados por dentro das tubulações para encaixe das extensões na câmara de acrílico, por dentro das válvulas de borracha afixadas nas tubulações para extensão, e também por dentro de “rolhas”, estes últimos previamente desenvolvidos para manter o vácuo no liofilizador e que eram encaixados nas válvulas de borracha. Após a passagem dos cabos dos termopares, as rolhas eram seladas com a utilização de cola quente de silicone e os fios eram reconectados ao módulo multiplexador, permitindo assim que o sistema de aquisição fosse novamente religado, para captação dos dados térmicos durante o processo de secagem.

Além dos dados térmicos do produto, buscou-se obter os dados referentes à umidade do ar e à temperatura do meio no interior da câmara de liofilização, durante o processo de secagem, por meio de um sensor térmico e de umidade. Este sensor foi posto em uma estrutura construída para se comportar de forma similar a uma capela de exaustão de gases, visando assim determinar os dados supracitados, durante a secagem. Os dados térmicos exteriores à câmara de liofilização foram obtidos por meio de um termopar.

Com todos os componentes dos sistemas de aquisições (para captação os dados térmicos e de umidade) devidamente conectados, e as bananas dentro da câmara do liofilizador, o experimento foi iniciado. Vale ressaltar que o estudo sobre a difusividade térmica foi feita tanto com o produto sobre a bandeja antitérmica do liofilizador como o produto dentro da falsa capela (Figura 3.7), sendo este último utilizado para tentar avaliar a transferência de massa do produto com o meio.

O processo de secagem durava o total de 48 h, tempo este predeterminado antes da experimentação e escolhido por meio de orientação técnica de funcionário responsável pelo laboratório. A pressão dentro da câmara do liofilizador estava sempre menor que 1 mbar.

Figura 3.7 – Imagem da experimentação e do sistema de leitura. (a) Material dentro do liofilizador; (b) Equipamentos para o processo captação de dados durante a secagem da banana.



(a)



(b)

Por fim, com o término do processo de secagem, a banana foi pesada para a verificação de sua massa e medida para determinação do encolhimento.

3.1.2.4 Materiais e equipamentos usados na secagem

A caixa térmica usada para o traslado do material congelado e o freezer usado para o congelamento da água colocada dentro da caixa térmica, são apresentados na Figura 3.8 e Figura 3.9, respectivamente.

Figura 3.8 – Descrição da caixa de isopor. (a) Caixa de isopor, de dimensões 23 cm de largura, 33,5 cm de comprimento e 26 cm de altura, com 2,2 centímetro de espessura, com a tampa a esquerda; (b) Imagem da sacola e do fio onde a banana foi fixada na caixa de isopor.



Figura 3.9 – Freezer para criogenia, modelo MTC-150, da OPERON



O liofilizador utilizado para a realização da secagem foi formado pelos seguintes componentes:

- a) Unidade compacta de bancada com controle de vácuo e conversão da temperatura do produto e vácuo consoante à curva de pressão de vapor acima de gelo, com a temperatura do condensador de $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ e pressão definida em mbar, modelo Alpha 1-2 LDplus;
- b) Três prateleiras não aquecidas de 20 cm de diâmetro, 1,5 mm de espessura e 8,5 cm de espaçamento entre elas (Figura 3.10);

Figura 3.10 – Prateleiras não aquecidas do liofilizador.



- c) Câmara de acrílico, no formato cilíndrico, com aproximadamente 5 mm de espessura, e medidas internas de 29,5 cm de altura e 23 cm de diâmetro, com conexões adicionais para oito frascos de fundo redondo (Figura 3.11);

Figura 3.11 – Câmara de acrílico.



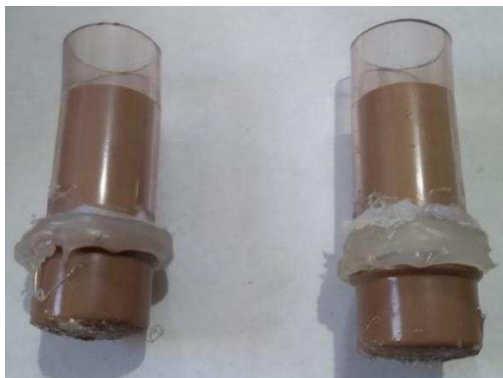
- d) Bomba a vácuo, modelo DV-285N-250, série Platinum, de 2 estágios, da JB Industries.

Para a execução dos experimentos foram produzidos dois tipos de peças, uma chamada “rolha” e a outra chamada de “capela”. A selagem das peças construídas foi feita utilizando-se cola quente de silicone.

As rolhas desenvolvidas foram feitas de um pedaço de 6,5 cm de mangueira cristal siliconada transparente, de 1 polegada, com parede de 2 mm de espessura, um pedaço de 6,5 cm de cano de PVC, para tubulação de água, de espessura 25 in e um tampão de PVC, para tubulação de água, para canos de 25 polegadas. Logo, para

confeção das rolhas, as peças descritas anteriormente neste parágrafo, foram conectadas e posteriormente seladas com a utilização de cola quente de silicone. Por fim, foi feito um furo de aproximadamente 4 mm, no tampão de PVC para passagens dos cabos dos termopares. As peças montadas podem ser vistas na Figura 3.12.

Figura 3.12 – Rolhas criadas para manutenção do vácuo no liofilizador.



A estrutura construída para se comportar como uma capela de exaustão de gases, foi formada por 1 pote hermético de inox de tampa plástica, com abertura de 15 cm, 1 pedaço de cano de polipropileno com 5 cm de diâmetro na parte mais larga e 4,7 cm de diâmetro na parte mais fina, com 3,8 cm de altura e o pedaço da parte superior de uma garrafa pet de 500 mL (esta usada para armazenamento de água), que incluía o gargalo e a tampa, tendo uma altura máxima de 3,2 cm.

Antes que as partes da “capela” fossem unidas e as conexões devidamente seladas, foram feitos diversos furos na tampa do pote, que variavam de 0,237 a 0,44 cm de diâmetro, e na tampa da garrafa pet foram feitos furos que variavam de 0,275 a 0,525 cm de diâmetro. Os furos feitos, tanto na tampa do pote como no da garrafa, permitiam tanto a saída da umidade da banana durante o processo de secagem, quanto a passagem dos cabos dos termopares. Foi efetuado ainda um pequeno furo na lateral do cano de polipropileno, por onde passou os fios os quais conectavam o sensor de temperatura e umidade ao microcontrolador. A Figura 3.13 mostra todos os componentes que foram descritos e que formaram a capela. A imagem da estrutura da “capela” formada por completo pode ser vista na Figura 3.14.

Figura 3.13 – Os componentes da capela são: (a) Tampa do pote hermético com os furos para a passagem do vapor de água; (b) Tampa da garrafa pet, que compõe a “torre” da “capela”, com os furos; (c) Sensor de umidade e temperatura instalado no interior do tubo de polipropileno, já conectado aos cabos para transferência de dados; (d) Torre da capela montada; e) Pote de inox cilíndrico, de 15 cm de diâmetro.



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)

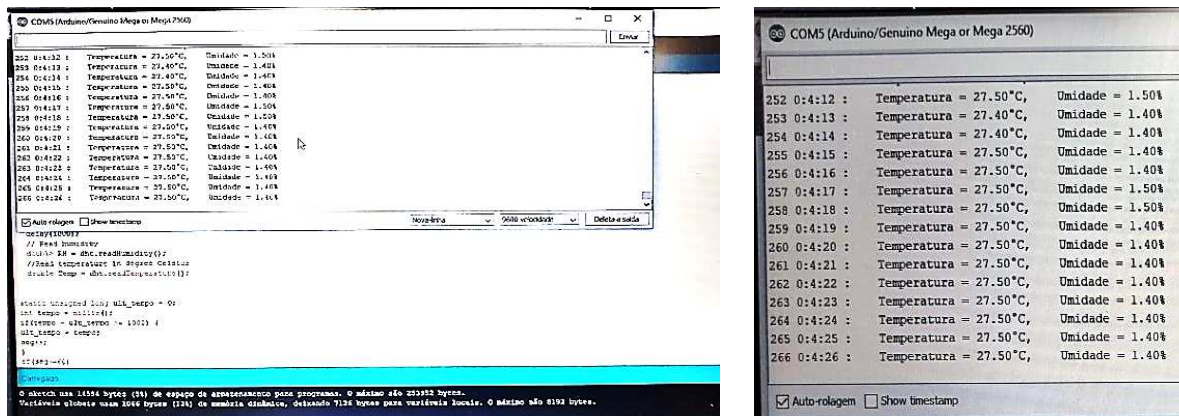
Figura 3.14 – Estrutura da capela montada.



O sistema de aquisição de dados, voltado para a captação de dados referente à umidade do ar e temperatura no interior da câmara de liofilização, foi formado pelos seguintes componentes:

- a) Sensor de umidade e temperatura AM2302 DHT22, com capacidade de leituras de temperaturas entre -40 a +80 °C e umidade entre 0 a 100%;
- b) Fios de cobre, não blindados, utilizados para montagem de cabos UTP/RJ-45, com 1,5 m de comprimento;
- c) Uma protoboard de 830 furos;
- d) Um microcontrolador, tipo ATmega2560, da Arduino;
- e) Um módulo cartão SD card, para Arduino;
- f) Um cartão de memória microSD, de 2GB;
- g) Cabos jumpers, de 20 cm de comprimento, do tipo: Macho x Macho ou Macho x Fêmea;
- h) Um cabo usb 2.0 para impressora, com 1,8 m de comprimento
- i) Software ARDUINO 1.8.8 (Figura 3.15);

Figura 3.15 – Software ARDUINO.



3.2. Modelagem matemática

A compreensão de problemas reais que envolvem fenômenos nas mais diversas áreas das ciências, de forma teórica, passa pela utilização de modelos matemáticos. A utilização ou desenvolvimento de modelos matemáticos que descrevem os problemas reais, com taxas de erro insignificantes, tem se tornado cada

vez mais necessário, tendo em vista, o barateamento das pesquisas, velocidade da manipulação e obtenção de dados, confiabilidade, dentre outros.

Um modelo matemático constrói de forma simplificada ou descreve de forma conveniente, maneiras de se trabalhar com problemas reais ou abstratos, sendo necessariamente capaz de descrever as características essenciais que envolvem este problema.

A descrição de um modelo matemático se dá a partir de um conjunto de equações, cuja complexidade vai depender das condições e hipóteses aplicadas. Entretanto, as equações matemáticas não necessariamente explicam, de forma científica, o modelo descrito, devido a estas apenas interpretarem as hipóteses de um ponto de vista quantitativo, ficando a critério do pesquisador a verdadeira interpretação dos dados (ULYSSES, 2007). Quanto mais aproximado dos resultados reais for a solução do modelo, a partir das equações, mais qualificado ele é considerado.

O modo como se deseja tratar a solução do problema também influi no modo como o modelo matemático será descrito, tendo em vista que, para um tratamento analítico, o problema não deve ter uma grande complexidade, pois possivelmente a solução pode não ser determinada. Já para um tratamento numérico, o problema pode ser descrito com uma grande riqueza de detalhes, sendo ainda possível implementá-lo de forma computacional, agilizando a obtenção de dados e o entendimento do processo.

Quando se trabalha com a ideia de liofilização de gêneros alimentícios, os modelos matemáticos que melhor descrevem a maioria dos fenômenos físicos envolvidos no processo são baseados em equações diferenciais parciais. Estas equações referem-se aos balanços de energia e massa, transferência de momento linear, fluxo, dentre outras. Deve-se ainda incluir as ideias das condições iniciais e de contorno, assim como o fato das propriedades variarem ao longo do processo e as não-linearidades. Todos esses fatos apresentados demonstram a complexidade de se trabalhar com esse tipo de processo.

3.2.1. A equação de difusão de calor no sistema de coordenadas esferoidais prolato

O modelo matemático, que foi utilizado para modelar as três fases do processo, ou seja, período de congelamento, período de secagem primária e período de secagem secundária, foi baseado na equação geral de condução de calor (Lei de Fourier) a qual é descrita da forma:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + S \quad (3.1)$$

A equação 3.1 da condução de calor, foi deduzida inicialmente para o sistema de coordenadas cartesianas. Tendo em vista que, a geometria do objeto tem grande influência nas soluções e que o material possuirá a geometria de um esferoide prolato, foi aplicada uma mudança de coordenadas, de modo a facilitar a obtenção dos resultados. Sendo assim, as relações entre o sistema de coordenadas cartesianas (x, y, z) e o de coordenadas esferoidal prolato (μ, ϕ, ω) , observadas na Figura 3.16, são as seguintes (MAGNUS *et al.*, 1966):

$$x = L \operatorname{senh} \mu \operatorname{sen} \phi \cos \omega \quad (3.2)$$

$$y = L \operatorname{senh} \mu \operatorname{sen} \phi \operatorname{sen} \omega \quad (3.3)$$

$$z = L \operatorname{cosh} \mu \cos \phi \quad (3.4)$$

Da Figura 3.16, tem-se ainda as seguintes relações:

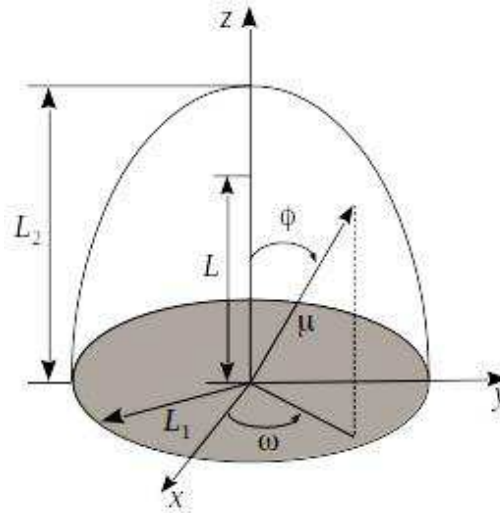
$$\varepsilon = L_2/L \quad (3.5)$$

$$L_1 = L (\varepsilon^2 - 1) \quad (3.6)$$

em que, aplicando a equação 3.5 em 3.6, obtemos:

$$L = \sqrt{L_2^2 - L_1^2} \quad (3.7)$$

Figura 3.16 – Características de um corpo esferoidal prolato.



Adaptado de Lima (1999).

Porém, o modo como as equações de 3.2 a 3.4 são descritas, não facilita a forma como estas podem ser trabalhadas. Assim, considerando as seguintes variáveis:

$$\xi = \cosh \mu \quad \eta = \cos \phi \quad \zeta = \cos \omega \quad (3.8)$$

e aplicando estas novas variáveis nas equações de 3.2 a 3.4, obtemos as seguintes relações entre o sistema de coordenadas cartesianas e o de coordenadas esferoidais prolato (LIMA, A., 1999):

$$x = L\sqrt{(1 - \xi^2)(\eta^2 - 1)} \zeta \quad (3.9)$$

$$y = L\sqrt{(1 - \xi^2)(\eta^2 - 1)}\sqrt{(1 - \zeta^2)} \quad (3.10)$$

$$z = L\xi\eta \quad (3.11)$$

Desta forma, o domínio das novas variáveis esferoidais ξ , η e ζ (em termos de ω), relacionadas com a Figura 3.16, é definido por:

$$1 \leq \xi \leq L_2/L; \quad 0 \leq \eta \leq 1; \quad 0 \leq \omega \leq 2\pi \quad (3.12)$$

Ao se utilizar da metodologia desenvolvida por Maliska (1995), obtém-se a seguir, a equação de difusão no novo sistema de coordenadas. Assim, a equação de

balanço de energia, aplicada a um volume de controle e escrita de forma a ser utilizada em qualquer sistema de coordenadas, é dada por:

$$\begin{aligned} \rho C_p \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{T}{J} \right) &= \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\alpha_{11} J \lambda \frac{\partial T}{\partial \xi} + \alpha_{12} J \lambda \frac{\partial T}{\partial \eta} + \alpha_{13} J \lambda \frac{\partial T}{\partial \zeta} \right) + \\ &+ \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\alpha_{21} J \lambda \frac{\partial T}{\partial \xi} + \alpha_{22} J \lambda \frac{\partial T}{\partial \eta} + \alpha_{23} J \lambda \frac{\partial T}{\partial \zeta} \right) + \\ &+ \frac{\partial}{\partial \zeta} \left(\alpha_{31} J \lambda \frac{\partial T}{\partial \xi} + \alpha_{32} J \lambda \frac{\partial T}{\partial \eta} + \alpha_{33} J \lambda \frac{\partial T}{\partial \zeta} \right) + \frac{S}{J} \end{aligned} \quad (3.13)$$

em que: J é denominado o jacobiano da transformação e pode ser calculado através da seguinte expressão:

$$J^{-1} = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial \xi} & \frac{\partial x}{\partial \eta} & \frac{\partial x}{\partial \zeta} \\ \frac{\partial y}{\partial \xi} & \frac{\partial y}{\partial \eta} & \frac{\partial y}{\partial \zeta} \\ \frac{\partial z}{\partial \xi} & \frac{\partial z}{\partial \eta} & \frac{\partial z}{\partial \zeta} \end{vmatrix} \quad (3.14)$$

Desta forma, aplicando-se as expressões de 3.9 a 3.11 em 3.14 e fazendo as devidas operações, temos:

$$J^{-1} = \frac{L^3(\xi^2 - \eta^2)}{\sqrt{1 - \zeta^2}} \quad (3.15)$$

Já os coeficientes α_{ij} , com $i, j = 1, 2$ ou 3 , são descritos pelas seguintes relações matemáticas:

$$\begin{aligned} \alpha_{11} &= \frac{a'}{j^2}; & \alpha_{22} &= \frac{b'}{j^2}; & \alpha_{33} &= \frac{c'}{j^2}; \\ \alpha_{12} = \alpha_{21} &= \frac{d'}{j^2}; & \alpha_{13} = \alpha_{31} &= \frac{e'}{j^2}; & \alpha_{23} = \alpha_{32} &= \frac{f'}{j^2} \end{aligned} \quad (3.16)$$

com:

$$a' = \left(\frac{\partial \xi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \eta}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right)^2 \quad (3.17)$$

$$b' = \left(\frac{\partial \xi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \eta}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial y}\right)^2 \quad (3.18)$$

$$c' = \left(\frac{\partial \xi}{\partial z}\right)^2 + \left(\frac{\partial \eta}{\partial z}\right)^2 + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial z}\right)^2 \quad (3.19)$$

$$d' = \left(\frac{\partial \xi}{\partial x} \frac{\partial \eta}{\partial x}\right) + \left(\frac{\partial \xi}{\partial y} \frac{\partial \eta}{\partial y}\right) + \left(\frac{\partial \xi}{\partial z} \frac{\partial \eta}{\partial z}\right) \quad (3.20)$$

$$e' = \left(\frac{\partial \eta}{\partial x} \frac{\partial \zeta}{\partial x}\right) + \left(\frac{\partial \eta}{\partial y} \frac{\partial \zeta}{\partial y}\right) + \left(\frac{\partial \eta}{\partial z} \frac{\partial \zeta}{\partial z}\right) \quad (3.21)$$

$$f' = \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x} \frac{\partial \xi}{\partial x}\right) + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial y} \frac{\partial \xi}{\partial y}\right) + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial z} \frac{\partial \xi}{\partial z}\right) \quad (3.22)$$

No intuito de se verificar a ortogonalidade do sistema de coordenadas esferoidal prolato, nas variáveis ξ , η e ζ , as equações de 3.17 a 3.22, serão analisadas. Desta forma, segundo Mac Robert (1948), para que um sistema de coordenadas seja ortogonal, é necessário e suficiente que o mesmo satisfaça as seguintes condições:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial \xi} \frac{\partial x}{\partial \eta}\right) + \left(\frac{\partial y}{\partial \xi} \frac{\partial y}{\partial \eta}\right) + \left(\frac{\partial z}{\partial \xi} \frac{\partial z}{\partial \eta}\right) = 0 \quad (3.23)$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial \eta} \frac{\partial x}{\partial \zeta}\right) + \left(\frac{\partial y}{\partial \eta} \frac{\partial y}{\partial \zeta}\right) + \left(\frac{\partial z}{\partial \eta} \frac{\partial z}{\partial \zeta}\right) = 0 \quad (3.24)$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial \zeta} \frac{\partial x}{\partial \xi}\right) + \left(\frac{\partial y}{\partial \zeta} \frac{\partial y}{\partial \xi}\right) + \left(\frac{\partial z}{\partial \zeta} \frac{\partial z}{\partial \xi}\right) = 0 \quad (3.25)$$

Se utilizando dos conceitos de métricas de transformação descritos no Maliska (2004), é possível provar que as equações descritas em d' , e' e f' , são nulas. Desta forma, a equação 3.13, se reduz a seguinte expressão:

$$\rho C_p \frac{1}{J} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\alpha_{11} J \lambda \frac{\partial T}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\alpha_{22} J \lambda \frac{\partial T}{\partial \eta} \right) + \frac{\partial}{\partial \zeta} \left(\alpha_{33} J \lambda \frac{\partial T}{\partial \zeta} \right) + \frac{S}{J} \quad (3.26)$$

e as equações de 3.16 são descritas da seguinte forma:

$$\alpha_{11} = \frac{a'}{J^2} = \frac{L^4(\xi^2 - 1)(\xi^2 - \eta^2)}{(1 - \zeta^2)} \quad (3.27)$$

$$\alpha_{22} = \frac{b'}{J^2} = \frac{L^4(1 - \eta^2)(\xi^2 - \eta^2)}{(1 - \zeta^2)} \quad (3.28)$$

$$\alpha_{33} = \frac{c'}{J^2} = \frac{L^4(\xi^2 - \eta^2)^2}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \quad (3.29)$$

Logo, fazendo os devidos ajustes e aplicando as expressões 3.15, 3.27, 3.28 e (3.29 em 3.26, obtemos:

$$\begin{aligned} \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = & \frac{1}{L^2(\xi^2 - \eta^2)} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left((\xi^2 - 1)\lambda \frac{\partial T}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left((1 - \eta^2)\lambda \frac{\partial T}{\partial \eta} \right) \right] + \\ & + \frac{\sqrt{1 - \zeta^2}}{L^2(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \left[\frac{\partial}{\partial \zeta} \left(\sqrt{1 - \zeta^2} \lambda \frac{\partial T}{\partial \zeta} \right) \right] + S \end{aligned} \quad (3.30)$$

A equação 3.30 é a equação de difusão escrita no sistema de coordenadas esferoidais prolato.

Tendo em vista que, o sólido apresentado na Figura 3.16 é resultante da rotação de uma superfície elíptica em torno do eixo z , então existe uma simetria em torno deste eixo e conseqüentemente a derivada $\partial/\partial\omega$ será zero, implicando então que $\partial/\partial\zeta = 0$. Logo, o terceiro termo da equação 3.30 é zero, reduzindo-a a forma:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{L^2(\xi^2 - \eta^2)} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left((\xi^2 - 1)\lambda \frac{\partial T}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left((1 - \eta^2)\lambda \frac{\partial T}{\partial \eta} \right) \right] + S \quad (3.31)$$

Outras relações, como a área e o volume, do corpo em um novo sistema de coordenadas, podem ser obtidas, através das seguintes relações matemáticas (MAGNUS *et al.*, 1966; BRODKEY, 1967; ABROMOWITZ e STEGUN, 1972; Kreyszig 1988):

- Volume diferencial:

$$dV = \frac{1}{UVW} d\xi d\eta d\zeta \quad (3.32)$$

- Área diferencial de fluxo de T:

$$dS_{\xi} = \frac{1}{\widehat{V}\widehat{W}} d\eta d\zeta \quad (3.33)$$

$$dS_{\eta} = \frac{1}{\widehat{W}\widehat{U}} d\zeta d\xi \quad (3.34)$$

$$dS_{\zeta} = \frac{1}{\widehat{U}\widehat{V}} d\xi d\eta \quad (3.35)$$

- Gradiente de T :

$$\nabla T = \text{Grad T} = \left(\widehat{U} \frac{\partial T}{\partial \xi}; \widehat{V} \frac{\partial T}{\partial \eta}; \widehat{W} \frac{\partial T}{\partial \zeta} \right) \quad (3.36)$$

em que:

$$\frac{1}{\widehat{U}} = \left(\frac{\partial x}{\partial \xi} \right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial \xi} \right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial \xi} \right)^2 \quad (3.37)$$

$$\frac{1}{\widehat{V}} = \left(\frac{\partial x}{\partial \eta} \right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial \eta} \right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial \eta} \right)^2 \quad (3.38)$$

$$\frac{1}{\widehat{W}} = \left(\frac{\partial x}{\partial \zeta} \right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial \zeta} \right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial \zeta} \right)^2 \quad (3.39)$$

Os parâmetros \widehat{U} , \widehat{V} e \widehat{W} , apresentados, são chamados de coeficientes métricos. É importante salientar que, o produto destes coeficientes métricos tem como resultado, o próprio jacobiano da transformação (J). Desta forma, aplicando-se os conceitos de métricas de transformação, nestes coeficientes métricos, e posteriormente fazendo a substituição dos resultados gerados nas equações de 3.32a 3.36, obtemos:

$$dV = \frac{L^3(\xi^2 - \eta^2)}{\sqrt{(1 - \zeta^2)}} d\xi d\eta d\zeta \quad (3.40)$$

$$dS_{\xi} = \frac{L^2 \sqrt{(\xi^2 - \eta^2)} \sqrt{(\xi^2 - 1)}}{\sqrt{(1 - \zeta^2)}} d\eta d\zeta \quad (3.41)$$

$$dS_{\eta} = \frac{L^2 \sqrt{(\xi^2 - \eta^2)} \sqrt{(1 - \eta^2)}}{\sqrt{(1 - \zeta^2)}} d\xi d\zeta \quad (3.42)$$

$$dS_{\zeta} = \frac{L^2 (\xi^2 - \eta^2)}{\sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)}} d\xi d\eta \quad (3.43)$$

$$\nabla T = \left(\frac{1}{L} \sqrt{\frac{\xi^2 - 1}{\xi^2 - \eta^2}} \frac{\partial T}{\partial \xi}; \frac{1}{L} \sqrt{\frac{1 - \eta^2}{\xi^2 - \eta^2}} \frac{\partial T}{\partial \eta}; \frac{1}{L} \sqrt{\frac{1 - \zeta^2}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)}} \frac{\partial T}{\partial \zeta} \right) \quad (3.44)$$

Áreas descritas pelas equações de 3.41 a 3.43, sobre a variável T, são referentes as áreas de troca de calor no novo sistema de coordenadas.

É notório que, durante a liofilização, existem dois processos térmicos distintos, sendo o primeiro referente a fase de congelamento do produto, enquanto o segundo está relacionado á fase de secagem. Entretanto, a Equação 3.31, a qual se refere a difusividade de calor no produto, foi utilizada para descrever o comportamento térmico no produto, em ambas as fases do processo. A diferenciação, para a descrição adequada da equação que governa o processo térmico, realizou-se com base no termo fonte S . Os termos fontes que aqui foram utilizados são baseados nos que foram descritos por Hottot *et al.* (2006).

Na fase de congelamento, existe a geração de energia gerada a partir da solidificação da água no produto. Logo, a descrição do termo fonte S , foi dada da forma:

$$S = L_S \frac{\partial}{\partial t} (\rho X_{gelo}) \quad (3.45)$$

em que: L_S é o calor latente de solidificação do gelo e X_{gelo} é o teor de gelo na base seca (kg de gelo/kg de material seco).

Fazendo as mesmas suposições que Hottot *et al.* (2006), quanto a taxa de geração de gelo e a fração de gelo, pode-se reescrever a equação 3.45 da seguinte forma:

$$S = L_S \frac{\partial}{\partial t} (\rho X_{gelo}) = -L_S \rho \frac{\Delta X_{gelo}}{\Delta T} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (3.46)$$

em que: ΔT representa a variação de temperatura no intervalo de mudança de fase.

Aplicando então a equação 3.46 em 3.31 e fazendo-se os devidos ajustes, obtemos:

$$\rho_g \left(C_p + L_S \frac{\Delta X_{gelo}}{\Delta T} \right) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{L^2 (\xi^2 - \eta^2)} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left((\xi^2 - 1) \lambda \frac{\partial T}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left((1 - \eta^2) \lambda \frac{\partial T}{\partial \eta} \right) \right] \quad (3.47)$$

em que: ρ_g é a densidade da água na fase de resfriamento/congelamento.

A Equação 3.47, é a equação da difusão de calor para a fase de congelamento.

As condições iniciais e de contorno, que foram admitidas para o problema são:

- a) Condição inicial: $T(\xi, \eta, \zeta, t = 0) = T_0$;
- b) Condição de simetria nos planos centrais: o fluxo de calor é nulo;
- c) Condição na fronteira: $-\lambda \frac{\partial T}{\partial \xi} \Big|_{\xi = \frac{L_2}{L}} = h \left[T \left(\xi = \frac{L_2}{L}, \eta, \zeta, t \right) - T_{amb} \right]$

Na fase de secagem, existe a geração de energia a partir da sublimação do gelo (formado de água) existente no produto. Logo, a descrição do termo fonte S , é dada da forma:

$$S = L_{sub} \frac{\partial}{\partial t} (\rho X_{gelo}) \quad (3.48)$$

em que: L_{sub} é o calor latente de sublimação do gelo e X_{gelo} é o teor de gelo na base seca (kg de gelo/kg de material seco) na fase de secagem.

Considerando que a análise do processo de sublimação ocorre na zona de sublimação de espessura e_s e próximo a frente de sublimação, pode-se reescrever a equação 3.48 da forma a seguir:

$$S = L_{sub} \frac{\partial}{\partial t} (\rho X_{gelo}) = -L_{sub} \rho_s \frac{\Delta X_{gelo}}{\Delta e_s} \frac{de_s}{dt} \quad (3.49)$$

em que: e_s representa a espessura da camada seca e Δe_s a espessura da camada da zona de sublimação.

Aplicando então a equação 3.49 na equação 3.31 e fazendo-se os devidos ajustes, obtemos:

$$\begin{aligned} \rho_g C_p \frac{\partial T}{\partial t} + L_{sub} \rho_s \frac{\Delta X_{gelo}}{\Delta e_s} \frac{de_s}{dt} = \\ = \frac{1}{L^2 (\xi^2 - \eta^2)} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left((\xi^2 - 1) \lambda \frac{\partial T}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left((1 - \eta^2) \lambda \frac{\partial T}{\partial \eta} \right) \right] \end{aligned} \quad (3.50)$$

A Equação 3.50, será a equação da difusão de calor para a fase de secagem.

As condições iniciais e de contorno, que foram admitidas para o problema são:

- a) Condição inicial: $T(\xi, \eta, \zeta, t = 0) = T_{0c}$;
- b) Condição de simetria nos planos centrais: o fluxo de calor é nulo;
- c) Condição na fronteira: $-\lambda \frac{\partial T}{\partial \xi} \Big|_{\xi = \frac{L_2}{L}} = h \left[T_{amb} - T \left(\xi = \frac{L_2}{L}, \eta, \zeta, t \right) \right]$

3.2.2. A equação de transferência de massa no sistema de coordenadas esferoidais prolato

No processo de liofilização, a água é extraída do produto por meio da sublimação do gelo. Desta forma, a transferência de massa foi analisada a partir da quantidade de vapor de água gerado durante a sublimação, e conseqüentemente conduzido do produto para o meio, a partir da porosidade existente na camada seca.

Um dos fatores determinantes para a saída do vapor de água é a permeabilidade do produto, pois como descrito por Tsotsas (2011), este parâmetro pode ser utilizado para caracterizar, de forma mais geral, a morfologia dos meios porosos com relação ao fluxo de gás. Vale ressaltar que, nesta pesquisa, o vapor de água foi considerado um gás.

De modo a possibilitar a análise do fluxo de massa em alguns materiais, Sagara (2001) descreveu o modelo de capilaridade, o qual é baseado na Lei de Darcy, e visa descrever os parâmetros estruturais na camada seca, desde de que esta seja composta por um conjunto de tubos capilares no espaço poroso, com poros de raio semelhante, porosidade e fator de tortuosidade. Desta forma, a densidade de fluxo de massa de vapor de água, denotada por \dot{m} , que flui através da camada seca, é descrita como sendo:

$$\dot{m} = \frac{KM_m}{RT_K} \nabla p \quad (3.51)$$

em que: o valor de K é o coeficiente de permeabilidade, M_m é o peso molecular da água, R é a constante ideal do gás, T_K é a temperatura absoluta em Kelvin e ∇p é o gradiente de pressão, sendo este obtido pela substituição de T por p na expressão (3.44).

De maneira a se analisar o fluxo de massa de vapor de água durante a secagem, no sistema de coordenadas do esferoide prolato, foi considerado que este fluxo, segue no sentido do eixo de ξ . Logo, o fluxo de massa de vapor de água na direção do eixo de ξ , é descrita da forma:

$$\dot{m}_\xi = \frac{KM_m}{RT_K} \frac{1}{L} \frac{\xi^2 - 1}{\xi^2 - \eta^2} \eta \frac{\partial p}{\partial \xi} \quad (3.52)$$

O valor do coeficiente de permeabilidade K , para um conjunto de tubos capilares, foi determinado por:

$$K = \frac{\varepsilon}{\tau} D_k \Omega \quad (3.53)$$

em que: ε é a porosidade do material seco, τ é o fator da tortuosidade, D_k é o coeficiente de difusão de Knudsen e Ω é o fator de contribuição total separado do fluxo, o qual é constituído pelo fluxo do Poiseuille, fluxo de Slip e fluxo de Knudsen. Desta forma, o fator Ω é calculado do seguinte modo:

$$\Omega = \frac{3\pi}{128} \frac{d_p}{\gamma} + \frac{\pi}{4} \frac{d_p/\gamma}{(1 + d_p/\gamma)} + \frac{1}{1 + d_p/\gamma} \quad (3.54)$$

em que: d_p é o diâmetro médio dos poros e γ é o percurso livre médio das moléculas do vapor de água sobre as condições de sublimação. Sendo assim, γ é descrito da forma:

$$\gamma = \frac{\kappa T}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 p} \quad (3.55)$$

como κ é a constante de Boltzmann e σ é o diâmetro da molécula de vapor de água.

O coeficiente de difusão de Knudsen, D_k , é descrito da forma:

$$D_k = \frac{d_p}{3} \left(\frac{8RT}{\pi M_m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.56)$$

A equação 3.52 é a equação de difusão de massa de vapor de água, escrita no sistema de coordenadas esferoidais prolato.

As condições iniciais e de contorno, admitidas para o problema são:

- a) Condição inicial: $\dot{m}(\xi, \eta, \zeta, t = 0) = 0$;
- b) Condição de simetria nos planos centrais: o fluxo de massa é nulo;
- c) Condição na fronteira: o fluxo de massa é nulo.

3.2.3 Procedimento numérico

3.2.3.1 Discretização das equações governantes

O modo para se determinar a solução de um problema, vai depender da sua complexidade. Desta forma, ao se buscar uma solução de problemas que envolvem equações diferenciais parciais (que podem possuir um alto grau de complexidade), a solução numérica é a mais recomendada, tendo em vista que, por meio deste método o problema passa a ser representado por um sistema de equações fundamentadas em uma teoria matemática e que posteriormente podem ser utilizadas para descrição por meio de simulações numéricas computacionais.

A escolha do método numérico (que faz parte das soluções numéricas), vai depender da complexidade do problema e da avaliação dos seus componentes físicos. Desta forma, ao ser analisado problemas que envolvem balanço de energia e massa, e que são descritas na forma de equações diferenciais parciais, recomenda-se utilização do método dos volumes finitos (MVF), pois como relatado por Eymard (2000), este método é geralmente utilizado para discretização de leis de conservação.

A forma espacial do objeto analisado é outro fator que deve ser levado em consideração quando se descreve as equações e variáveis dos fenômenos físicos envolvidos. Trabalhos, como o de Mederos *et al.* (2001), Resende *et al.* (2002), Carmo (2004), Moreira (2010), Farias (2011), Franco (2016), mostraram a importância da geometria, na análise da transferência de calor ou massa, durante o processo estudado. Embora exista um número significativo de trabalhos e contextos que tratam da transferência de calor e massa, a grande maioria fundamenta seus estudos em corpos esféricos, cúbicos e paralelepípedos. Este trabalho se dispôs a analisar a transferência de calor em corpos com a geometria elipsoidal, sendo esta ainda pouco explorada.

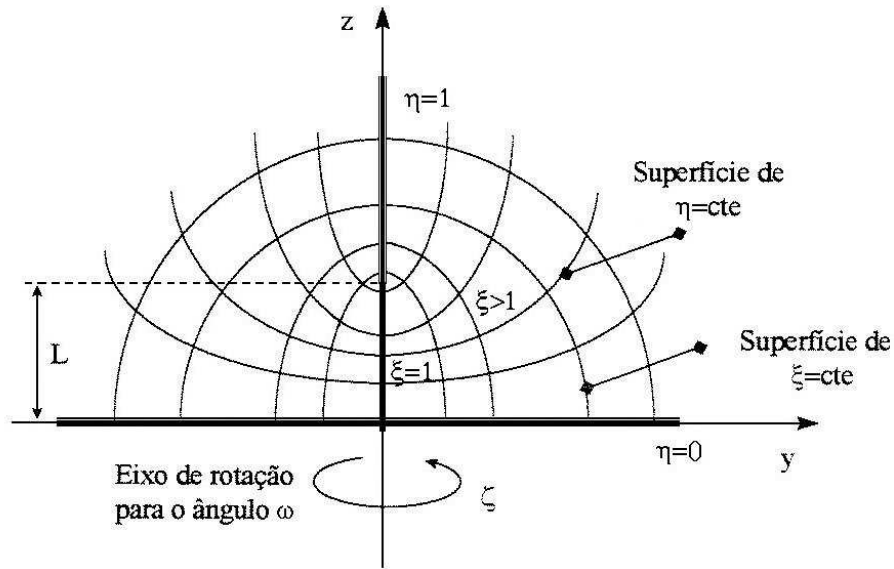
No entanto, para que seja possível iniciar a formulação numérica, para um problema qualquer, é importante identificar o domínio de interesse, sobre o qual a subdivisão em um número finito de subdomínios será fundamental. Esta pesquisa tem

como proposta, analisar a transferência de calor e difusão de massa no sólido ilustrado na Figura 3.16. Ao utilizar-se a descrição feita nas expressões 3.8e 3.12, para a mudança do sistema de coordenadas cartesianas para o sistema de coordenadas esferoidal prolato, usando como base a construção espacial feita por Moon *et al.* (1971), e aplicado isto sobre a Figura 3.16, é fácil se observar a representação para o novo sistema de coordenadas, a qual é apresentada na Figura 3.17.

Na Figura 3.17 são mostradas as linhas com ξ e η constantes, sendo perceptível que para $\xi > 1$ temos elipsoides e para $\eta < 1$ temos hiperboloides, ambos de revolução e alongados em torno do eixo dos z . Já a superfície em que $\xi = 1$, é a semirreta de origem em $z = 0$ e extremo em $z = L$, enquanto que a superfície $\eta = 1$ é referente ao intervalo da reta em que $L < z \leq L_2$. Embora as superfícies de ζ constantes não apareçam, elas são planos que passam pelo eixo dos z , são perpendiculares ao plano xy e formam o ângulo ω com o eixo dos x .

Com a descrição do sistema de coordenadas esferoidal prolato, é possível agora determinar o domínio de interesse, o qual o desenvolvimento da simulação dos fenômenos de condução de calor e difusão de massa. O domínio utilizado é computacional, tendo em vista a existência de simetria no corpo (Figura 3.18 (a)). Já os volumes de controle (subdomínios), pertencentes ao domínio computacional, foram delimitados pelas linhas de ξ e η constantes. Dentro de cada volume de controle, existe um, e apenas um dos pontos nodais que são distribuídos ao longo do domínio. O ponto nodal existente no volume de controle estudado, foi denotado por P e estava localizado no centro deste. Para cada ponto P , sua vizinhança foi composta de até outros quatro pontos nodais, denotados por N (Norte), S (Sul), E (Leste) e W (Oeste). As faces do volume de controle, denotados por n, s, e e w , que se encontram em torno do ponto P . Tanto as faces como as dimensões do volume de controle e distâncias de P a seus pontos nodais adjacentes, são apresentados na Figura 3.18 (b).

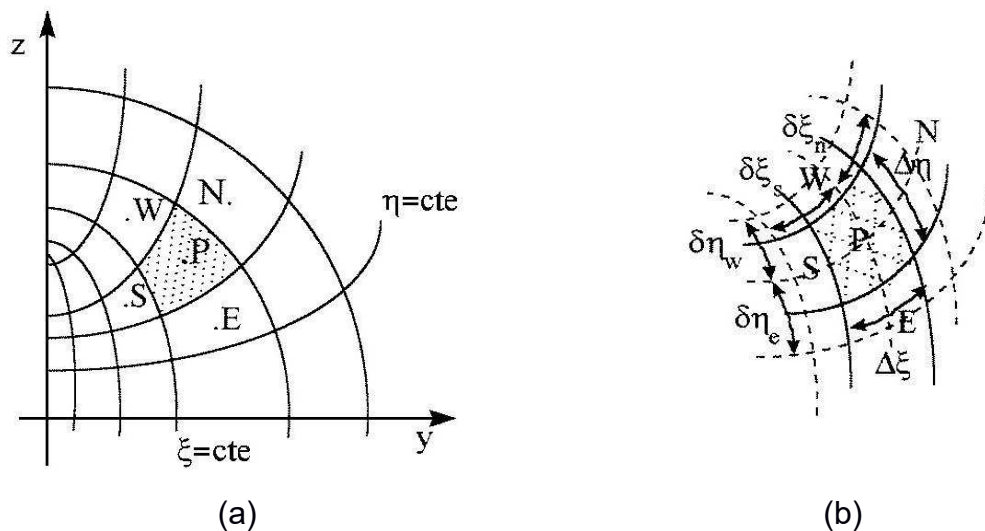
Figura 3.17 – Sistema de coordenadas esferoidal prolato



Fonte: Lima (1999).

Com a definição da malha numérica, a qual é a representação geométrica do domínio, sendo descrita pela interseção das linhas ξ e η em torno dos pontos P , juntamente com a ideia de ortogonalidade do sistema esferoidal prolato (mencionada anteriormente), tem-se uma facilitação no cálculo do fluxo de T e M através das faces do volume de controle, observando o fato de que as linhas que unem dois pontos nodais adjacentes, são perpendiculares à face em comum entre eles (linha PE na Figura 3.18 (a)).

Figura 3.18 – Malha numérica em um sistema esferoidal prolato.



Fonte: Lima (1999).

Por se tratar de um problema elíptico, tendo em vista a existência de efeitos difusivos (MALISKA, 1995), foi necessário a implementação de condições de contorno nos sentidos das coordenadas que estão sendo levadas em consideração.

Para a análise dos passos temporais, durante a busca por uma solução numérica de um problema físico, os métodos numéricos contaram com as formulações do tipo explícita, implícita e totalmente implícita. Nesta pesquisa utilizou-se a formulação totalmente implícita, pois como descrito por Maliska (1995), este tipo de formulação é incondicionalmente estável em um intervalo de tempo limitado, ao mesmo tempo que permite a determinação dos valores das variáveis estudadas, nos pontos nodais, por meio de acoplagem.

Sendo assim, descreve-se de forma numérica, as equações que compõem o processo de liofilização.

a) Fase de congelamento

Para a análise da fase de congelamento, o estudo foi feito com o intuito de avaliar apenas a condutividade térmica no produto, pois nesta etapa não há interferência de relações que envolvam o balanço de massa.

- **Transferência de calor**

Para a dedução da equação de condutividade térmica, por meio do método numérico dos volumes finitos, utilizou-se a Equação 3.31, na qual foi aplicada a Equação 3.46 e que após alguns ajustes foi descrita da forma:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\left[\rho \frac{1}{J} \left(C_p + L_s \frac{\Delta X_{gelo}}{\Delta T} \right) \right] T \right) = \frac{\partial}{\partial \xi} \left(R_1 \frac{\partial T}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left(R_2 \frac{\partial T}{\partial \eta} \right) + \frac{\partial}{\partial \zeta} \left(R_3 \frac{\partial T}{\partial \zeta} \right) \quad (3.57)$$

em que: $R_i = \alpha_{ii} J \lambda$, com $i = 1, 2, 3$.

Desta forma, considerando-se a simetria em torno do eixo dos z, uma formulação completamente implícita, com um domínio computacional referente aos

volumes de controle, descrito na Figura 3.18, a Equação 3.54, por meio do método dos volumes finitos, foi reescrita da forma:

$$\frac{\Delta V}{J_P} \left\{ \frac{\left[\rho \left(C_p + L_S \frac{\Delta X_{gelo}}{\Delta T} \right) \right] \Big|_P T_P - \left[\rho \left(C_p + L_S \frac{\Delta X_{gelo}}{\Delta T} \right) \right] \Big|_P^0 T_P^0}{\Delta t} \right\} = \quad (3.58)$$

$$= \left[\left(R_1 \frac{\partial T}{\partial \xi} \right) \Big|_n - \left(R_1 \frac{\partial T}{\partial \xi} \right) \Big|_s \right] \Delta \eta \Delta \zeta + \left[\left(R_2 \frac{\partial T}{\partial \eta} \right) \Big|_e - \left(R_2 \frac{\partial T}{\partial \eta} \right) \Big|_w \right] \Delta \xi \Delta \zeta$$

em que: $\Delta V = \Delta \xi \Delta \eta \Delta \zeta$. Esta equação é a discretização da equação de temperatura para o domínio computacional.

Percebe-se que, para o problema físico de condução de calor durante o congelamento, existe a ação de efeitos difusivos (na parte interna do volume de controle) e de efeitos convectivos (na região de fronteira). Desta forma, a utilização de uma função linear como função de interpolação espacial entre os pontos nodais, torna-se a mais aconselhada, tendo em vista a sua simplicidade. Logo, as equações diferenciais relativas ao fluxo difusivo, referentes a Figura 3.18, podem ser descritas da forma:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial \xi} \Big|_n &= \frac{T_N - T_P}{\delta \xi_n}; & \frac{\partial T}{\partial \xi} \Big|_s &= \frac{T_P - T_S}{\delta \xi_s} \\ \frac{\partial T}{\partial \eta} \Big|_e &= \frac{T_E - T_P}{\delta \eta_e}; & \frac{\partial T}{\partial \eta} \Big|_w &= \frac{T_P - T_W}{\delta \eta_w} \end{aligned} \quad (3.59)$$

Ao aplicar, na Equação 3.55, as ideias de derivadas do fluxo difusivo, nas interfaces do volume de controle, juntamente com a descrição dos coeficientes J_P , ΔV e R_i , com $i = 1,2$, o fato da análise está sendo conduzida num plano em que ζ é constante (formulação bidimensional), e ao mesmo tempo se ordenando de forma adequada os termos escritos, obtém-se uma equação linear discretizada, aplicada no ponto P , da forma:

$$A_P T_P = A_N T_N + A_S T_S + A_E T_E + A_W T_W + A_P^0 T_P^0 \quad (3.60)$$

com:

$$\begin{aligned}
 A_N &= \frac{\lambda_n L (\xi_n^2 - 1) \Delta \eta}{\delta \xi_n}; & A_S &= \frac{\lambda_s L (\xi_s^2 - 1) \Delta \eta}{\delta \xi_s}; \\
 A_E &= \frac{\lambda_e L (1 - \eta_e^2) \Delta \xi}{\delta \eta_e}; & A_W &= \frac{\lambda_w L (1 - \eta_w^2) \Delta \xi}{\delta \eta_w}; \\
 A_P &= A_N + A_S + A_E + A_W + \frac{\left[\rho_P \left(C_{p_P} + L_S \frac{\Delta X_{gelo}}{\Delta T} \right) \right] L^3 (\xi_P^2 - \eta_P^2) \Delta \xi \Delta \eta}{\Delta t}; \\
 A_P^0 &= \frac{\left[\rho_P^0 \left(C_{p_P}^0 + L_S \frac{\Delta X_{gelo}}{\Delta T} \right) \right] L^3 (\xi_P^2 - \eta_P^2) \Delta \xi \Delta \eta}{\Delta t}
 \end{aligned}$$

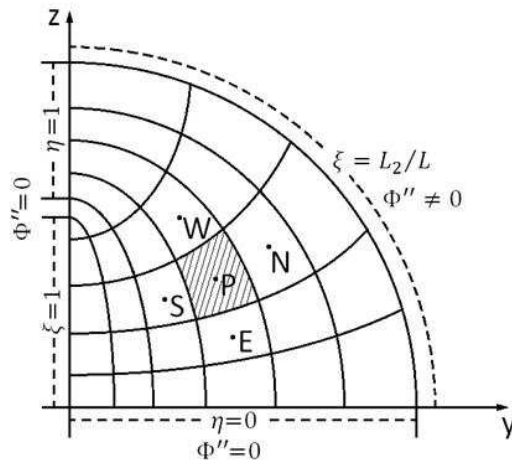
Os valores dos coeficientes descritos por A_N , A_S , A_E e A_W , descrevem a influência dos pontos nodais, devido ao transporte difusivo de T da vizinhança na direção de P , enquanto o termo A_P^0 demonstra a influência da variável T no passo de tempo anterior, sobre o valor atual desta.

Apesar de já se ter conseguido encontrar uma equação linear discretizada, empregada nos pontos nodais P (Equação 3.54), ela não pode ser aplicada a todos os volumes de controle pertencentes ao domínio. Tal afirmação se deve ao fato da existência das condições de contorno, as quais exercem influência sobre os volumes de controle não internos no domínio computacional, ou seja, ao ser avaliada as equações dominantes que são associadas aos volumes de controle, deve-se levar em consideração a localização destes no domínio, sendo então necessário a análise nas regiões de simetria e de fronteira, as quais sofrem influência das condições de contorno.

As condições de contorno são formadas tanto pelos planos de simetria ($\eta = 0$, $\xi = 1$ e $\eta = 1$), como pela região de fronteira ($\xi = L_2/L$). Desta forma, o domínio possui, dependendo da forma como este for subdividido, até 8 (oito) tipos distintos de volumes de controle. É necessário ressaltar que, o fluxo de calor, denotado por Φ'' , nas regiões de simetria e de fronteira foram definidas na Secção 3.2.1. A Figura 3.19 destaca a relação do fluxo com as regiões de contorno.

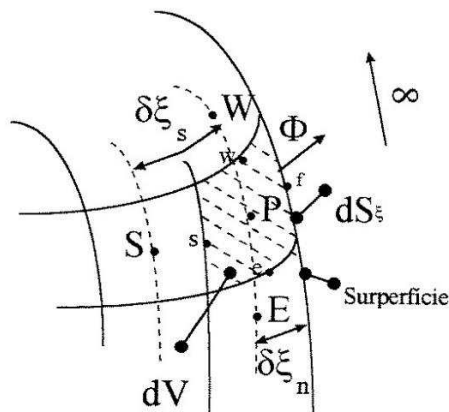
Para o caso do estudo dos volumes de controles adjacentes a superfície do sólido, foi utilizado a integração das equações de conservação, aplicando-se a condição de contorno para a fronteira (descrito na Secção 3.2.1). Para tanto, denota-se por f a face do subdomínio que se encontra adjacente a fronteira do corpo. A representação deste volume analisado, é mostrado na Figura 3.20.

Figura 3.19 – Relação do fluxo de acordo com as regiões de contorno do domínio



Com base na Figura 3.20, é possível observar o fato de que não existe a influência dos termos A_n nestes pontos nodais, sendo então este substituído pelo fluxo de calor na superfície da amostra.

Figura 3.20 – Representação do volume de controle que intercepta a região de fronteira



Fonte: Lima, 1999.

Logo, com base na Equação 3.55 e utilizando a condição de fronteira descrita, a discretização (por meio do MVF) da equação de difusão integrada para os volumes de controle da fronteira (ponto P da Figura 3.20), é dada pela seguinte equação:

$$\frac{\Delta V}{J_P} \left\{ \frac{\left[\rho \left(C_p + L_S \frac{\Delta X_{gelelo}}{\Delta T} \right) \right] \Big|_P T_P - \left[\rho \left(C_p + L_S \frac{\Delta X_{gelelo}}{\Delta T} \right) \right] \Big|_P^0 T_P^0}{\Delta t} \right\} = \quad (3.61)$$

$$= \left[\Phi_f'' \cdot dS_\xi - \left(R_1 \frac{\partial T}{\partial \xi} \right) \Big|_s \Delta \eta \Delta \zeta \right] + \left[\left(R_2 \frac{\partial T}{\partial \eta} \right) \Big|_e - \left(R_2 \frac{\partial T}{\partial \eta} \right) \Big|_w \right] \Delta \xi \Delta \zeta$$

em que: Φ_f'' é fluxo de calor na fronteira e dS_ξ é a área de superfície do volume de controle na fronteira.

Para que seja possível continuar a analisar as variações da temperatura do corpo em sua região de fronteira, é necessário especificar os fluxos difusivos com relação a $n = f$. Daí, usando como base a análise feita por Maliska (1995), podem existir três tipos de condições de contorno: T prescrito, fluxo de T prescrito e convecção.

Então:

- T prescrito – Para este caso, o valor do fluxo Φ_f'' será da forma:

$$\Phi_f'' = -\lambda_f \left(\frac{T_f - T_P}{\delta \xi_f} \right) \frac{1}{dS_\xi} \quad (3.62)$$

em que T_n é a temperatura específica na fronteira.

- Fluxo de T prescrito – Para este caso, o valor de Φ_f'' deve ser substituído pelo valor prescrito do fluxo, sendo esta a condição de contorno natural.

$$\Phi_f'' dS_\xi = \text{valor conhecido} = R_1 \left. \frac{\partial T}{\partial \xi} \right|_f \quad (3.63)$$

- Convecção – Nesta situação, o calor chega por meio de convecção sendo igualado ao calor por condução para dentro do volume de controle de fronteira.

$$\Phi_f'' = h_n(T_f - T_{amb}) = \text{fluxo convectivo, em função de } T_f \quad (3.64)$$

Em referência ao fluxo de calor com relação as regiões de simetria, o mesmo é descrito nas condições de contorno como sendo nulo (Figura 3.19), ou seja, $\Phi'' = 0$ para as regiões de simetria. Desta forma, ao analisar as relações de temperatura nos volumes de controle adjacentes as regiões de simetria, temos que:

a) Fluxo de calor com relação a face W do volume de controle adjacente a região de simetria $\eta = 0$;

$$\Phi'' = 0 \Rightarrow R_2 \left. \frac{\partial T}{\partial \eta} \right|_w = 0 \quad (3.65)$$

b) Fluxo de calor com relação a face E do volume de controle adjacente a região de simetria $\eta = 1$;

$$\Phi'' = 0 \Rightarrow R_2 \left. \frac{\partial T}{\partial \eta} \right|_e = 0 \quad (3.66)$$

c) Fluxo de calor com relação a face S do volume de controle adjacente a região de simetria $\xi = 1$;

$$\Phi'' = 0 \Rightarrow R_1 \left. \frac{\partial T}{\partial \xi} \right|_s = 0 \quad (3.67)$$

Para a determinação dos valores de λ variável em problemas de difusão, foi utilizado uma generalização da formulação expressa por Patankar (1980), na qual admite que para obtenção destes valores nas faces de controle, uma variação de λ

deve ocorrer entre os pontos de P e seu vizinho em qualquer direção (N , S , E e W). Logo, a expressão é:

$$\lambda_c = \left(\frac{1 - d_c}{\lambda_A} - \frac{d_c}{\lambda_B} \right)^{-1} \quad (3.68)$$

em que: $c = n, s, e$ e w , $A = P, S$ ou W , $B = P, N$ ou E , com $A \neq B$ e $A = P$ ou $B = P$, enquanto c está ligado ao ponto adjacente a P , identificado em A ou B . O valor de λ_A e λ_B respeitam a relação de linearidade entre os pontos nodais dos volumes de controle. O valor do fator de interpolação, d_c , é dado pela razão de distância mostrado na

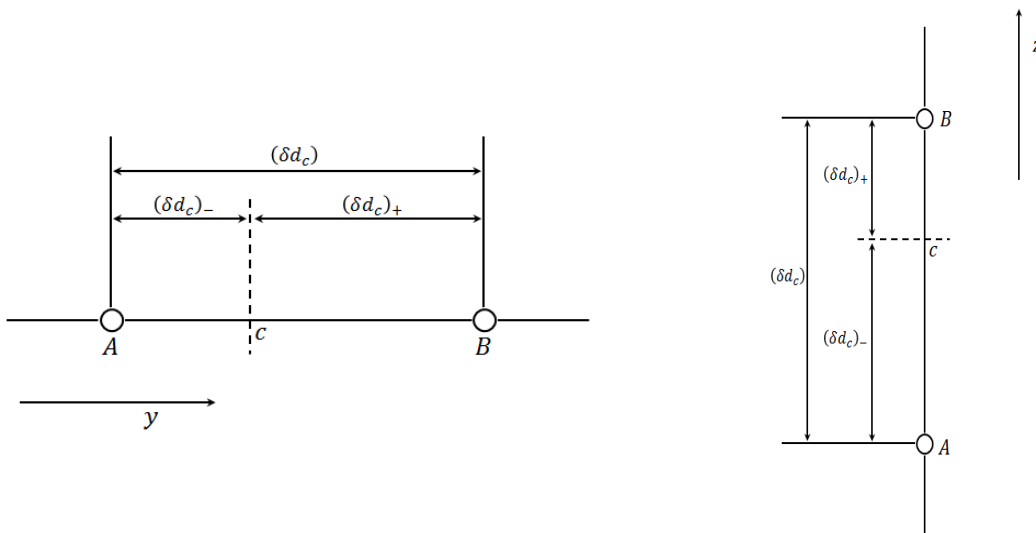
Figura 3.21.

$$d_c = \frac{(\delta d_c)_+}{(\delta d_c)} \quad (3.69)$$

Uma observação interessante é que, caso a interface c esteja localizada no ponto médio do segmento AB , então $d_c = 0,5$. Logo, para esta situação, λ_c é calculado da forma:

$$\lambda_c = \frac{2\lambda_A\lambda_B}{\lambda_A + \lambda_B} \quad (3.70)$$

Figura 3.21 – Relação de distância entre os pontos nodais, com a interface c



(a)

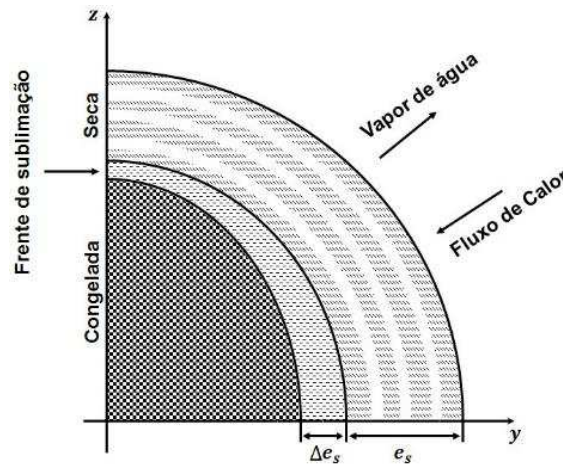
(b)

b) Fase de secagem

Durante a fase de secagem ocorre simultaneamente o processo de transferência de massa e de calor. A análise de ambas é de forma separada.

São consideradas aqui as mesmas condições feitas sobre os volumes de controle, para a dedução da transferência de calor no congelamento. Dentro dos volumes de controle, observa-se ainda a relação entre a camada de gelo e a camada seca, tendo em vista a existência da frente de sublimação durante a fase de secagem, no processo de liofilização. Na Figura 3.22 foi feita a representação destas condições sobre o domínio computacional e o volume de controle.

Figura 3.22 – Relação da frente de sublimação durante o processo de secagem.



Sobre a região a ser analisada durante a fase de secagem, denota-se por Δe_s a espessura da frente de sublimação e representa-se por e_s como sendo a espessura da camada seca.

- **Transferência de massa;**

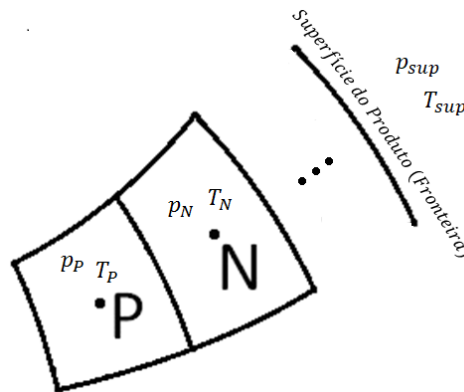
Para a dedução da equação de fluxo de massa, por meio do método numérico dos volumes finitos, é utilizado como base a Equação 3.52.

Embora a equação base, avalie o fluxo de massa por meio das pressões no corpo, existe uma relação entre o calor transferido pela camada seca e a pressão entre a superfície seca e a superfície de gelo. Esta associação é estabelecida por meio de relações que envolvem a transferência de calor ou massa, e são capazes de determinar o tempo de secagem, em um regime de estado estacionário. Tal relação, descrita por vários autores, tais como Barbosa-Cánovas *et al.* (1996), Fellows (2009) e Berk (2013), é expressa da forma:

$$p_{fs} - p_i = \frac{\lambda_{cs}}{K \cdot L_{subli}} (T_i - T_{fs}) \quad (3.71)$$

em que: p_{fs} é a pressão parcial na frente de sublimação em *atm*, p_i é a pressão parcial na superfície em *atm*, T_{fs} é a temperatura na frente de sublimação em °C, T_i é a temperatura na superfície em °C, λ_{cs} é a condutividade térmica na camada seca, K é a permeabilidade na camada seca e L_{subli} é o calor latente de sublimação.

Figura 3.23 – Relação de temperatura e pressão nos volumes de controle



Com base na equação 3.71 e considerando a análise nos volumes internos, cuja representação é feita na Figura 3.23, é possível obter as seguintes relações:

$$p_P - p_N = \frac{\lambda_{cs}}{K \cdot L_{subli}} (T_N - T_P) \quad (3.72)$$

Utilizando a equação 3.72, é possível se obter a seguinte expressão:

$$\left. \frac{\partial p}{\partial \xi} \right|_n = - \frac{\lambda_{cs}}{K \cdot L_{subli}} \left. \frac{\partial T}{\partial \xi} \right|_n \quad (3.73)$$

Ao aplicar a equação 3.73 em 3.52, com o método dos volumes finitos, e fazendo-se a mudança de variáveis obtém-se a seguinte expressão, para a análise do fluxo de massa no volume de controle interno:

$$\begin{aligned} \int_V \int_t \dot{m}_\xi \frac{1}{J_P} dV dt &= L^3 (\xi_p^2 - \eta_p^2) (\Delta \eta \Delta \zeta \Delta t) \frac{K M_m}{RT_P^0} \frac{1}{L} \frac{\xi_p^2 - 1}{\xi_p^2 - \eta_p^2} \eta_P (p_N - p_P) = \\ &= L^2 (\xi_p^2 - 1) \eta_P (\Delta \eta \Delta \zeta \Delta t) \frac{K M_m}{RT_{surf}} \left(- \frac{\lambda_{cs}}{K \cdot L_{subli}} \right) (T_N - T_P). \end{aligned} \quad (3.74)$$

A análise do fluxo de massa nos volumes de controle adjacentes as regiões de simetria e de fronteira, dá-se de maneira similar a tratada nos volumes de controles interno.

- **Transferência de calor;**

A condução de calor na fase de secagem segue basicamente os passos metodológicos feitos na descrição da equação de condução de calor, para os volumes de controle, do domínio computacional.

Para a dedução da equação de condutividade térmica, durante a fase de secagem, utiliza-se a Equação 3.31, na qual é aplicada a Equação 3.49 e que após alguns ajustes é descrita da forma:

$$\rho_g C_p \frac{\partial T}{\partial t} + L_{subli} \rho_s \frac{\Delta X_{gelo}}{\Delta e_s} \frac{de_s}{dt} = \frac{\partial}{\partial \xi} \left(R_1 \frac{\partial T}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left(R_2 \frac{\partial T}{\partial \eta} \right) + \frac{\partial}{\partial \zeta} \left(R_3 \frac{\partial T}{\partial \zeta} \right) \quad (3.75)$$

em que: $R_i = \alpha_{ii} J \lambda$, com $i = 1, 2, 3$.

Para um estado estacionário, a taxa de sublimação deve estar de acordo tanto com a taxa de transferência de calor e de massa para a frente de sublimação. Sendo

assim, pode-se descrever o termo fonte (S), com base na transferência de calor, da forma:

$$S = -L_{subli} \cdot \dot{m} \quad (3.76)$$

Logo, ao ser analisado o termo fonte nos volumes de controle, sobre o método dos volumes finitos, e com base na equação (3.74), pode-se reescrever o valor do termo fonte da forma:

$$\begin{aligned} \bar{S} &= \int_V \int_t (-L_{sub}) \cdot \dot{m}_\xi \frac{1}{J_p} dV dt = \frac{1}{J_p} \frac{1}{L} \frac{\xi_p^2 - 1}{\xi_p^2 - \eta_p^2} \eta_p (\Delta\eta\Delta\zeta\Delta t) \frac{\lambda_{cs} M_m}{RT_{surf}} (T_N - T_P) = \\ &= L^2 (\xi_p^2 - 1) \eta_p (\Delta\eta\Delta\zeta\Delta t) \delta\xi_n \frac{\lambda_{cs} M_m}{RT_{surf}} \frac{\partial T}{\partial \xi} \Big|_n \end{aligned} \quad (3.77)$$

Desta forma, ao se fazer a mesma consideração de simetria em torno do eixo dos z , uma formulação completamente implícita, com um domínio computacional referente aos volumes de controle, descrito na Figura 3.18, a Equação 3.54, por meio do método dos volumes finitos, é reescrita da forma:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta V}{J_p} \left\{ \frac{[\rho C_p] \Big|_p T_P - [\rho C_p] \Big|_p^0 T_P^0}{\Delta t} \right\} &= \left[\left(R_1 \frac{\partial T}{\partial \xi} \right) \Big|_n - \left(R_1 \frac{\partial T}{\partial \xi} \right) \Big|_s \right] \Delta\eta\Delta\zeta + \\ &+ \left[\left(R_2 \frac{\partial T}{\partial \eta} \right) \Big|_e - \left(R_2 \frac{\partial T}{\partial \eta} \right) \Big|_w \right] \Delta\xi\Delta\zeta + \frac{1}{J_p} \left(\frac{1}{L} \frac{\lambda_{cs} M_m}{RT_{surf}} \frac{\xi_p^2 - 1}{\xi_p^2 - \eta_p^2} \eta_p \delta\xi_n \frac{\partial T}{\partial \xi} \Big|_n \right) \Delta\eta\Delta\zeta \end{aligned} \quad (3.78)$$

em que $\Delta V = \Delta\xi\Delta\eta\Delta\zeta$. Esta equação é a discretização da equação de temperatura para o domínio computacional.

Ao se utilizar as mesmas argumentações referentes á condução de calor, feitas durante a fase de congelamento, sobre a utilização de uma função linear como função de interpolação espacial entre os pontos nodais, descrita na equação 3.59, e aplicando estas na equação 3.79, juntamente com a descrição dos coeficientes J_p , ΔV e R_i , com $i = 1,2$, também já feitas anteriormente, ao mesmo tempo em que se ordena

de forma adequada os termos escritos, obtém-se uma equação linear discretizada, aplicada no ponto P , da forma:

$$A_P T_P = A_N T_N + A_S T_S + A_E T_E + A_W T_W + A_P^0 T_P^0 \quad (3.79)$$

com:

$$A_N = \frac{\lambda_n L (\xi_n^2 - 1) \Delta \eta}{\delta \xi_n} + L^2 (\xi_p^2 - 1) \eta_p \Delta \eta \frac{\lambda_{cs} M_m}{RT_{surf}};$$

$$A_S = \frac{\lambda_s L (\xi_s^2 - 1) \Delta \eta}{\delta \xi_s}; \quad A_E = \frac{\lambda_e L (1 - \eta_e^2) \Delta \xi}{\delta \eta_e}; \quad A_W = \frac{\lambda_w L (1 - \eta_w^2) \Delta \xi}{\delta \eta_w};$$

$$A_P = A_N + A_S + A_E + A_W + \left[\frac{(\rho_P C_{pP}) L^3 (\xi_P^2 - \eta_P^2) \Delta \xi \Delta \eta}{\Delta t} \right];$$

$$A_P^0 = \frac{(\rho_P^0 C_{pP}^0) L^3 (\xi_P^2 - \eta_P^2) \Delta \xi \Delta \eta}{\Delta t}$$

Os valores dos coeficientes descritos por A_N , A_S , A_E e A_W , descrevem a influência dos pontos nodais, devido ao transporte difusivo de T da vizinhança na direção de P , enquanto o termo A_P^0 demonstra a influência da variável T no passo de tempo anterior, sobre o valor atual desta.

Com base na Equação 3.78 e utilizando a condição de fronteira descrita na fase de congelamento, a discretização (por meio do MVF) da equação de difusão integrada para os volumes de controle da fronteira (ponto P da Figura 3.20), é dada pela seguinte equação:

$$\frac{\Delta V}{J_P} \left\{ \frac{[\rho C_p] \Big|_P T_P - [\rho C_p] \Big|_P^0 T_P^0}{\Delta t} \right\} = \left[\Phi_f'' \cdot dS_\xi - \left(R_1 \frac{\partial T}{\partial \xi} \right) \Big|_s \right] \Delta \eta \Delta \zeta + \quad (3.80)$$

$$+ \left[\left(R_2 \frac{\partial T}{\partial \eta} \right) \Big|_e - \left(R_2 \frac{\partial T}{\partial \eta} \right) \Big|_w \right] \Delta \xi \Delta \zeta + \frac{1}{J_P} \frac{1}{L} \Delta \eta \Delta \zeta \frac{\lambda_{cs} M_m}{RT_{surf}} \frac{\xi_p^2 - 1}{\xi_p^2 - \eta_p^2} \eta_p \partial \xi_n \frac{\partial T}{\partial \xi} \Big|_n$$

em que: Φ_f'' é fluxo de calor na fronteira e dS_ξ é a área de superfície do volume de controle na fronteira.

Os estudos sobre as variações da temperatura do corpo em sua região de fronteira, para o caso de secagem, são similares as análises feitas sobre a equação 3.61. Neste sentido é tomado a relação da forma:

$$\Phi_f'' = -h_{nv}(T_{amb} - T_f) = \text{fluxo convectivo, em função de } T_f \quad (3.81)$$

em que: h_{nv} é o coeficiente de transferência de calor no vácuo.

Com relação ao fluxo de calor como para as regiões de simetria e fronteira, eles terão a mesma descrição e valor obtido nas equações 3.65 a 3.67.

3.3 Modelos difusionais

As equações diferenciais parciais, que foram utilizadas para descrever os problemas físicos, juntamente com as mudanças fornecidas por sistemas de coordenadas e a discretização da equação de difusão de calor, foram fundamentais para a obtenção de um sistema de equações lineares. A solução destes sistemas de equações é responsável por gerar os valores das propriedades em estudo, nos pontos discretos pertencentes ao domínio computacional escolhido. Desta forma o estudo está sendo dividido em duas etapas para o problema de difusão, cada um apresentando suas condições de contorno e/ou propriedades de transportes características ao estágio do processo. Primeiramente, é descrito o problema de congelamento de sólidos com condição convectiva na superfície. Na segunda parte, tem-se a descrição do problema de secagem durante o processo de liofilização, também com condição convectiva na superfície.

3.3.1 – Modelo difusional de calor com condição convectiva na superfície e propriedades constantes, na fase de congelamento.

Formulação analítica

De modo a descrever a formulação matemática do problema, as seguintes considerações para simplificação, foram feitas:

- o produto é assumido ser homogêneo e isotrópico;
- o processo de difusão na partícula individual ocorre sob taxa decrescente;
- as propriedades termofísicas são constantes, durante o processo, isto é, são independentes da posição e do teor de umidade no interior do produto;
- a distribuição de temperatura inicialmente é uniforme e simétrica em torno do eixo dos z , durante o processo;
- a transferência de calor dentro da partícula é por condução e na superfície do material é por convecção.

Com base nas considerações feitas e usando a Equação 3.31, temos que a equação de condutividade térmica no produto, na fase de congelamento, é descrita da forma:

$$\begin{aligned} \left[\rho \left(C_p + L_s \frac{\Delta X_{gelo}}{\Delta T} \right) \right] \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{L^2(\xi^2 - \eta^2)} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left((\xi^2 - 1) \alpha \frac{\partial T}{\partial \xi} \right) \right] + \\ + \frac{1}{L^2(\xi^2 - \eta^2)} \left[\frac{\partial}{\partial \eta} \left((1 - \eta^2) \alpha \frac{\partial T}{\partial \eta} \right) \right] \end{aligned} \quad (3.82)$$

em que: $\alpha = \lambda/\rho C_p$, com ρ e C_p constantes.

As condições iniciais e de contorno, para este tipo de problema, são:

- Superfície livre: O fluxo difusivo é igual ao fluxo convectivo de calor.

$$-\frac{\lambda}{L} \sqrt{\frac{\xi^2 - 1}{\xi^2 - \eta^2}} \frac{\partial T}{\partial \xi} \Bigg|_{\xi = \frac{L_2}{L}} = h_n \left[T \left(\xi = \frac{L_2}{L}, \eta, t \right) - T_{amb} \right] \quad (3.83)$$

- Planos de simetria: os gradientes radiais e angulares da condução de calor são iguais a zero no plano de simetria.

$$\frac{\partial T(\xi, 0, t)}{\partial \eta} = 0; \quad \frac{\partial T(\xi, 1, t)}{\partial \eta} = 0; \quad \frac{\partial T(1, \eta, t)}{\partial \xi} = 0 \quad (3.84)$$

- Condição inicial no interior do sólido.

$$T(\xi, \eta, 0) = T_0 = cte \quad (3.85)$$

Formulação numérica

Utilizando a metodologia já descrita para a discretização, temos que, ao integrarmos a Equação 3.82 sobre o volume de controle e no tempo, obtemos a seguinte equação algébrica:

$$A_P T_P = A_N T_N + A_S T_S + A_E T_E + A_W T_W + A_P^0 T_P^0 \quad (3.86)$$

com:

$$\begin{aligned} A_N &= \frac{(\xi_n^2 - 1)\Delta\eta}{\delta\xi_n}; & A_S &= \frac{(\xi_s^2 - 1)\Delta\eta}{\delta\xi_s}; \\ A_E &= \frac{(1 - \eta_e^2)\Delta\xi}{\delta\eta_e}; & A_W &= \frac{(1 - \eta_w^2)\Delta\xi}{\delta\eta_w}; \\ A_P^0 &= \frac{\rho^0 \left(C_p^0 + L_S \frac{\Delta X_{gelo}}{\Delta T} \right) L^2 (\xi_P^2 - \eta_P^2) \Delta\xi \Delta\eta}{\Delta t}; \\ A_P &= A_N + A_S + A_E + A_W + \frac{\rho_P \left(C_{p_P} + L_S \frac{\Delta X_{gelo}}{\Delta T} \right) L^2 (\xi_P^2 - \eta_P^2) \Delta\xi \Delta\eta}{\Delta t} \end{aligned}$$

A Equação 3.86, só é válida para os pontos nodais pertencentes ao interior do domínio. Desta forma, é necessário se descrever a equação diferencial que seja capaz de determinar o valor nos pontos de fronteira. Para isto, utiliza-se a Equação 3.64, a qual representa o fluxo de calor por unidade de área que atravessa a superfície do sólido. Então, a forma discretizada da Equação 3.64 é:

$$\Phi_f'' = \frac{\lambda_f}{L} \sqrt{\frac{(\xi_f)^2 - 1}{(\xi_f)^2 - (\eta_P)^2}} \left(\frac{T_P - T_f}{\partial \xi_f} \right) = h_n [T_f - T_{amb}] \quad (3.87)$$

em que o termo subscrito f é associado aos valores da fronteira.

Por meio de deduções matemáticas, obtém-se a expressão com a qual é possível determinar o valor de T_f . Desta forma, ao se substituir T_f na expressão mais a direita da igualdade da Equação 3.87, é alcançado a seguinte representação para o fluxo convectivo na fronteira:

$$\Phi_f'' = \frac{T_P - T_{amb}}{\frac{1}{h_n} + \frac{L \cdot \partial \xi_f}{\lambda_f} \sqrt{\frac{(\xi_f)^2 - (\eta_P)^2}{(\xi_f)^2 - 1}}} \quad (3.88)$$

Ao se aplicar a Equação 3.88 na Equação 3.61, e utilizando a metodologia já descrita para a discretização, temos que, ao integrarmos a Equação 3.61 sobre o volume de controle e no tempo, é obtido a seguinte equação algébrica, para os pontos nodais próximos a região de fronteira:

$$A_P T_P = A_S T_S + A_E T_E + A_W T_W + B \quad (3.89)$$

com:

$$A_S = \frac{(\xi_s^2 - 1)\Delta\eta}{\delta\xi_s}; \quad A_E = \frac{(1 - \eta_e^2)\Delta\xi}{\delta\eta_e}; \quad A_W = \frac{(1 - \eta_w^2)\Delta\xi}{\delta\eta_w};$$

$$B = \frac{\rho^0 \left(C_p^0 + L_S \frac{\Delta X_{gelo}}{\Delta T} \right) L^2 (\xi_P^2 - \eta_P^2) \Delta\xi \Delta\eta}{\Delta t} T_P^0 + \frac{L^2 \sqrt{\xi_n^2 - 1} \sqrt{\xi_n^2 - \eta_P^2} \Delta\eta}{\frac{1}{h_n} + \frac{L \cdot \partial \xi_f}{\lambda_f} \sqrt{\frac{(\xi_f)^2 - (\eta_P)^2}{(\xi_f)^2 - 1}}} T_{amb};$$

$$A_P = A_S + A_E + A_W +$$

$$+ \frac{\rho_P \left(C_{pP} + L_S \frac{\Delta X_{\text{gelo}}}{\Delta T} \right) L^2 (\xi_P^2 - \eta_P^2) \Delta \xi \Delta \eta}{\Delta t} + \frac{L^2 \sqrt{\xi_n^2 - 1} \sqrt{\xi_n^2 - \eta_P^2} \Delta \eta}{\frac{1}{h_n} + \frac{L \cdot \partial \xi_f}{\lambda_f} \sqrt{\frac{(\xi_f)^2 - (\eta_P)^2}{(\xi_f)^2 - 1}}}$$

A determinação dos valores dos pontos na região de simetria e de fronteira não é realizado como no conjunto de equações a serem resolvidas. Para os pontos na região de simetria, o valor é estimado considerando-se que o fluxo de calor que sai do ponto adjacente ao ponto de simetria é igual ao fluxo de calor que chega neste ponto. Já para os pontos localizados na região de fronteira, fluxo difusivo de calor que sai do ponto adjacente ao ponto de fronteira é igual ao fluxo convectivo de calor que chega neste ponto. A descrição destes pode ser da seguinte forma:

- para os pontos em $\eta = 0$ ($0 < y < L_1$)

$$\left(-\frac{\lambda}{L} \sqrt{\frac{1 - \eta^2}{\xi^2 - \eta^2}} \frac{\partial T}{\partial \eta} \right) \Big|_e = \left(-\frac{\lambda}{L} \sqrt{\frac{1 - \eta^2}{\xi^2 - \eta^2}} \frac{\partial T}{\partial \eta} \right) \Big|_w \quad (3.90)$$

Por meio de discretização e rearranjo, obtém-se:

$$T_e = \left[1 + \frac{\left(\frac{\lambda_w}{\delta \eta_w} \sqrt{\frac{1 - \eta_w^2}{\xi_P^2 - \eta_w^2}} \right)}{\left(\frac{\lambda_e}{\delta \eta_e} \sqrt{\frac{1 - \eta_e^2}{\xi_P^2 - \eta_e^2}} \right)} \right] T_P - \left[\frac{\left(\frac{\lambda_w}{\delta \eta_w} \sqrt{\frac{1 - \eta_w^2}{\xi_P^2 - \eta_w^2}} \right)}{\left(\frac{\lambda_e}{\delta \eta_e} \sqrt{\frac{1 - \eta_e^2}{\xi_P^2 - \eta_e^2}} \right)} \right] T_W \quad (3.91)$$

- para os pontos em $\eta = 1$ ($L < z < L_2$)

$$\left(-\frac{\lambda}{L} \sqrt{\frac{1 - \eta^2}{\xi^2 - \eta^2}} \frac{\partial T}{\partial \eta} \right) \Big|_w = \left(-\frac{\lambda}{L} \sqrt{\frac{1 - \eta^2}{\xi^2 - \eta^2}} \frac{\partial T}{\partial \eta} \right) \Big|_e \quad (3.92)$$

Por meio de discretização e rearranjo, tem-se:

$$T_w = \left[1 + \frac{\left(\frac{\lambda_e}{\delta\eta_e} \sqrt{\frac{1 - \eta_e^2}{\xi_P^2 - \eta_e^2}} \right)}{\left(\frac{\lambda_w}{\delta\eta_w} \sqrt{\frac{1 - \eta_w^2}{\xi_P^2 - \eta_w^2}} \right)} \right] T_P - \left[\frac{\left(\frac{\lambda_e}{\delta\eta_e} \sqrt{\frac{1 - \eta_e^2}{\xi_P^2 - \eta_e^2}} \right)}{\left(\frac{\lambda_w}{\delta\eta_w} \sqrt{\frac{1 - \eta_w^2}{\xi_P^2 - \eta_w^2}} \right)} \right] T_E \quad (3.93)$$

- para os pontos em $\xi = 1$ ($0 < z < L$)

$$\left(-\frac{\lambda}{L} \sqrt{\frac{\xi^2 - 1}{\xi^2 - \eta^2}} \frac{\partial T}{\partial \eta} \right) \Big|_s = \left(-\frac{\lambda}{L} \sqrt{\frac{\xi^2 - 1}{\xi^2 - \eta^2}} \frac{\partial T}{\partial \eta} \right) \Big|_n \quad (3.94)$$

Por meio de discretização e rearranjo, obtém-se:

$$T_s = \left[1 + \frac{\left(\frac{\lambda_n}{\delta\xi_n} \sqrt{\frac{\xi_n^2 - 1}{\xi_n^2 - \eta_P^2}} \right)}{\left(\frac{\lambda_s}{\delta\xi_s} \sqrt{\frac{\xi_s^2 - 1}{\xi_s^2 - \eta_P^2}} \right)} \right] T_P - \left[\frac{\left(\frac{\lambda_n}{\delta\xi_n} \sqrt{\frac{\xi_n^2 - 1}{\xi_n^2 - \eta_P^2}} \right)}{\left(\frac{\lambda_s}{\delta\xi_s} \sqrt{\frac{\xi_s^2 - 1}{\xi_s^2 - \eta_P^2}} \right)} \right] T_N \quad (3.95)$$

- para os pontos em $\xi = L_2/L$ ($0 < y < L_1$)

$$-\frac{\lambda}{L} \sqrt{\frac{\xi^2 - 1}{\xi^2 - \eta^2}} \frac{\partial T}{\partial \xi} \Big|_{n=f} = h_n [T_f - T_{amb}] \quad (3.96)$$

Por meio de discretização e rearranjo, obtém-se:

$$T_f = \frac{\frac{1}{h_n} \cdot T_P + \frac{L \cdot \partial\xi_f}{\lambda_f} \sqrt{\frac{(\xi_f)^2 - (\eta_P)^2}{(\xi_f)^2 - 1}} \cdot T_{amb}}{\frac{1}{h_n} + \frac{L \cdot \partial\xi_f}{\lambda_f} \sqrt{\frac{(\xi_f)^2 - (\eta_P)^2}{(\xi_f)^2 - 1}}} \quad (3.97)$$

O valor determinado pela equação 3.95, serve apenas para determinar a temperatura na superfície, uma vez conhecido a temperatura nos pontos de fronteira (ponto P existente na Figura 3.20).

Para a descrição da malha numérica, no domínio computacional, foi utilizada uma malha ortogonal, regular e em coordenadas esferoidais prolatas. Nesta malha, a coordenada do i -ésimo ponto nodal, com relação a ξ , é dada por:

$$\xi_i = \begin{cases} 1, & \text{se } i = 1; \\ 1 + (2i - 3) \frac{\Delta\xi}{2}, & \text{se } i = 2, 3, 4, \dots, npksi - 1; \\ \frac{L_2}{L}, & \text{se } i = npksi. \end{cases} \quad (3.98)$$

com:

$$\Delta\xi = \frac{\left(\frac{L_2}{L} - 1\right)}{(npksi - 2)}; npksi \in \mathbb{N} \text{ e } npksi > 2 \quad (3.99)$$

em que: $\Delta\xi$ é a distância entre duas coordenadas ξ consecutivas no intervalo $(1, L_2/L)$ e $npksi$ é o número de pontos de ξ na malha.

De maneira análoga, a coordenada do j -ésimo ponto nodal, com relação a η , é dada por:

$$\eta_j = \begin{cases} 0, & \text{se } j = 1; \\ (2j - 3) \frac{\Delta\eta}{2}, & \text{se } j = 2, 3, 4, \dots, npeta - 1; \\ 1, & \text{se } j = npeta. \end{cases} \quad (3.100)$$

com:

$$\Delta\eta = \frac{1}{(npeta - 2)}; npeta \in \mathbb{N} \text{ e } npeta > 2 \quad (3.101)$$

em que: $\Delta\eta$ é a distância entre duas coordenadas η consecutivas no intervalo $(0, 1)$ e $npeta$ é o número de pontos de η na malha.

3.3.2 – Modelo difusional de calor com condição convectiva na superfície e propriedades constantes, na fase de secagem.

Formulação analítica

Para o Modelo II, que se refere a transferência de calor durante a fase de secagem, foram feitas as seguintes considerações:

- a) O material é seco apenas de um lado, ou seja, tanto a transferência de calor quanto a transferência de massa são unidirecionais;
- b) O calor, fornecido à superfície do material, é feito de forma convectiva, por meio do calor existente do meio;
- c) Todo o calor fornecido é utilizado exclusivamente para a sublimação de cristais de gelo. Enquanto a sublimação ocorre, os efeitos do calor sensível são insignificantes;
- d) Há uma frente de sublimação entre a zona totalmente sem gelo (seca) e a zona congelada;
- e) A resistência do espaço da câmara entre a superfície do material e o condensador, com relação à transferência de massa é insignificante devido ao alto vácuo;
- f) A temperatura do produto congelado e, portanto, da frente de sublimação é constante;
- g) O gás na câmara de secagem a ser congelado consiste, praticamente, apenas em vapor de água. A proporção de não condensáveis (ar) é insignificante.

A análise a ser realizada, será feita de forma similar a da condutividade térmica durante a fase de congelamento, ou seja, com base nas considerações feitas e usando a Equação 3.31, obtém-se que a equação de condutividade térmica no produto, na fase de secagem, é descrita, em função simplesmente da temperatura, da forma:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{L^2(\xi^2 - \eta^2)} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left((\xi^2 - 1) \lambda \frac{\partial T}{\partial \xi} \right) \right] + \frac{1}{L^2(\xi^2 - \eta^2)} \left[\frac{\partial}{\partial \eta} \left((1 - \eta^2) \lambda \frac{\partial T}{\partial \eta} \right) \right] + L^2 \frac{M_m \lambda_{cs}}{R T_{sup}} (\xi^2 - 1) \eta \delta \xi \frac{\partial T}{\partial \xi} \quad (3.102)$$

em que: $M_{\acute{a}gua}$ é a massa molar da água, λ_{cs} é a condutividade térmica na camada seca, R é a constante ideal dos gases, T_{sup} é a temperatura na superfície de sublimação, e ρ e C_p constantes.

As condições iniciais e de contorno, para este tipo de problema, são similares as feitas para o Modelo I. Desta forma, temos que:

- Superfície livre: O fluxo difusivo é igual ao fluxo convectivo de calor.

$$-\frac{\lambda}{L} \sqrt{\frac{\xi^2 - 1}{\xi^2 - \eta^2}} \frac{\partial T}{\partial \xi} \Big|_{\xi=\frac{L_2}{L}} = -h_{nv} \left[T_{amb} - T \left(\xi = \frac{L_2}{L}, \eta, t \right) \right] \quad (3.103)$$

- Planos de simetria: os gradientes radiais e angulares da condução de calor são iguais a zero no plano de simetria.

$$\frac{\partial T(\xi, 0, t)}{\partial \eta} = 0; \quad \frac{\partial T(\xi, 1, t)}{\partial \eta} = 0; \quad \frac{\partial T(1, \eta, t)}{\partial \xi} = 0 \quad (3.104)$$

- Condição inicial no interior do sólido.

$$T(\xi, \eta, 0) = T_0 = cte \quad (3.105)$$

Formulação numérica

Na formulação numérica, foi utilizado procedimentos numéricos análogos aos utilizados no Modelo I. Sendo assim, dada a Equação 3.106, foi descrito a equação algébrica para os pontos nodais que estão contidos no interior do domínio computacional, da forma:

$$A_P T_P = A_N T_N + A_S T_S + A_E T_E + A_W T_W + A_P^0 T_P^0 \quad (3.106)$$

com:

$$A_N = \frac{\lambda_n (\xi_n^2 - 1) \Delta \eta}{\delta \xi_n} + L^2 (\xi_p^2 - 1) \eta_p \frac{\lambda_{cs} M_m}{R T_{sup}} \Delta \eta;$$

$$A_S = \frac{\lambda_s(\xi_s^2 - 1)\Delta\eta}{\delta\xi_s}; A_E = \frac{\lambda_e(1 - \eta_e^2)\Delta\xi}{\delta\eta_e}; A_W = \frac{\lambda_w(1 - \eta_w^2)\Delta\xi}{\delta\eta_w};$$

$$A_P = A_N + A_S + A_E + A_W + \left[\frac{(\rho_P C_{pP}) L^2 (\xi_P^2 - \eta_P^2) \Delta\xi \Delta\eta}{\Delta t} \right];$$

$$A_P^0 = \frac{(\rho_P^0 C_{pP}^0) L^2 (\xi_P^2 - \eta_P^2) \Delta\xi \Delta\eta}{\Delta t}$$

A Equação 3.106, só é válida para os pontos nodais pertencentes ao interior do domínio. Desta forma, é necessário se descrever a equação diferencial que seja capaz de determinar o valor nos pontos de fronteira. Para isto, utilizou-se a Equação 3.104, a qual representa o fluxo de calor por unidade de área que atravessa a superfície do sólido. Então, temos que:

$$\Phi_f'' = -\frac{\lambda_f}{L} \sqrt{\frac{(\xi_f)^2 - 1}{(\xi_f)^2 - (\eta_P)^2}} \left(\frac{T_f - T_P}{\partial\xi_f} \right) = -h_{nv} [T_{amb} - T_f] \quad (3.107)$$

em que o termo subscrito f é associado aos valores da fronteira.

Por meio de deduções matemáticas, obteve-se a expressão com a qual é possível determinar o valor de T_f , durante a fase de secagem. Desta forma, ao se substituir T_f na expressão mais a direita da igualdade da Equação 3.107, obtém-se a seguinte representação para o fluxo convectivo na fronteira:

$$\Phi_f'' = \frac{T_P - T_{amb}}{\frac{1}{h_{nv}} + \frac{L \cdot \partial\xi_f}{\lambda_f} \sqrt{\frac{(\xi_f)^2 - (\eta_P)^2}{(\xi_f)^2 - 1}}} \quad (3.108)$$

Ao se aplicar a Equação 3.108 na Equação 3.80, e utilizando a metodologia já descrita para a discretização, temos que, ao integrarmos a Equação 3.80 sobre o volume de controle e no tempo, obteve-se a seguinte equação algébrica, para os pontos nodais próximos a região de fronteira:

$$A_P T_P = A_S T_S + A_E T_E + A_W T_W + B \quad (3.109)$$

com:

$$A_S = \frac{(\xi_S^2 - 1)\Delta\eta}{\delta\xi_S}; \quad A_E = \frac{(1 - \eta_e^2)\Delta\xi}{\delta\eta_e}; \quad A_W = \frac{(1 - \eta_w^2)\Delta\xi}{\delta\eta_w};$$

$$B = \frac{\rho^0 C_p^0 L^2 (\xi_P^2 - \eta_P^2) \Delta\xi \Delta\eta}{\Delta t} T_P^0 + \frac{L^2 \sqrt{\xi_n^2 - 1} \sqrt{\xi_n^2 - \eta_P^2} \Delta\eta}{\frac{1}{h_{nv}} + \frac{L \cdot \partial\xi_f}{\lambda_f} \sqrt{\frac{(\xi_f)^2 - (\eta_P)^2}{(\xi_f)^2 - 1}}} T_{amb} -$$

$$- \frac{h_{nv} L^2 (\xi_P^2 - 1) \eta_P \frac{\lambda_{cs} M_m}{RT_{sup}} \Delta\eta}{h_{nv} + \frac{\lambda_f}{L \cdot \partial\xi_f} \sqrt{\frac{(\xi_f)^2 - 1}{(\xi_f)^2 - (\eta_P)^2}}} T_{amb};$$

$$A_P = A_S + A_E + A_W + \frac{\rho_P C_{pP} L^2 (\xi_P^2 - \eta_P^2) \Delta\xi \Delta\eta}{\Delta t} +$$

$$+ \frac{L^2 \sqrt{\xi_n^2 - 1} \sqrt{\xi_n^2 - \eta_P^2} \Delta\eta}{\frac{1}{h_{nv}} + \frac{L \cdot \partial\xi_f}{\lambda_f} \sqrt{\frac{(\xi_f)^2 - (\eta_P)^2}{(\xi_f)^2 - 1}}} - \frac{h_{nv} L^2 (\xi_P^2 - 1) \eta_P \frac{\lambda_{cs} M_m}{RT_{sup}} \Delta\eta}{h_{nv} + \frac{\lambda_f}{L \cdot \partial\xi_f} \sqrt{\frac{(\xi_f)^2 - 1}{(\xi_f)^2 - (\eta_P)^2}}}$$

Assim como descrito no Modelo I a determinação dos valores dos pontos na região de simetria e de fronteira não foi realizado como no conjunto de equações que foram resolvidas e para a determinação das suas expressões foi considerado as mesmas condições do Modelo I. Desta forma, as expressões que determinam as temperaturas nos pontos de simetria $\eta = 0$ ($0 < y < L_1$), $\eta = 1$ ($L < z < L_2$) e $\xi = 1$ ($0 < z < L$), possuem as mesmas expressões das equações 3.91, 3.93 e 3.95, respectivamente. Já a descrição para o ponto de fronteira pode ser da seguinte forma:

- para os pontos em $\xi = L_2/L$ ($0 < y < L_1$)

$$-\frac{\lambda}{L} \sqrt{\frac{\xi^2 - 1}{\xi^2 - \eta^2}} \frac{\partial T}{\partial \xi} \Big|_{n=f} = -h_{nv} [T_{amb} - T_f] \quad (3.110)$$

Por meio de discretização e rearranjo, obtém-se:

$$T_f = \frac{\frac{1}{h_{nv}} \cdot T_p + \frac{L \cdot \partial \xi_f}{\lambda_f} \sqrt{\frac{(\xi_f)^2 - (\eta_P)^2}{(\xi_f)^2 - 1}} \cdot T_{amb}}{\frac{1}{h_{nv}} + \frac{L \cdot \partial \xi_f}{\lambda_f} \sqrt{\frac{(\xi_f)^2 - (\eta_P)^2}{(\xi_f)^2 - 1}}} \quad (3.111)$$

O valor determinado pela equação 3.110, serve apenas para determinar a temperatura na superfície, uma vez conhecido a temperatura nos pontos de fronteira (ponto P existente na Figura 3.20)

A malha numérica é a mesma descrita nas expressões de 3.98 a 3.101.

3.3.3 – Software computacional

A resolução do sistema de equações gerado pelas Equações 3.57 e 3.75, foi feita pela implementação de um programa computacional gerado no software WOLFRAM MATHEMATICA versão “7.0”. As equações foram resolvidas de forma iterativa, por meio do método de Gauss-Seidel.

Para assumir que a solução numérica convergiu, é necessário que os seguintes critérios de convergência sejam satisfeitos:

$$|T^{n+1} - T^n| \leq 10^{-8} \quad (3.112)$$

em que: n representa a n -ésima iteração em cada instante de tempo, para cada ponto do domínio computacional.

$$\sum |A_K| \leq |A_P| \quad (3.113)$$

em que, K representa os pontos nodais adjacentes ao ponto P . Esta relação deve ser verificada em qualquer instante de tempo e como descrito por Maliska (1995), os

valores de cada coeficiente A_K e A_P , deve ser positivo para que a solução encontrada possa ser considerada fisicamente coerente.

3.3.4 – Estimativa dos coeficientes de transferência de calor e das propriedades termofísicas.

a) Fase de congelamento

Com a equação ajustada, foi feita a coleta de dados ao longo do processo, de forma que a distribuição destes pontos coletados ficasse aproximadamente uniforme. Posteriormente, estas equações foram utilizadas no programa computacional, para ajustar o coeficiente de difusão convectivo da transferência de calor para a banana.

Os desvios entre os valores experimentais e numéricos, e a variância, foram obtidos utilizando-se as seguintes expressões:

$$ERMQ = \sum_{i=1}^n (T_{exp,i} - T_{num,i})^2 \quad (3.114)$$

$$DP = \sqrt{\frac{ERMQ}{n}} \quad (3.115)$$

$$\bar{S}^2 = \frac{ERMQ}{(n - \hat{n})} \quad (3.116)$$

em que: $T_{exp,i}$ e $T_{num,i}$, são os valores da temperatura experimental e numérica, respectivamente, n é o número total de pontos experimentais e \hat{n} o número de parâmetros ajustados (número de graus de liberdade) (FIGLIOLA; *et al.*, 1995).

Os valores de $ERMQ$, DP e \bar{S}^2 , para os quais os resultados obtidos durante a comparação obtiveram as menores diferenças, foram usados para obter os melhores valores dos coeficientes de transferência de calor h na superfície do sólido durante os processos de congelamento.

Para a determinação dos valores de condutividade térmica, densidade e calor específico a serem aplicados no programa computacional, foram utilizadas as equações de Choi *et al.* (1986), tomando-se para a análise destas a proporcionalidade de quantidade de água e outros componentes existentes na banana. Os valores implementados foram determinados a partir da média aritmética dos resultados obtidos durante a fase de resfriamento (pré-congelamento) e da fase de pós-congelamento. Para se calcular a quantidade proporcional dos demais componentes existentes na banana (proteínas, gorduras, carboidratos, fibras e cinzas), foi tomado como base os valores descritos na tabela TACO (2011), sendo esta desenvolvida pelo NEPA (2011). Já para o calor latente, a análise foi feita apenas para a água, tomando como base os valores descritos nas bibliográficas existentes.

A determinação da proporção de água existente no material foi feita por meio da divisão do peso do material seco, que foi obtido ao final do processo de liofilização e denotado por M_f , pelo peso do material in natura, denotado por M_0 , se levando em consideração, os dados presentes nas literaturas, sobre o percentual de água que pode permanecer no material ao final do processo.

b) Fase de secagem

O tratamento estatístico seguiu o processo similar ao descrito para a fase de congelamento.

Para a determinação dos valores de condutividade térmica, densidade e capacidade térmica, do produto congelado, foram utilizadas as equações de Choi e Okos (1986), usando o mesmo princípio de proporcionalidade descrito no congelamento.

Os valores de $ERMQ$, DP e \bar{S}^2 , foram utilizados para a determinação dos melhores valores dos coeficiente de difusão convectivo h da transferência de calor durante o processo.

Para a determinação dos valores da condutividade térmica, densidade e capacidade térmica do material durante a etapa em que o material ainda apresenta gelo (pré-sublimação do gelo) foram utilizadas as equações de Choi e Okos (1986).

Tendo em vista que não há equações capazes de determinar os valores da condutividade térmica, densidade e capacidade térmica do material durante a etapa de sublimação do gelo, as análises foram feitas por meio da utilização das equações de Choi e Okos (1986). Para este cálculo foi levado em consideração os dados existentes nas bibliografias sobre a quantidade de água que pode permanecer no material após as secagens primária e secundária, a quantidade de outros materiais presentes no produto, e a variação volumétrica sofrida pelo produto durante o processo, sendo aplicado estas ideias nas equações supracitadas.

A análise do valor do coeficiente de difusão convectivo da transferência de calor foi feita em relação a temperatura de 0 °C, ou seja, a análise foi realizada em dois momentos; o primeiro é referente as temperaturas menores que 0 °C e posteriormente para as maiores que 0 °C. Essa consideração foi feita a partir da observação e avaliação dos dados térmicos.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, são apresentados os resultados referentes aos estudos experimentais e teóricos do processo de transferência de calor em corpos de formato esferoidal prolato, durante o processo de liofilização. Os dados que serão apresentados, são discriminados em duas partes. A primeira será a fase de congelamento, na qual as temperaturas analisadas foram de -51 , -33 , -28 °C e -27 °C. A segunda a ser apresentada será a da fase de secagem, em que ocorrerá no liofilizador, cuja pressão durante os experimentos variou entre 0,45 e 0,85 mbar. Em seguida serão apresentados os resultados teóricos obtidos por meio de simulação numérica.

4.1 Experimental

4.1.1 – Congelamento da banana

Nos experimentos foram utilizadas diversas temperaturas do ambiente de congelamento no interior dos congeladores, conforme ilustra a Tabela 4.1, com o objetivo de analisar os efeitos do congelamento no processo de liofilização.

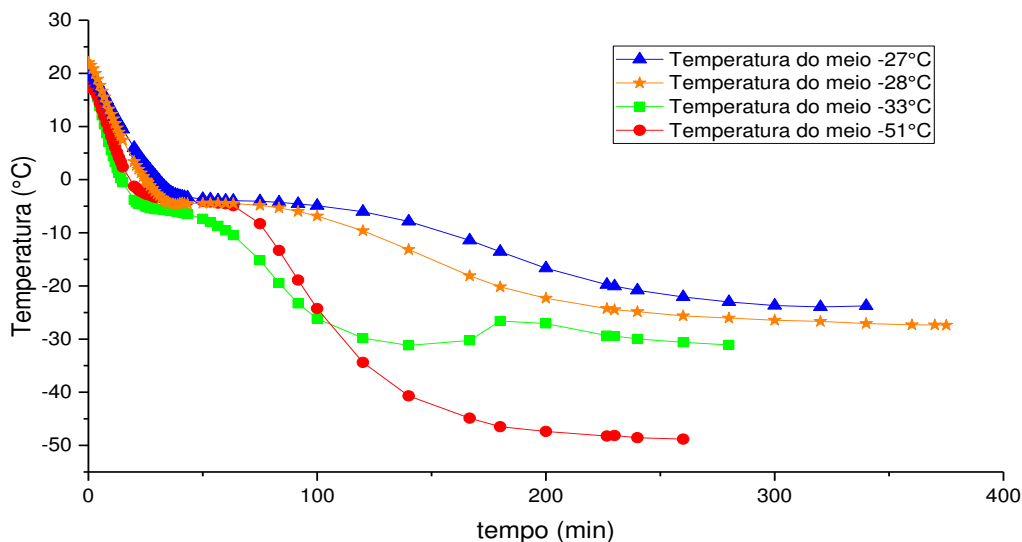
Tabela 4.1 – Parâmetros experimentais das bananas durante a fase de congelamento

| Experimento | Meio | Banana | | | | | | Tempo total de processo (h) |
|-------------|--------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|
| | T (°C) | M ₀ (kg) | T ₀ (°C) | T _c (°C) | T _f (°C) | L ₁ x 10 ⁻³ (m) | L ₂ x 10 ⁻³ (m) | |
| 1 | -33 | 0,06050 | 18,54 | -4,24 | -31,31 | 13,81 | 63,18 | 5,00 |
| 2 | -51 | 0,07504 | 17,96 | -3,52 | -49,91 | 14,41 | 66,08 | 4,46 |
| 3 | -27 | 0,07196 | 19,77 | -3,57 | -24,03 | 14,33 | 63,74 | 5,83 |
| 4 | -28 | 0,06111 | 22,03 | -4,36 | -27,49 | 14,79 | 56,70 | 6,26 |

Os valores de tempo para o processo de congelamento, apresentados na Tabela 4.1, foram adotados se levando em consideração a aproximação da temperatura do produto, no ponto analisado, com a temperatura do meio de congelamento. O encerramento desse processo se deu, portanto, em consonância ao fato de que, como apresentado por Gonçalves (2017), industrialmente, alimentos que possuem temperatura superficial inferiores de $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$, podem ser considerados completamente congelados, ou seja, assim que o produto apresentasse a temperatura superficial abaixo de $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$, o processo de congelamento já poderia ser interrompido, sem afetar as demais etapas do processo de liofilização.

Na Figura 4.1 são apresentadas as curvas de variação da temperatura, em função do tempo, das bananas, durante o processo de congelamento. Nesta figura, durante o processo de congelamento a temperatura de $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$, é possível se perceber um aumento na temperatura do produto próximo ao tempo de 160 min, devido ao fato do congelador ter acionado a função desgelo, o que conseqüentemente gerou um aumento na temperatura do meio e posteriormente na temperatura da banana, saindo da temperatura em torno de $-31,67\text{ }^{\circ}\text{C}$, e se aproximando de $-25,98\text{ }^{\circ}\text{C}$, em um tempo próximo aos 185 min. Posteriormente, após o congelador reativar seu sistema de congelamento, a banana volta a perder energia, baixando sua temperatura, até o processo ser encerrado.

Figura 4.1 – Comportamento das curvas de resfriamento das bananas durante o congelamento a -51 , -33 , -28 e $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Na Tabela 4.1 são apresentadas as temperaturas de início do congelamento, denotada por T_c . A determinação do ponto inicial de congelamento, o qual está próximo ao início da cristalização dos solutos, é de fácil determinação, pois como descrito por Rahman *et al.* (2002), há um aumento abrupto da temperatura devido à liberação do calor de fusão após o super-resfriamento. Ainda de acordo com Rahman *et al.* (2002), a determinação do ponto inicial de congelamento é uma das propriedades termodinâmicas mais importantes de um alimento congelado, pois esta é necessária para a previsão das propriedades térmicas e físicas devido à descontinuidade exibida naquele ponto e pode ser obtido por observação da curva de resfriamento, o qual é um dos métodos mais precisos e amplamente usados para medir o ponto de congelamento de alimentos.

Outro valor importante a ser determinado, é o ponto final de congelamento, ponto este que determina o fim da cristalização do gelo. Para a determinação destes pontos fora novamente utilizado neste trabalho instruções descritas por Rahman *et al.* (2002), no qual, por meio de pontos eutéticos, se buscava determinar o ponto final do congelamento. Entretanto, como descrito pelo autor supracitado, em soluções com vários solutos ou alimentos, é difícil determinar os pontos eutéticos. Sendo assim, a determinação do ponto final de congelamento, em cada processo, foi feita por meio de observação e análise das variações térmicas sofridas durante o congelamento.

Na Tabela 4.2 são apresentados dos dados de temperatura inicial e final da fase de congelamento.

Ao verificar a Tabela 4.2 percebe-se a variação, entre os experimentos, nos valores referentes a tempo e temperatura na fase de congelamento. Devido a fatores como: as concentrações das substâncias e solutos presentes no produto ou a variação das propriedades ao longo do processo, se vê uma certa oscilação para os tempos de congelamento e duração do processo. Entretanto, estas variações não comprometeram a análise feita neste trabalho.

Tabela 4.2 – Parâmetros experimentais das bananas durante a fase de cristalização

| Experimento | Meio | Banana | | Tempo do processo na fase de cristalização (min) | | |
|-------------|------|---------------------|----------------------|--|-----------------------|-------------------|
| | | T _c (°C) | T _{fc} (°C) | Início do processo (min) | Fim do processo (min) | Tempo total (min) |
| 1 | -33 | -4,24 | -5,75 | 23,92 | 34,87 | 10,95 |
| 2 | -51 | -3,52 | -5,05 | 27,32 | 49,42 | 22,1 |
| 3 | -27 | -3,57 | -3,95 | 51,43 | 68,15 | 16,72 |
| 4 | -28 | -4,36 | -4,46 | 40,84 | 66,87 | 26,03 |

4.2.2 – Secagem da banana

Na fase de secagem foi utilizado o liofilizador ALPHA 1-2 LD_{plus}, da Empresa Christ, cuja descrição dos componentes se encontra no capítulo 3 desta pesquisa. O liofilizador fora ajustado para manter a pressão interna da câmara de liofilização em 0,12 mbar. Os dados térmicos (internos e externos), assim como a pressão encontrada na câmara de liofilização, durante o processo de secagem, e o tempo de processamento, estão descritos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Parâmetros experimentais, para com a câmara de vácuo do liofilizador, durante a etapa de secagem

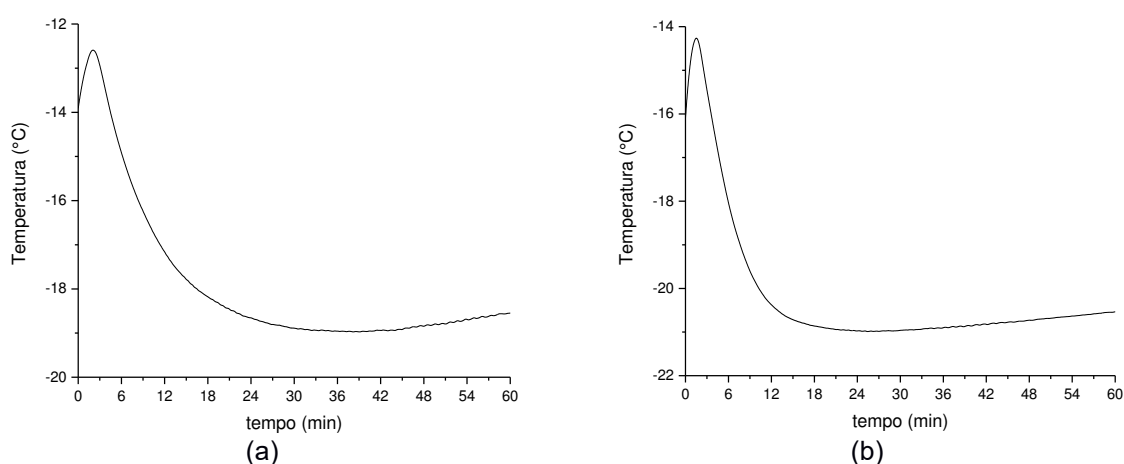
| Experimento | Meio externo | | Meio interno | | Pressão (mbar) |
|-------------|--------------|--------|--------------|--------|----------------|
| | Mínimo | Máximo | Mínimo | Máximo | |
| | T (°C) | T (°C) | T (°C) | T (°C) | |
| 1 | 23,7 | 35,4 | 16,8 | 32,4 | 0,54-0,69 |
| 2 | 21,3 | 31,2 | 14,7 | 27,4 | 0,45-0,60 |
| 3 | 21,2 | 31,8 | 14,5 | 27,5 | 0,69-0,73 |
| 4 | 25,7 | 36,7 | 19,5 | 28,9 | 0,75-0,85 |

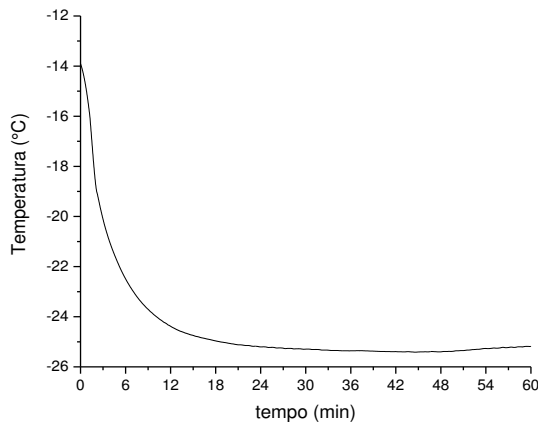
Observa-se então a relação sobre a temperatura do meio externo para com o meio interno da câmara de vácuo, do liofilizador, e que estão descritas na Tabela 4.3.

A análise destas temperaturas é importante, pois o liofilizador utilizado não era munido de equipamentos que fossem capazes de aplicar calor por contato direto, modificar a temperatura interna da câmara ou aumentar a atividade molecular (como por exemplo o gerado por micro-ondas), em sua estrutura. Desta forma, o calor presente na parte interna da câmara era gerado por transferência de calor do meio externo para o meio interno da mesma. Já o calor fornecido para aquecer a banana durante a secagem no liofilizador era gerado pela condução de calor dentro da câmara.

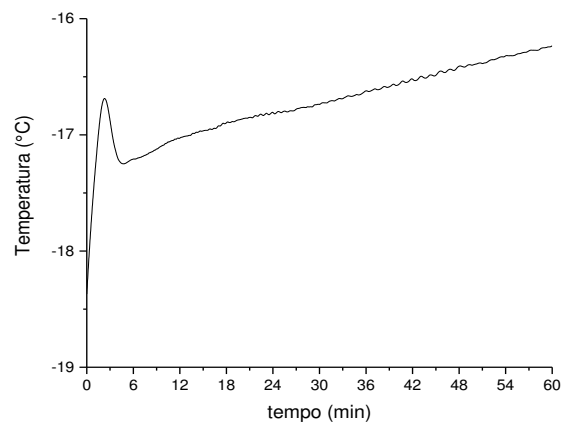
A Figura 4.2 mostra os 60 primeiros min de processo de secagem no liofilizador, em cada um dos produtos, nos experimentos realizados. Nesta figura é possível perceber que na maioria dos processos, no período que correspondente aos 5 primeiros min de secagem, havia um ganho de energia, o qual não ultrapassou os 1,8 °C em nenhum dos experimentos. Este ganho de energia sofrido no liofilizador corresponde ao fato do mesmo demorar até 2 min para atingir pressão inferior a 1 mbar, ou seja, havia um intervalo de tempo entre o início do processo no equipamento e a estabilização da temperatura e pressão dentro da câmara de vácuo.

Figura 4.2 – Desenvolvimento inicial da temperatura do produto nos primeiros 60 min de processo durante a fase de secagem no liofilizador: (a) Primeiro experimento; (b) Segundo experimento; (c) Terceiro experimento; (d) Quarto experimento.





(c)



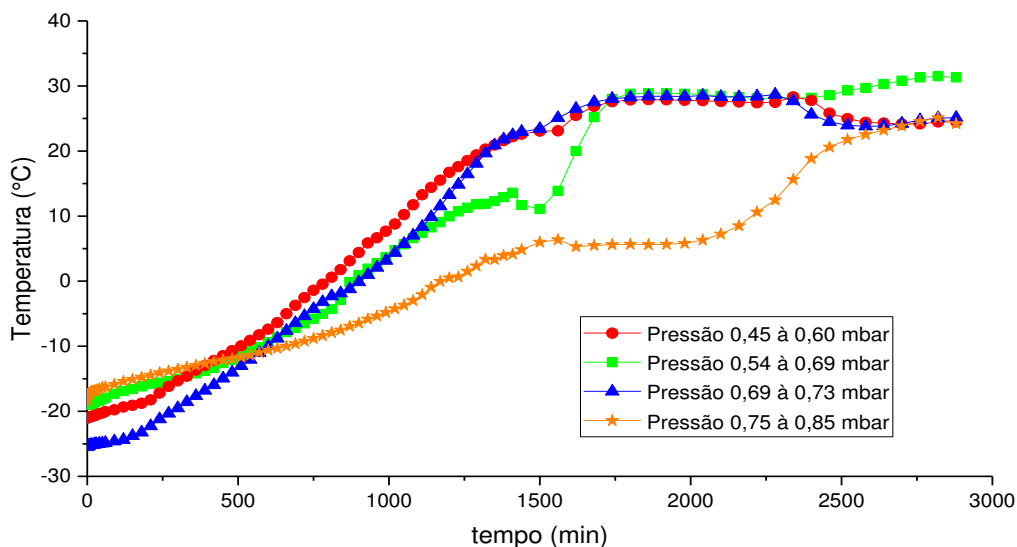
(d)

Tabela 4.4 – Descrição dos valores térmicos da banana no liofilizador durante o decaimento da temperatura até o início do aquecimento do produto.

| Experimento | Temperatura | | Tempo de processo até o início do aquecimento (min) |
|-------------|---|--|---|
| | Início do processo no liofilizador (°C) | Início do processo de aquecimento (°C) | |
| 1 | -13,8 | -18,97 | 39,1 |
| 2 | -15,94 | -21,06 | 48 |
| 3 | -14,73 | -25,48 | 27,1 |
| 4 | -18,35 | -18,35 | 0,00 |

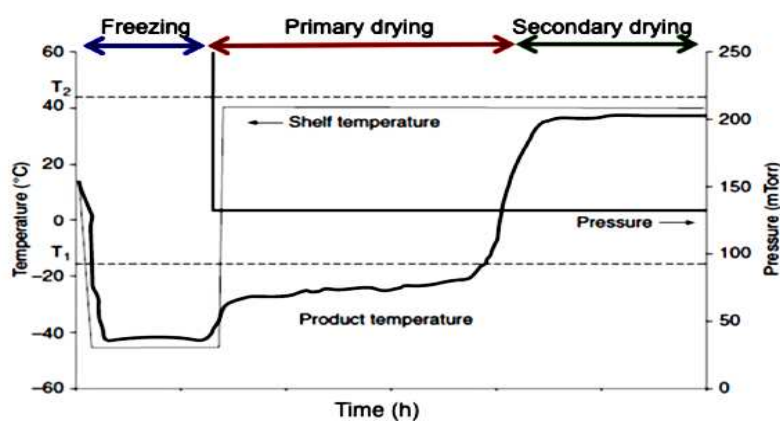
Para as análises no processo de secagem no liofilizador, em cada experimento realizado, foi utilizado como ponto de partida as temperaturas mínimas atingida, cujo os valores estão descritos na Tabela 4.4. A decisão para a avaliação a partir da temperatura informada, se deu tanto pelo fato do decaimento da temperatura, mostrando que o produto no início do processo tendia a perder energia, como a relação de tempo para o qual a temperatura em questão era obtida, tempo este que equivale a menos de 2% de todo o tempo do processo. Logo, todos os valores térmicos que antecederam as mínimas foram então desconsiderados, não ocasionando prejuízos a pesquisa. Portanto, todo o desenvolvimento térmico dos produtos dentro da câmara do liofilizador foi feito a partir das temperaturas mínimas.

Figura 4.3 – Comportamento das curvas de aquecimento das bananas durante a secagem no liofilizador



Durante a fase de secagem no liofilizador, no processo de liofilização, existe o estágio de secagem primária e o estágio de secagem secundária. Um modelo de representação do comportamento térmico de um produto de gênero alimentício, em um processo completo de liofilização, pode ser visto na Figura 4.4.

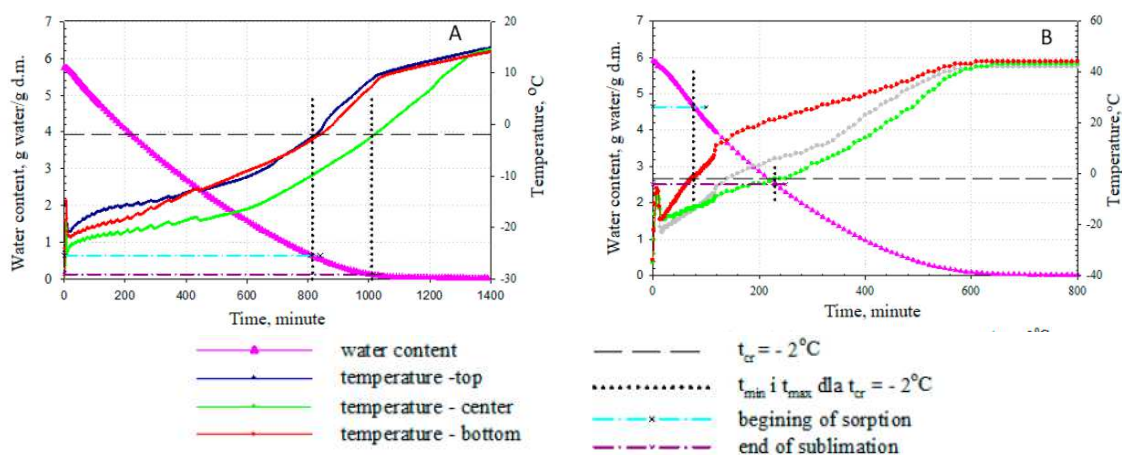
Figura 4.4 – Comportamento térmico de um alimento durante o processo de liofilização, sobre condições de controle de temperatura e pressão.



Fonte: BHATTA *et al.*, 2020

O comportamento das curvas de secagem observados nos experimentos descritos neste trabalho, e representados na Figura 4.3, são similares ao comportamento das curvas das análises térmicas descritas por Nowak e Jakubczyk (2020), em seu estudo de liofilização sobre os alimentos e podem ser vistos na Figura 4.5.

Figura 4.5 – Descrição da cinética das mudanças no teor de água e temperatura do material medida ao longo do eixo, da superfície superior e inferior, durante a liofilização de fatias de maçã com 1 cm de espessura.



Adaptado de: Nowak e Jakubczyk (2020).

Outro fato importante a ser observado durante a secagem é a variação da pressão interna da câmara de liofilização durante o processo. A variação da pressão, em cada um dos experimentos, está descrita na Tabela 4.3. A variação desta ocorreu por conta da ação da temperatura do meio externo sobre as paredes da câmara de vácuo do liofilizador, influenciando diretamente na temperatura interna da câmara e consequentemente na mudança de pressão. Outro fator foi o tampão desenvolvido para permitir a passagens dos termopares da câmara de vácuo do liofilizador para o meio externo. Aparentemente, mesmo buscando a vedação total no buraco de passagem dos termopares, micro furos continuavam a existir, o que permitia a entrada de ar, fazendo com que a pressão infelizmente não atingisse o valor esperado de 0,12 mbar, para o qual o equipamento estava programado. Apesar dos micros furos, durante a selagem, o tampão se mostrou eficiente, permitindo que as pressões dentro da câmara ficassem abaixo de 1 mbar. Fan *et al.* (2018), descreveram em seu trabalho, o qual tratava-se de liofilização de banana, que a pressão utilizada na câmara de vácuo era de 100 e 120 Pa (dependendo do experimento), o que equivale a 1 mbar e 1,2 mbar, respectivamente. Já no trabalho de Ramírez *et al.* (2015), para encapsulamento de suco de frutas, foi utilizado uma pressão em câmara de 300 e 500 mTorr, o que equivale a 0,4 a 0,67 mbar, respectivamente. Silva-Espinoza, *et al.* (2019), no preparo de polpa de laranja, usa a pressão de 5 e 100 Pa, o que equivale a 0,05 e 1 mbar, respectivamente. Desta forma, a bibliografia mostra que pressões

próximas (ou menores) a 1 mbar são as mais utilizadas no processamento de frutas e derivados, durante o processo de liofilização.

Ainda em observação ao comportamento térmico das amostras, por meio da curva de temperatura na fase de secagem no liofilizador, existe uma estabilização nas temperaturas da maioria das amostras nos experimentos realizados. Esta estabilidade se deve ao fato da temperatura na câmara de vácuo também se encontrar praticamente estabilizada nesta mesma faixa de tempo. Desta forma, chama atenção a curva dos experimentos, pois quando a temperatura se estabiliza, ela encontra-se próximo a temperatura do meio, sendo assim, de acordo com Patel *et al.* (2010), quando a temperatura do produto se encontrar próxima a temperatura da fonte de calor, que no caso deste trabalho era o do meio interno a câmara de liofilização, é um forte sinal de que a secagem primária está próxima ao fim.

Por fim, após a finalização da fase de secagem da banana no liofilizador, o material foi medido e pesado. Estes valores estão descritos na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Dados experimentais da banana após a secagem do produto no liofilizador

| Experimento | M_f (kg) | T_f (°C) | $L_1 \times 10^{-3}$ (m) | $L_2 \times 10^{-3}$ (m) | Perda de massa | Perda de volume |
|-------------|---------------|---------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------|--------------------|
| 1 | 0,01894 | 31,30 | 13,48 | 62,38 | 68,7% | 5,93% |
| 2 | 0,02480 | 24,49 | 14,06 | 65,63 | 70,0% | 5,45% |
| 3 | 0,01957 | 25,11 | 13,92 | 63,34 | 72,7% | 6,23% |
| 4 | 0,019 | 24,21 | 14,52 | 56,49 | 68,9% | 3,97% |

As medidas de comprimento L_1 e L_2 do material ao final de cada ensaio, é a determinação do volume ao final do experimento. Com este valor buscou-se verificar se o volume final se enquadraria no padrão de produtos liofilizados, tomando como base a informação descrita por Ratti *et al.* (2005), em que declara que normalmente, para este tipo de processo, deve-se esperar menos de 10% de encolhimento, pois a água em estado sólido, durante a liofilização, tende a proteger a estrutura primária e a forma dos produtos, o que provocaria a redução mínima de volume. Logo, apesar

das variações térmicas sofridas dentro da câmara de vácuo, o que ocasionou a variação de pressão, a liofilização demonstrou ter ocorrido como esperado.

Ao analisarmos o peso final do produto, buscou-se determinar a quantidade mais aproximada de água contida na amostra, pois como descrito por Berk (2013), com a liofilização, normalmente tende-se a obter um teor de umidade final de 1-3%. O baixo nível de umidade no produto final, tende a ser obtido, devido ao estágio de secagem secundária na qual a água fortemente ligada, que é cerca de 10% - 35% do teor de umidade total e que não é removida por sublimação durante o estágio de secagem primária (LIAPIS; BRUTTINI, 2015).

4.2 Resultados numéricos

Ao buscar uma solução analítica (ou numérica) de um problema físico por meio de uma equação diferencial, tende-se a obter resultados que diferem dos resultados experimentais. No caso da liofilização, ao considerar a difusão de calor como mecanismo de transporte no interior do produto, as divergências podem ter como causa a consideração de propriedades termofísicas como constantes ao longo de cada etapa do processo ou a escolha inadequada das condições de contorno envolvendo a solução da equação. A análise da geometria do produto também é um passo relevante, de modo que esta influencia diretamente sobre o comportamento das atividades termofísicas.

Para se analisar numericamente o comportamento térmico do produto, neste trabalho, foi desenvolvido um programa computacional, utilizando o *software Mathematica 7.0*. Desta forma, para a modelagem matemática, fatores como: condições de contorno, propriedades termo físicas e geometria, foram aplicadas de modo a aumentar a eficiência da modelagem. Nele, o sistema de equações lineares é resolvido iterativamente usando o método de Gauss-Seidel com a condição de contorno de terceira espécie (condição de contorno convectiva), que pressupõe uma possível resistência ao fluxo de calor na superfície do meio. Nesse caso, o processo é governado não só pela difusividade de temperatura (T), mas também pelo coeficiente de transferência de calor convectivo (h), na superfície do material.

A Tabela 4.6 apresenta algumas propriedades termofísicas da banana, para cada experimento, durante a fase de congelamento. Esses dados foram utilizados na simulação.

Tabela 4.6 – Dados experimentais e propriedades termofísicas das amostras, durante a fase de congelamento, obtidas pelo estudo dos dados experimentais e utilizadas na simulação.

| Experimento | 1° Experimento | 2° Experimento | 3° Experimento | 4° Experimento |
|--|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Parâmetros | | | | |
| T_0 (°C) | 18,54 | 17,96 | 19,77 | 22,03 |
| T_{eq} (°C) | -33 | -51 | -27 | -28 |
| T_c (°C) | -4,24 | -3,52 | -3,57 | -4,36 |
| T_{fc} (°C) | -5,75 | -5,05 | -3,95 | -4,46 |
| L_s (kJ·kg ⁻¹) | 229,97 | 234,30 | 243,34 | 230,62 |
| $C_{p,pre}$ (kJ·kg ⁻¹ ·°C ⁻¹) | 2,838 | 2,890 | 3,058 | 2,835 |
| $C_{p,pos}$ (kJ·kg ⁻¹ ·°C ⁻¹) | 1,295 | 1,253 | 1,457 | 1,324 |
| ρ_{pre} (kg·m ⁻³) | 1.166 | 1.152 | 1.137 | 1.159 |
| ρ_{pos} (kg·m ⁻³) | 1.111 | 1.106 | 1.083 | 1.110 |
| λ_{pre} (W·m ⁻¹ ·°C ⁻¹) | 0,456 | 0,479 | 0,495 | 0,474 |
| λ_{pos} (W·m ⁻¹ ·°C ⁻¹) | 1,767 | 1,942 | 1,721 | 1,716 |

O valor dos parâmetros de condutividade térmica (λ), densidade (ρ) e calor específico (c_p), apresentados na Tabela 4.6, foram calculados a partir dos resultados obtidos na aplicação da temperatura nas equações de Choi e Okos (1986), descritas na seção 2.4 deste trabalho.

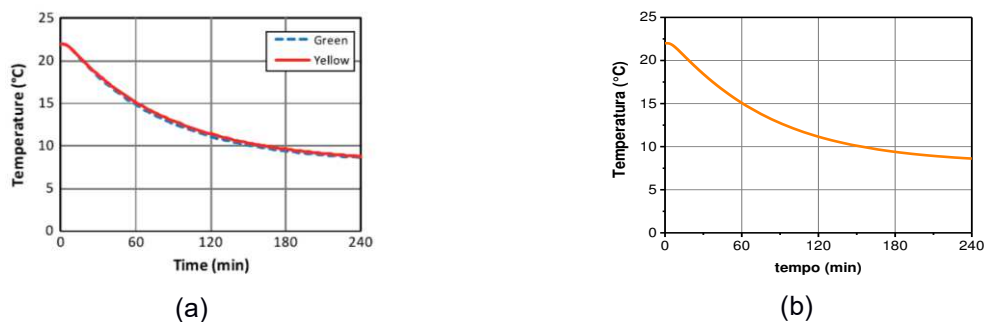
Os valores descritos na Tabela 4.7 foram determinados por meio dos estudos descritos na seção 3.4. Para isso foi tomado inicialmente, como base, os valores presentes no trabalho de Amorim (2016), de modo a se ajustar os valores a serem aplicados na simulação.

Tabela 4.7 – Coeficiente de transferência de calor das amostras, determinadas por meio das simulações numérica da etapa de congelamento.

| Experimento | 1° Experimento | 2° Experimento | 3° Experimento | 4° Experimento |
|---|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Parâmetros | | | | |
| $h_{Cpre} (W \cdot m^{-2} \cdot ^\circ C^{-1})$ | 16,7 | 11,6 | 9,5 | 12,1 |
| $h_{Cpos} (W \cdot m^{-2} \cdot ^\circ C^{-1})$ | 15,1 | 10,2 | 8,1 | 10,5 |

Para demonstrar, em certo ponto, a eficiência do método numérico descrito neste trabalho, durante a fase de resfriamento/congelamento, podemos utilizar o trabalho desenvolvido por Erdoğan *et al.* (2014), no qual os mesmos estudam o resfriamento não forçado de bananas com casca. Para análise no centro da banana, que era inteira e com casca, utilizou-se os seguintes dados $L_1 = 20\text{mm}$, $h = 5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $T_0 = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_{amb} = 8 \text{ }^\circ\text{C}$, presentes no estudo de Erdoğan *et al.* (2014) e os demais dados aplicados foram colocados empiricamente, mas baseados nos dados coletados durante a realização experimental do trabalho aqui descrito. Os resultados analíticos reportados por Erdoğan *et al.* (2014) foram comparados com os resultados numéricos obtidos pelas expressões desenvolvidas neste trabalho e podem ser vistas na Figura 4.6.

Figura 4.6 – Curva de resfriamento da banana, em que: (a) Curvas de resfriamento do centro da banana verde (green) e madura (yellow), descritas por Erdoğan *et al.* (2014); (b) Curva de resfriamento da banana obtido por meio da simulação numérica deste trabalho



Observa-se na Figura 4.6 que há uma grande similaridade entre as curvas que descrevem o resfriamento no centro da banana, apresentadas no trabalho descrito por Erdoğan *et al.* (2014), com a curva obtida por meio da simulação do método numérico descrito neste trabalho.

Na Tabela 4.8 são apresentados os valores de algumas propriedades termofísicas da banana, em cada experimento, durante a fase de secagem no liofilizador. Os valores de condutividade térmica, densidade e calor específico, todos para o período pré-sublimação, foram calculados a partir dos resultados obtidos na aplicação da temperatura nas equações de Choi e Okos (1986), descritas na seção 2.4 desta pesquisa. Os valores referentes a condutividade térmica, densidade e calor específico, todos para o período de pós-sublimação, foram obtidos por meio das estimativas descritas na seção 3.4.

Tabela 4.8 – Dados experimentais e propriedades termofísicas das amostras, durante a fase de secagem no liofilizador, obtidas pelo estudo dos dados experimentais e utilizadas na simulação.

| Experimento | 1° Experimento | 2° Experimento | 3° Experimento | 4° Experimento |
|--|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Parâmetros | | | | |
| $T_{0, \text{aque}} (^{\circ}\text{C})$ | -18,97 | -21,06 | -25,48 | -18,35 |
| $T_{\text{sub}} (^{\circ}\text{C})$ | -26 | -27,4 | -26,6 | -22,9 |
| $T_{\text{eq}} (^{\circ}\text{C})$ | 29,65 | 29,2 | 29,64 | 27,4 |
| $L_{\text{Sub}} (\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1})$ | 1.552,41 | 1.581,55 | 1.642,55 | 1.556,7 |
| $C_{p, \text{gelo}} (\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1})$ | 1,256 | 1,397 | 1,545 | 1,486 |
| $C_{p, \text{sub}} (\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1})$ | 2,800 | 2,800 | 2,800 | 2,800 |
| $\rho_{\text{gelo}} (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$ | 1.213 | 1.216 | 1.209 | 1.211 |
| $\rho_{\text{sub}} (\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$ | 782 | 760 | 759 | 770 |
| $\lambda_{\text{gelo}} (\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1})$ | 1,976 | 2,099 | 1,833 | 1,921 |
| $\lambda_{\text{sub}} (\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1})$ | 0,219 | 0,253 | 0,256 | 0,253 |

Na Tabela 4.9 estão presentes os valores do coeficiente de transferência de calor (h), foram estimados a partir da comparação dos dados existentes nas bibliografias. Estes valores e sua descrição se encontram mais à frente no contexto.

Tabela 4.9 - Coeficiente de transferência de calor das amostras, obtidas a partir das simulações numéricas da etapa de secagem no liofilizador.

| Experimento | 1° Experimento | 2° Experimento | 3° Experimento | 4° Experimento |
|---|----------------|----------------|----------------|----------------|
| $h_{cl} (W \cdot m^{-2} \cdot ^\circ C^{-1}) \times 10^{-3}$ | 3,2 | 5,0 | 4,1 | 2,1 |
| $h_{cII} (W \cdot m^{-2} \cdot ^\circ C^{-1}) \times 10^{-3}$ | 14,5 | 20,7 | 20,5 | 4,5 |

4.2.1 Refinamento de malha e do passo de tempo

A discretização de uma equação diferencial parcial influencia nos resultados numéricos obtidos a partir do número de pontos que irá formar a malha numérica e do intervalo de tempo Δt entre dois valores consecutivos (no tempo) da variável estudada, para um mesmo ponto da malha.

Para a escolha da malha mais adequada para simulação do processo de congelamento e secagem, foram realizados experimentos tomando por base as malhas (10 × 10), (20 × 20) e (40 × 40) pontos nodais. Em ambos os casos de simulações utilizou-se $\Delta t = 10$ s.

A análise das malhas, para $\Delta t = 10$ s, mostrou uma certa convergência dos resultados obtidos, em cada um dos casos estudados de congelamento, assim como, para cada uma das hipóteses estudadas de secagem. Os fatos descritos podem ser observados nos exemplos de resultados apresentados na Figura 4.7 (congelamento) e na Figura 4.8 (secagem). Dessa forma, considerou-se a malha 20 x 20 para descrever a representação do objeto em estudo, nos casos de congelamento e secagem, por constituir um número satisfatório de pontos nodais, além da otimização do tempo de processamento.

Figura 4.7 – Comparação entre os resultados numéricos das temperaturas em função do tempo para malhas de (10 x 10), (20 x 20) e (40 x 40) pontos nodais, temperatura de -27 °C e $\Delta t = 10$ s.

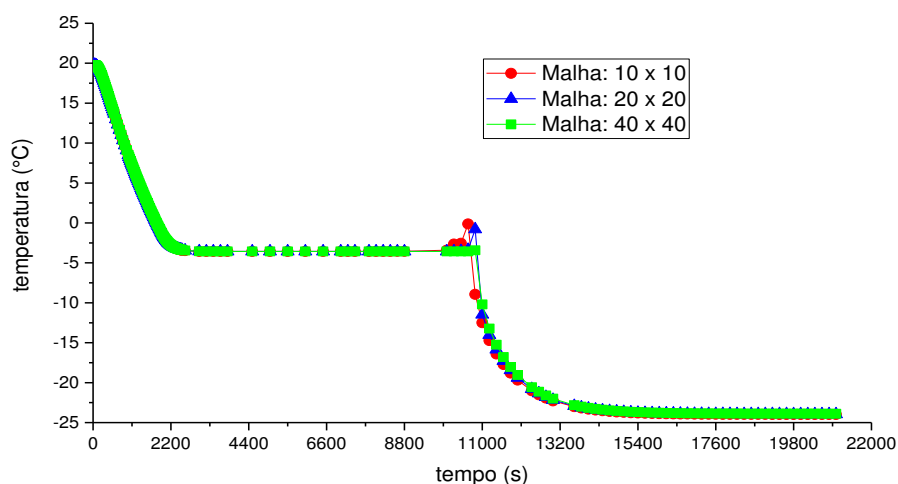
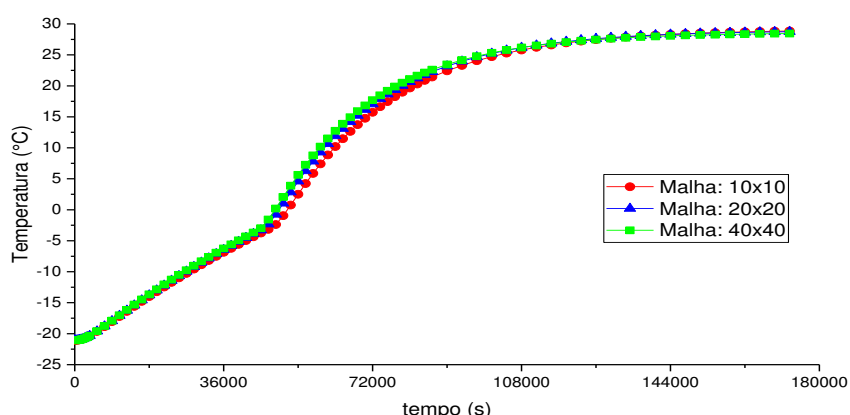


Figura 4.8 – Comparação entre os resultados numéricos das temperaturas em função do tempo para malhas de (10 x 10), (20 x 20) e (40 x 40) pontos nodais, temperatura média de -29,2 °C e $\Delta t = 10$ s



Com a malha definida em 20 x 20 pontos nodais, foi feita a análise para o refino do intervalo de tempo Δt . Para tanto, três simulações para os passos de tempo, com $\Delta t = 10, 5$ e 1 s, foram realizadas.

A análise dos passos de tempo, sobre a malha 20 x 20, demonstrou a concordância entre os resultados oriundos dos três experimentos em cada um dos estudos de congelamento e de secagem. Desta forma, a escolha do intervalo de tempo $\Delta t = 10$ s, mostrou-se o mais adequado devido a precisão numérica desejável e compatível com os demais casos de Δt e que, além disso, otimiza o tempo de processamento do programa. Os exemplos que mostram a similaridade dos resultados no passo de tempo $\Delta t = 10$ s, podem ser vistos na Figura 4.9 (congelamento) e na Figura 4.10 (secagem).

Figura 4.9 – Comparação entre os resultados numéricos das temperaturas em função do tempo para intervalos de tempo $\Delta t = 10, 5$ e 1 s, temperatura de -27 °C e malhas de 20×20 pontos nodais

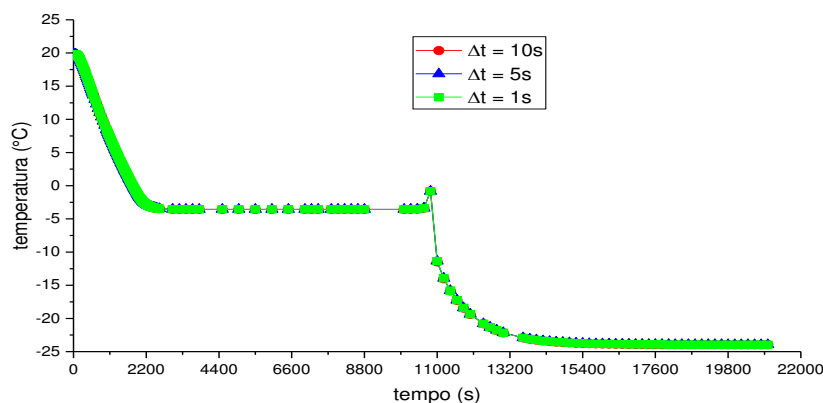
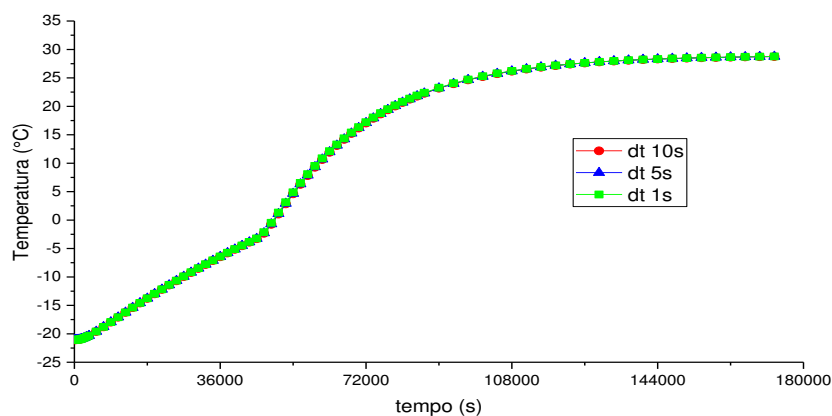


Figura 4.10 – Comparação entre os resultados numéricos das temperaturas em função do tempo para intervalos de tempo $\Delta t = 10, 5$ e 1 s, temperatura do meio de $29,2$ °C e malhas de 20×20 pontos nodais



Portanto, para todas as simulações, tanto da fase de congelamento quanto da fase de secagem, considerou-se uma malha numérica de 20×20 pontos nodais, com um passo de tempo de $\Delta t = 10$ s.

4.2.2 Resultados obtidos com o congelamento

Neste tópico serão apresentados os resultados das cinéticas de congelamento apresentando a distribuição de temperatura no centro da banana em cada condição do congelamento.

Da Figura 4.11 a Figura 4.14, verificou-se a representação gráfica dos valores numéricos e experimentais da temperatura no centro da banana em função do tempo, durante a fase de congelamento, para as temperaturas de -51 a -27 °C.

Figura 4.11 – Comparação entre os valores numéricos e experimentais da temperatura no centro da banana em função do tempo para uma temperatura do meio de $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$.

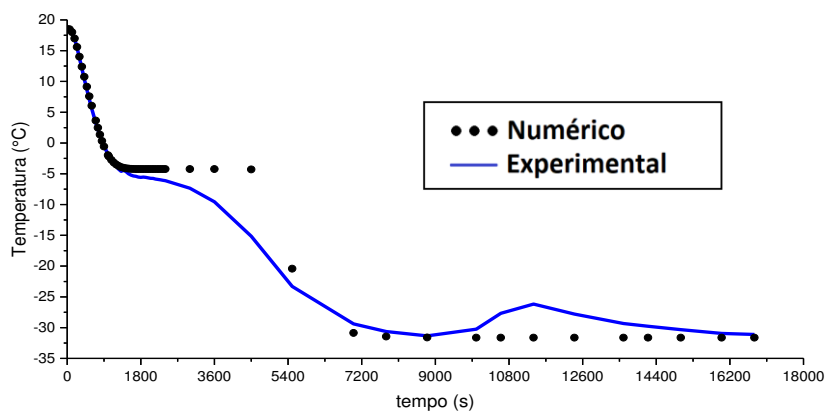


Figura 4.12 – Comparação entre os valores numéricos e experimentais da temperatura no centro da banana em função do tempo para uma temperatura do meio de $-51\text{ }^{\circ}\text{C}$

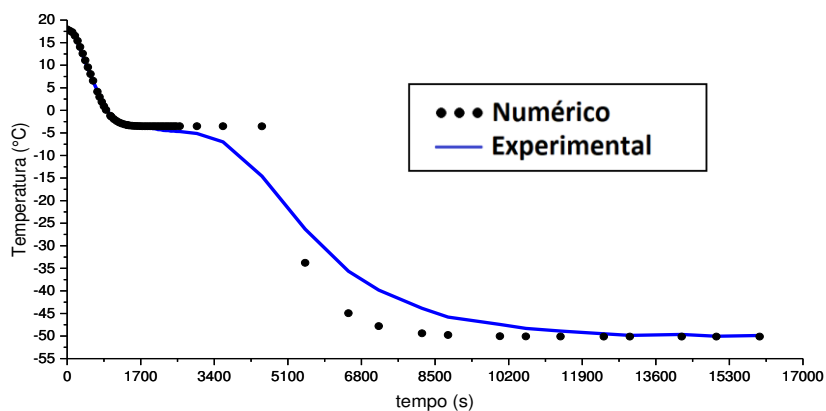


Figura 4.13 – Comparação entre os valores numéricos e experimentais da temperatura no centro da banana em função do tempo para uma temperatura do meio de $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$

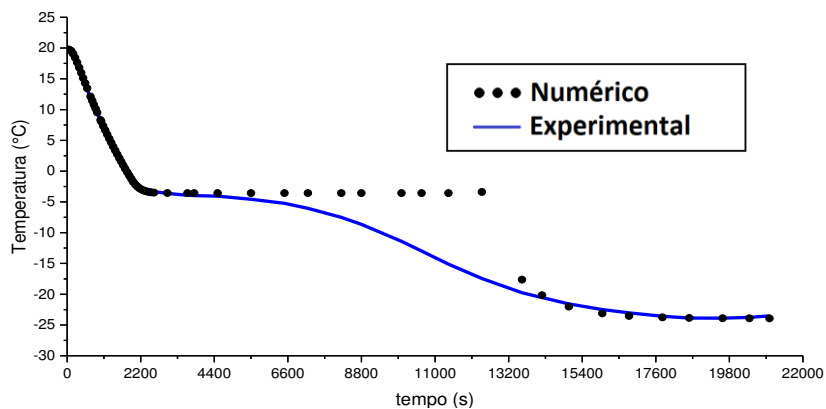
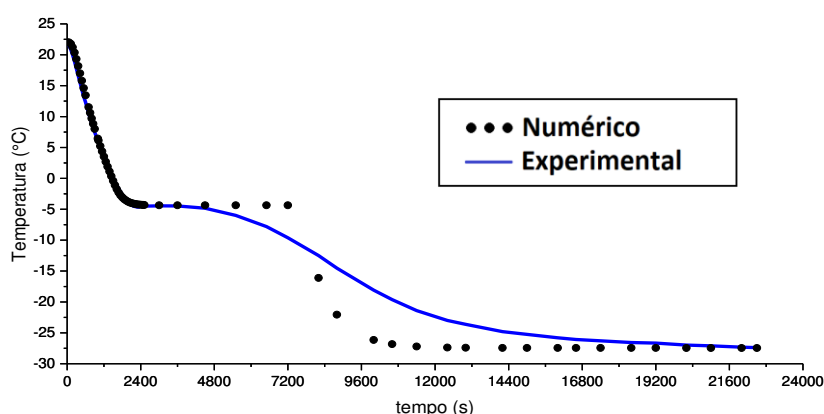
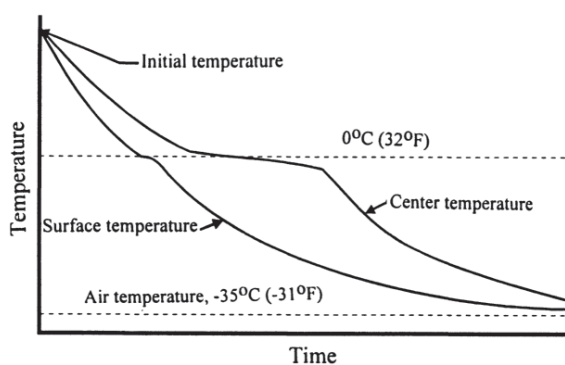


Figura 4.14 – Comparação entre os valores numéricos e experimentais da temperatura no centro da banana em função do tempo para uma temperatura do meio de $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$



As curvas obtidas experimentalmente nas análises feitas e apresentadas da Figura 4.11 a Figura 4.14, seguem os padrões descritos Stoecker (1998) para a análise do congelamento de produtos feita no centro do material, como pode ser visto na Figura 4.15.

Figura 4.15 – Curvas de resfriamento/congelamento do produto na superfície e no centro do material



Fonte: Stoecker (1998)

Observando a Figura 4.11 a Figura 4.14, verifica-se que existe uma boa concordância entre os dados experimentais e numéricos durante a fase de resfriamento dos produtos em todas as condições de temperatura. Para a fase de congelamento (cristalização) e de têmpera há uma certa disparidade entre os dados, mas como já descrito em seção anterior, fatores como as concentrações das substâncias e solutos presentes no produto ou a variação das propriedades ao longo do processo, assim como a consideração da água como pura no produto, podem ter influenciado nas análises numéricas durante esses estágios.

O estudo da distribuição de temperatura no centro da banana durante o congelamento, foi feito pela equação diferencial 3.47. As propriedades termofísicas da banana, que são condutividade térmica (λ), densidade (ρ) e calor específico (c_p), foram obtidas com base nos resultados da aplicação das temperaturas, obtidas experimentalmente, nas equações de Choi e Okos (1986), as quais estão descritas na seção 2.4, e seus resultados são apresentados na Tabela 4.6.

O estudo do transporte de calor na superfície da banana, dá-se por meio de convecção. Sendo assim, considerou-se a condição de contorno de terceira espécie, na qual o fluxo de calor na superfície do material é proporcional à diferença entre a temperatura na superfície do material e a temperatura do ar de resfriamento (temperatura de equilíbrio). A constante de proporcionalidade h_n (coeficiente de transferência de calor convectivo) foi obtida por otimização a partir do ajuste dos dados numérico e experimentais da temperatura da banana durante o congelamento.

Na Tabela 4.10 estão descritos os dados temporais obtidos experimentalmente e numericamente, referentes ao início e fim da fase de congelamento da banana, com as temperaturas de -51 a -27 °C. Já na Tabela 4.11 e na Tabela 4.12, estão descritos os dados que visam mostrar a equivalência entre os valores de temperatura obtidos experimentalmente e numericamente, usando como referência nos estudos o início e o fim da fase de congelamento.

Ao analisar os dados apresentando na Tabela 4.10, percebe-se que os dados de simulação apresentaram uma certa divergência dos dados experimentais em cada uma das etapas do processo de congelamento, no qual em sua maioria, os dados da simulação apresentaram um certo atraso para o início e o fim do congelamento. Para a etapa que marca o início do congelamento percebe-se uma melhor resposta pela simulação numérica, em que o menor valor foi próximo a 85 s e o maior valor inferior 660 s. Já para o valor que marca o fim do congelamento a relação entre os tempos experimentais e numéricos, mostraram-se não muito satisfatórios, sendo a relação temporal mínima superior a 2000 s, o que já era de se esperar pelas explanações feitas anteriormente.

Tabela 4.10 – Descrição dos dados temporais obtidos no experimento e numericamente durante o congelamento das amostras.

| Experimento | Meio | Tempo para o início da cristalização | | | Tempo para o fim da cristalização | | |
|-------------|--------|--------------------------------------|--------------|--------------|-----------------------------------|--------------|--------------|
| | T (°C) | Experimental (s) | Numérico (s) | Varição* (s) | Experimental (s) | Numérico (s) | Varição* (s) |
| 1 | -33 | 1435 | 1680 | 245 | 2098 | 5500 | 3402 |
| 2 | -51 | 1639 | 1760 | 121 | 2965 | 5000 | 2035 |
| 3 | -27 | 3085 | 3000 | -85 | 4089 | 12600 | 8729 |
| 4 | -28 | 2450 | 3000 | 550 | 4012 | 7200 | 3188 |

(*) Varição: (Valor numérico – Valor experimental)

Na Tabela 4.11 são apresentados os valores médios e o desvio padrão em cada etapa do processo de congelamento. Já na Tabela 4.12 são apresentados os valores obtidos pelo cálculo do *ERMQ*, para os instantes de tempo durante a fase de congelamento, assim como a quantidade de parcelas. Ao analisar em conjunto estas duas tabelas, percebe-se que para a fase de resfriamento os valores são bem satisfatórios, tendo em vista a quantidade de dados avaliados e os resultados obtidos. Já durante a fase de congelamento e de têmpera, os resultados não se mostraram promissores, constatando assim a dificuldade em se descrever o processo nessas etapas.

Tabela 4.11 – Descrição dos dados gerados pela comparação entre os dados térmicos obtidos experimentalmente e numericamente durante o congelamento das amostras.

| Experimento | Meio | $\bar{S}^2 \pm DP$ | | |
|-------------|--------|-------------------------|--------------------------|-------------------|
| | T (°C) | Período de resfriamento | Período de cristalização | Pós-cristalização |
| 1 | -33 | 0,09 ± 0,09 | 1,57 ± 0,71 | 13,45 ± 25,64 |
| 2 | -51 | 0,07 ± 0,05 | 0,54 ± 0,48 | 28,67 ± 37,28 |
| 3 | -27 | 0,10 ± 0,11 | 0,20 ± 0,06 | 31,34 ± 53,55 |
| 4 | -28 | 0,55 ± 0,74 | 0,06 ± 0,02 | 15,76 ± 20,09 |

Tabela 4.12 – Descrição dos dados gerados pela comparação entre os dados térmicos obtidos experimentalmente e numericamente durante o congelamento das amostras.

| Experimento | Meio | Período de resfriamento | | Período de cristalização | | Pós- cristalização | |
|-------------|--------|-------------------------|----------------|--------------------------|----------------|-------------------------|----------------|
| | T (°C) | ERMQ (°C ²) | Pontos totais* | ERMQ (°C ²) | Pontos totais* | ERMQ (°C ²) | Pontos totais* |
| 1 | -33 | 1,70 | 22 | 18,86 | 14 | 255,47 | 21 |
| 2 | -51 | 1,47 | 24 | 10,21 | 21 | 401,00 | 16 |
| 3 | -27 | 4,20 | 46 | 0,41 | 4 | 564,20 | 20 |
| 4 | -28 | 22,62 | 43 | 0,06 | 3 | 315,51 | 22 |

(*) Pontos totais equivale ao número de termos do somatório de ERMQ feitas até o estágio descrito.

No trabalho de Erdoğan *et al.* (2014) são apresentadas várias bibliografias que mostram a determinação da condutividade térmica em bananas durante a fase de resfriamento. Os valores expostos, em algumas das bibliografias citadas no trabalho supracitado, para bananas descascadas são de 0,498 e 0,458 W·m⁻¹·K⁻¹, em que para produtos com uma umidade de 80% o valor encontrado foi de 0,53 W·m⁻¹·K⁻¹. Velez-Ruiz e Rahman (2007), descreveram que para antes do congelamento, o valor da condutividade térmica é de 0,481 W·m⁻¹·K⁻¹. Os valores referentes a condutividade térmica, para a fase de resfriamento, utilizados neste trabalho e obtidos por meio das equações de Choi e Okos (1986), variaram entre 0,456 e 0,495 W·m⁻¹·K⁻¹, os quais os produtos possuíam teor de umidade variando entre 68,5% e 73%. Logo percebe-se a aproximação dos valores de condutividade térmica encontrados neste trabalho, com os dispostos nas bibliografias descritas.

Para a análise da condutividade térmica durante a fase de congelamento, é possível citar o trabalho descrito por Telis *et al.* (2007), no qual foi avaliado as frutas manga e mamão, cujo valor máximo obtido foi de 1,625 e 1,682 W·m⁻¹·K⁻¹, respectivamente, na temperatura de -26 °C. Ramaswamy e Tung (1981), descreveram o valor da condutividade térmica para maçãs, das variedades *Golden Delicious* e *Granny Smith*, como sendo 1,45 e 1,22 W·m⁻¹·K⁻¹, respectivamente. Já no trabalho aqui desenvolvido, por meio das equações de Choi e Okos (1986), os valores obtidos variaram entre 1,675 e 1,942 W·m⁻¹·K⁻¹. É interessante ressaltar que de acordo com Çengel e Ghajar *et al.* (2015), a banana e a maçã possuem os valores das suas propriedades térmicas similares. A diferença nos valores, descritos na bibliografia de

Ramaswamy e Tung (1981) com a desta psquisa, pode ser compreendida ao analisarmos o estudo realizado por Telis *et al.* (2007), que quanto menor é o valor da temperatura aplicada na fruta, maior será o valor da condutividade térmica do produto durante o congelamento.

Analisando o calor específico, temos os dados descritos em Ashrae (2006), para bananas, no qual tem-se o valor de $3,559 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$, para antes do congelamento e $2,010 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$, para o pós-congelamento. Também para bananas Velez-Ruiz e Rahman (2007) apresentaram os seguintes valores para o calor específico, com $3,35 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$, para antes do congelamento e $1,78 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$, para o pós-congelamento. Para o trabalho aqui desenvolvido, foi verificado para calor específico o valor que variou de $2,895$ a $3,058 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$, para antes do congelamento e variação de $1,253$ a $1,457 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$, para o pós-congelamento. Percebe-se então uma certa diferença entre os dados Ashrae (2006) que utiliza as equações de Choi e Okos (1986) para a determinação do calor específico. Essa diferença pode ser devido aos estudos realizados pela ASHRAE, que leva em consideração que frutas são organismos vivos, gerando calor por meio da respiração e perdendo umidade por meio da transpiração, incluindo assim ambos os processos mencionados nos cálculos de transferência de calor e não ficando claro em que condições da banana o estudo foi feito. A diferença para com os dados descritos por Velez-Ruiz e Rahman (2007) pode ter sido pelo fato de não haver descrição das condições do produto analisado (polpa, inteira com casca ou sem casca, fatiada, dentre outras) e se havia aplicação de congelamento por ar forçado ou não, ou imersão em líquido refrigerado.

O valor do coeficiente de transferência de calor convectivo determinados neste trabalho, podem ser vistos na Tabela 4.7 e foram obtidos para um congelamento em freezers de ar parado. Para antes do congelamento os valores determinados variaram de $9,5$ a $16,7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$. Já para o pós-congelamento os valores determinados variaram de $8,1$ a $15,1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$. Velez-Ruiz e Rahman (2007) descreveram que para frutas e vegetais, congelados em uma câmara fria com ar parado, o coeficiente de transferência de calor convectivo é de $5-10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot^{\circ}\text{C}^{-1}$, valor este igual ao descrito por James e James (2003). Apesar dos experimentos terem sido realizado em um

ambiente de ar parado, os valores obtidos são superiores aos repostados nas bibliografias existentes, principalmente para os descritos no primeiro experimento, o qual tende a um resfriamento por ar forçado (dado disponível nas bibliografias citadas).

Ainda sobre os valores obtidos experimentalmente para o coeficiente de transferência de calor convectivo, é possível notar que mesmos estes, em sua maioria, tendendo a um valor de resfriamento/congelamento por ar forçado de baixa velocidade (JAMES e James,2003), os equipamentos utilizados não permitiam tal ação, fato este que pode ser comprovado nos manuais dos mesmos. Como os valores informados para os coeficientes de transferência de calor convectivo não foram obtidos por meio de análise do processo, mas alcançados por otimização a partir do ajuste dos dados numérico e experimentais da temperatura da banana durante o congelamento, possivelmente geraram tal divergência. Da Figura 4.16 a Figura 4.19 são apresentados os perfis de temperatura durante o processo de congelamento, focando o comportamento térmico no produto antes, durante e depois do congelamento. A análise dos perfis ocorre em intervalos de tempo diferentes, tendo em vista o comportamento do produto para temperaturas distintas.

Figura 4.16 – Perfil de temperatura (°C) da banana durante o processo de congelamento com temperatura do meio de $T = -33\text{ °C}$. (A) $t = 600\text{ s}$; (B) $t = 1800\text{ s}$ e (C) $t = 7200\text{ s}$, cuja variação em Y é de 0 à 0,01381 m e em Z é de 0 à 0,06318 m.

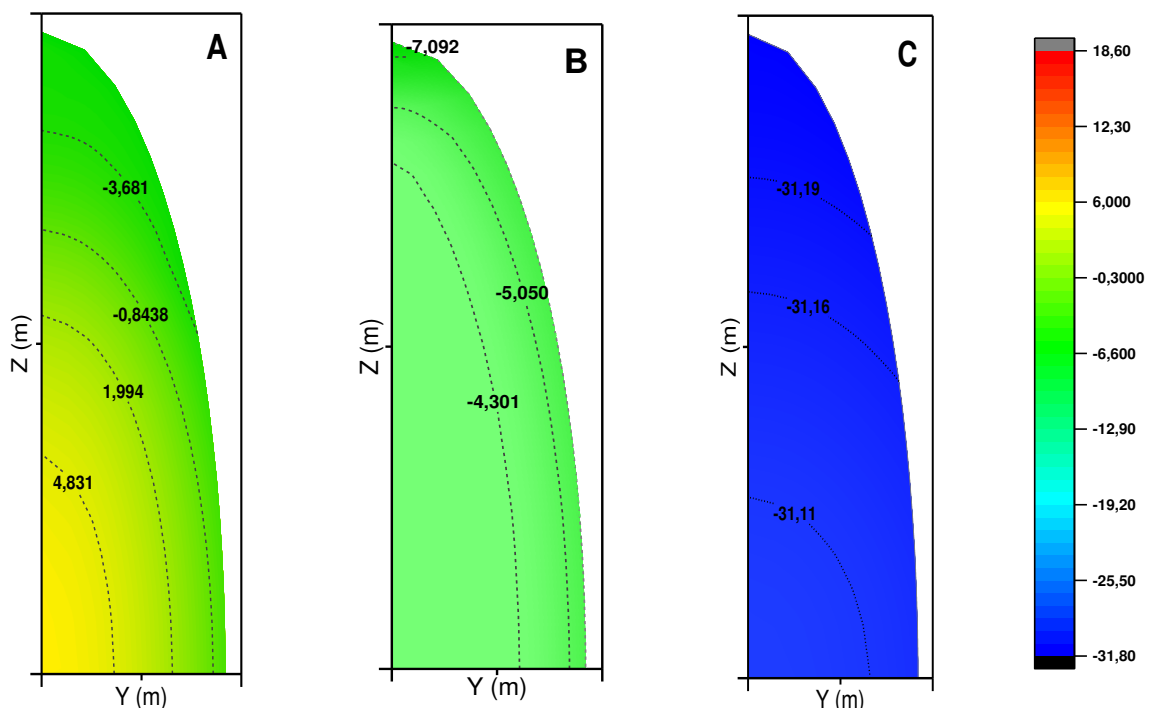


Figura 4.17 – Perfil de temperatura (°C) da banana durante o processo de congelamento com temperatura do meio de $T = -51\text{ °C}$. (A) $t = 600\text{ s}$; (B) $t = 1800\text{ s}$ e (C) $t = 7200\text{ s}$, cuja variação em Y é de 0 à 0,01441 m e em Z é de 0 à 0,06608 m.

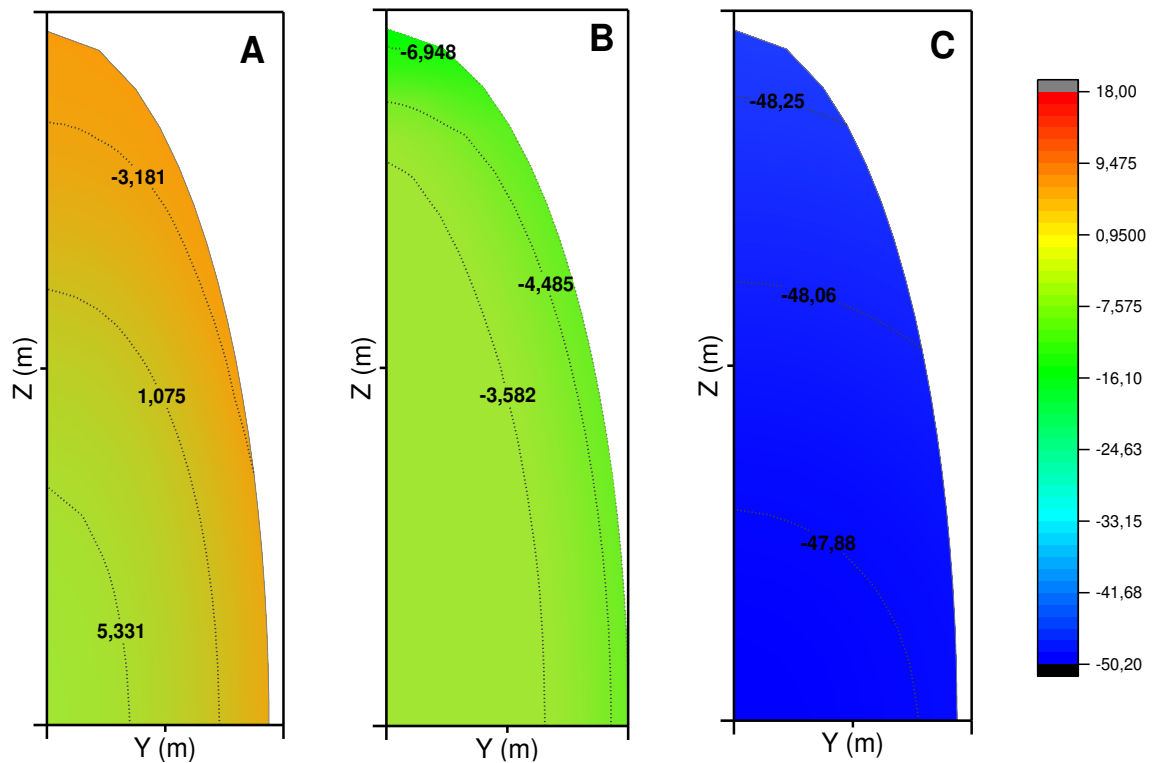


Figura 4.18 – Perfil de temperatura (°C) da banana durante o processo de congelamento com temperatura do meio de $T = -27\text{ °C}$. (A) $t = 600\text{ s}$; (B) $t = 3600\text{ s}$ e (C) $t = 14400\text{ s}$, cuja variação em Y é de 0 à 0,01433 m e em Z é de 0 à 0,06374 m.

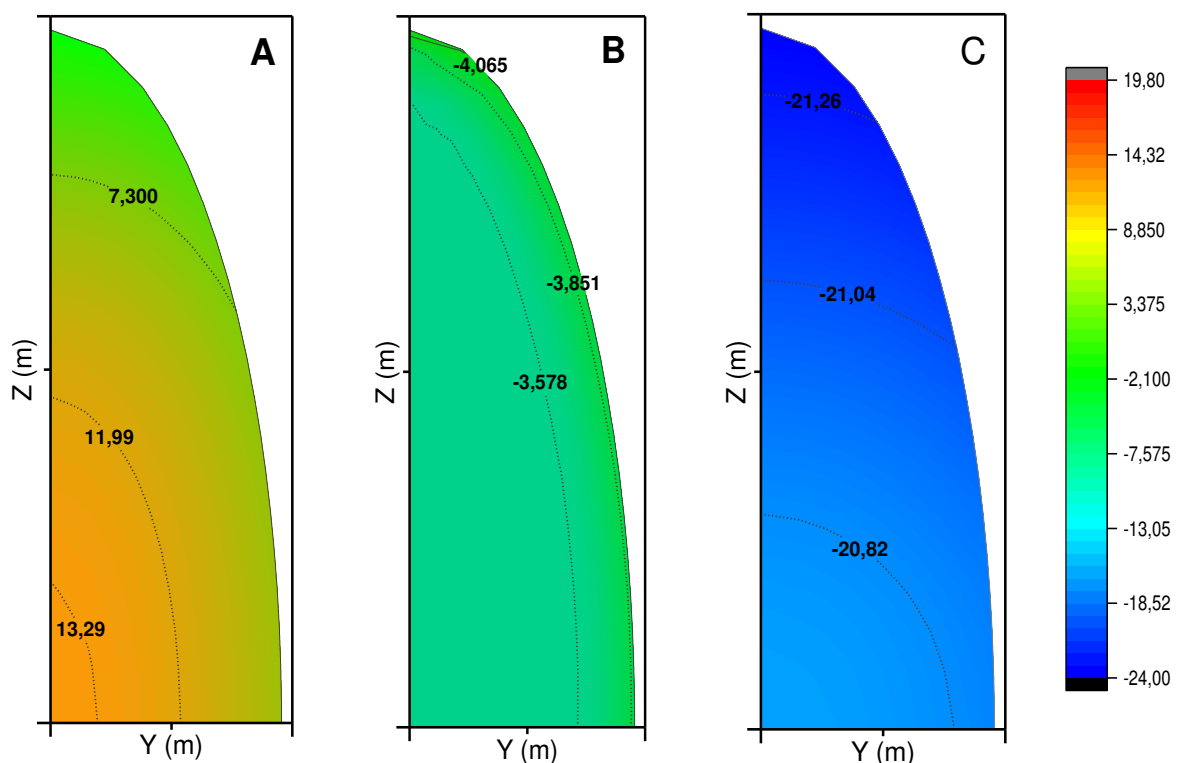
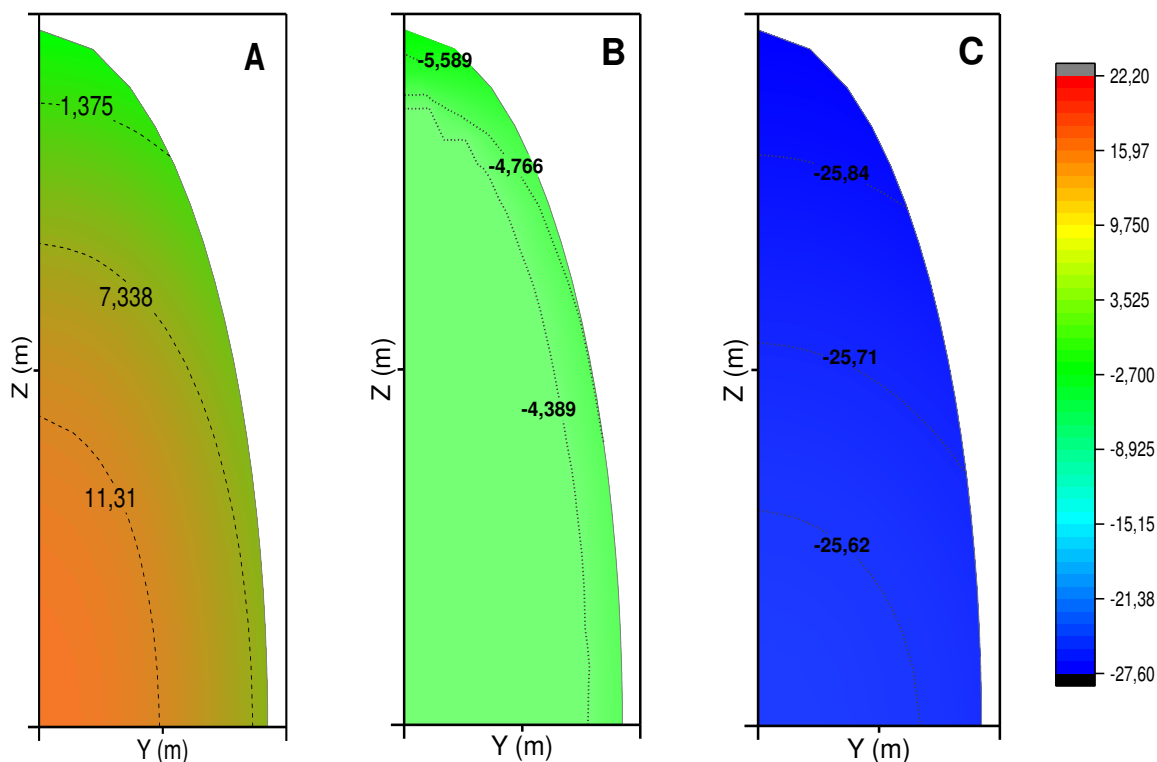


Figura 4.19 – Perfil de temperatura (°C) da banana durante o processo de congelamento com temperatura do meio de $T = -28\text{ °C}$. (A) $t = 600\text{ s}$; (B) $t = 3600\text{ s}$ e (C) $t = 10800\text{ s}$, cuja variação em Y é de 0 à 0,01479 m e em Z é de 0 à 0,05670 m.



4.2.3 Resultados obtidos com a secagem no liofilizador

Neste tópico serão apresentados os resultados das cinéticas de secagem apresentando a distribuição de temperatura no centro da banana em cada condição de secagem.

Na Figura 4.20 a Figura 4.23, apresentam-se a representação gráfica dos valores numéricos e experimentais da temperatura no centro da banana em função do tempo, durante a fase de secagem, para as temperaturas de sublimação de $-22,9\text{ a }-27,4\text{ °C}$.

Figura 4.20 – Comparação entre os valores numéricos e experimentais da temperatura no centro da banana em função do tempo para uma temperatura de sublimação de $-26,0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

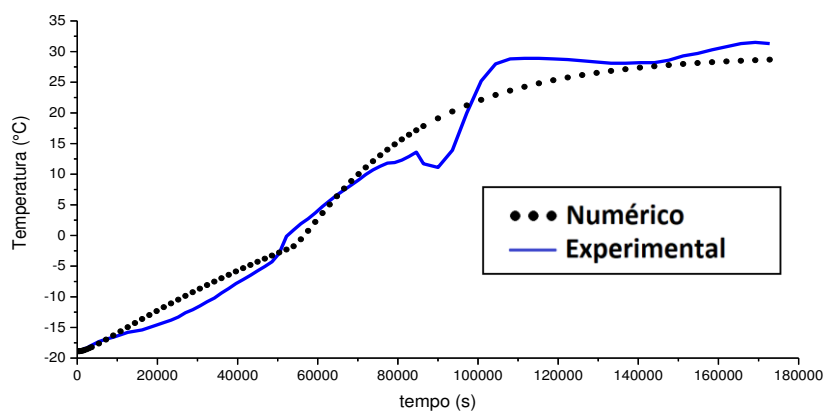


Figura 4.21 – Comparação entre os valores numéricos e experimentais da temperatura no centro da banana em função do tempo para uma temperatura de sublimação de $-27,4\text{ }^{\circ}\text{C}$.

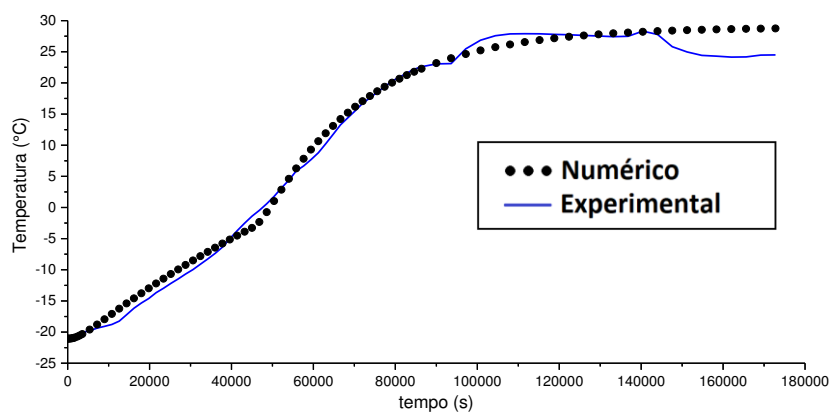


Figura 4.22 – Comparação entre os valores numéricos e experimentais da temperatura no centro da banana em função do tempo para uma temperatura de sublimação de $-26,6\text{ }^{\circ}\text{C}$.

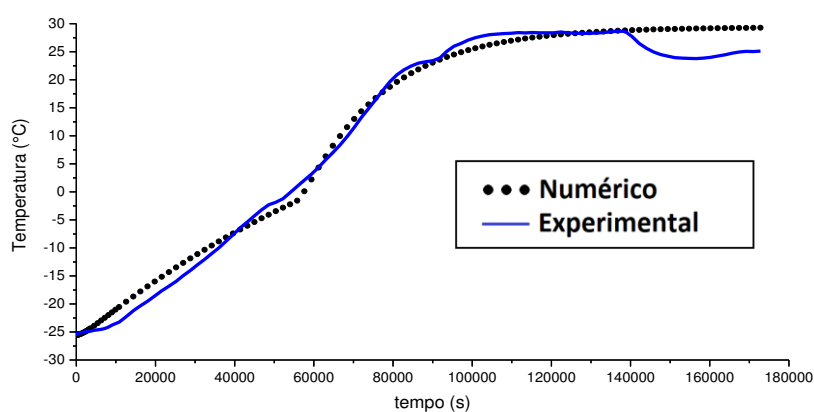
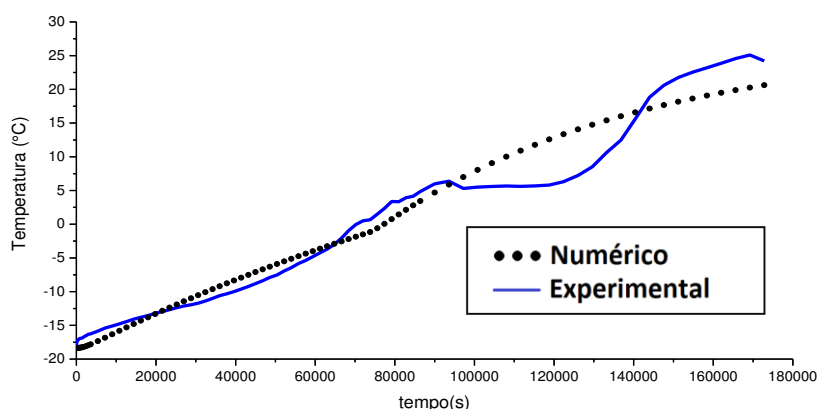


Figura 4.23 – Comparação entre os valores numéricos e experimentais da temperatura no centro da banana em função do tempo para uma temperatura de sublimação de $-22,9\text{ }^{\circ}\text{C}$



De modo similar ao estudo feito na fase de congelamento, torna-se interessante observar da Figura 4.20 a Figura 4.23. Na análise comparativa do comportamento térmico dos experimentos 2 e 3, com seus respectivos estudos numéricos, descritos na Figura 4.21 e Figura 4.22, verifica-se uma considerável concordância entre os dados durante a fase de secagem. Na Figura 4.20 e Figura 4.23 observa-se que, em determinado momento da análise comparativa entre o estudo experimental e numérico dos experimentos 1 e 4, respectivamente, há uma certa discrepância dos dados, em ambos os casos, quando a temperatura do produto é superior a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

O estudo da distribuição de temperatura no centro da banana durante a secagem no liofilizador, foi feito pela equação diferencial (3.50). As propriedades termofísicas da banana, que são condutividade térmica (λ), densidade (ρ) e calor específico (c_p), foram obtidas a partir dos métodos descritos na seção 3.4 e são apresentados na Tabela 4.8.

Para a avaliação do transporte de calor na superfície da banana, foi utilizado o mesmo conceito utilizado no congelamento, ou seja, o transporte de calor se dá por meio de convecção. Então, novamente considerou-se a condição de contorno de terceira espécie, na qual o fluxo de calor na superfície do material é proporcional à diferença entre a temperatura na superfície do material e a temperatura do meio (temperatura de equilíbrio). A constante de proporcionalidade h_{nv} (coeficiente de transferência de calor no vácuo) foi obtida por otimização a partir do ajuste dos dados

numérico e experimentais da temperatura da banana durante a secagem no liofilizador.

Na Tabela 4.13 estão descritos os dados temporais obtidos experimentalmente e numericamente, referente ao momento em que a temperatura do produto atinge em torno de 0 °C, e onde ela entra em equilíbrio, marcando assim o final da etapa de secagem primária, com as temperaturas de sublimação (T_{Sub}) de -22,9 a -27,4 °C. Já na Tabela 4.14 e na Tabela 4.15 estão descritos os dados que visam mostrar a equivalência entre os valores de temperatura obtidos experimentalmente e numericamente.

Analisando os dados temporais, apresentados na Tabela 4.13, com relação ao comportamento térmico entre os dados experimentais e numéricos até a temperatura chegar a 0 °C, percebe-se que há uma certa divergência entre os valores de chegada a temperatura informada. Já para a avaliação temporal das temperaturas acima de 0 °C até a temperatura chegar ao equilíbrio térmico, que como dito no parágrafo anterior marcaria a chegada ao final da etapa de secagem primária, não foi possível se comparar os resultados experimentais com os numéricos, tendo em vista que os dados numéricos apresentaram um ganho de energia, mesmo que este seja decrescente e não superior a 0,5 °C (diferença está entre os valores térmicos do tempo atual e do passado), a partir do tempo de detecção do equilíbrio térmico no estudo experimental. Entretanto vale notificar que para o 4º experimento, devido a chegada do final da secagem primária ser em uma temperatura muito menor que a detectada no interior da câmara de vácuo, os valores temporais não puderam ser analisados para a temperatura maior que 0 °C.

Na Tabela 4.14 são apresentados os valores médios entre as diferenças quadradas dos valores experimentais e numéricos, e o desvio padrão destas durante o processo de secagem. Já na Tabela 4.15 é apresentado a análise referente ao *ERMQ* entre as temperaturas experimentais e numéricas, para os mesmos instantes de tempo, durante a etapa de secagem no liofilizador. A avaliação na Tabela 4.15 se dará de duas formas, em que inicialmente a temperatura experimental é menor que 0 °C e posteriormente onde é maior que 0 °C.

Tabela 4.13 – Descrição dos dados temporais obtidos no experimento e numericamente durante a secagem das amostras.

| Experimento | T _{Sub} (°C) | Tempo para a temperatura chegar próxima a 0 °C | | | Tempo para atingir o equilíbrio térmico | | |
|-------------|--------------------------|--|-----------------|-----------------|---|-----------------|-----------------|
| | | Experimental (s) | Numérico (s) | Varição* (s) | Experimental (s) | Numérico (s) | Varição* (s) |
| 1 | -26,0 | 54489 | 58923 | 4434 | 108000 | - | - |
| 2 | -27,4 | 47629 | 51404 | 3775 | 108000 | - | - |
| 3 | -26,6 | 54218 | 57485 | 3267 | 112000 | - | - |
| 4 | -22,9 | 70233 | 77245 | 7012 | 90000 | - | - |

(*) Varição: (Valor Numérico – Valor Experimental)

Tabela 4.14 – Descrição dos dados gerados pela comparação entre os dados térmicos obtidos experimentalmente e numericamente durante a secagem das amostras no liofilizador.

| Experimento | T _{Sub} (°C) | $\bar{S}^2 \pm DP$ | |
|-------------|--------------------------|--------------------|---------------|
| | | Até 0 °C | Acima de 0 °C |
| 1 | -26,0 | 1,71 ± 2,17 | 9,95 ± 12,23 |
| 2 | -27,4 | 1,42 ± 1,29 | 3,70 ± 6,30 |
| 3 | -26,6 | 2,49 ± 2,17 | 6,12 ± 6,75 |
| 4 | -22,9 | 1,45 ± 0,96 | 15,53 ± 11,81 |

Tabela 4.15 – Diferenças térmicas totais entre os valores de *ERMQ* e do número de pontos utilizados, durante a secagem das amostras no liofilizador.

| Experimento | T _{Sub} (°C) | Análise para a temperatura chegar a 0 °C | | Análise para a temperatura maior que 0 °C | |
|-------------|--------------------------|--|----------------|---|----------------|
| | | <i>ERMQ</i> (°C ²) | Pontos totais* | <i>ERMQ</i> (°C ²) | Pontos totais* |
| 1 | -26,0 | 61,60 | 38 | 407,95 | 43 |
| 2 | -27,4 | 46,93 | 35 | 163,06 | 46 |
| 3 | -26,6 | 92,13 | 39 | 244,96 | 42 |
| 4 | -22,9 | 66,61 | 48 | 481,34 | 33 |

(*) Pontos totais equivale ao número de termos do somatório de *ERMQ* feitas até o estágio descrito.

Ao analisar em conjunto a Tabela 4.14 e a Tabela 4.15, observa-se que existe uma certa divergência entre os valores térmicos experimentais e os obtidos numericamente. Entretanto a divergência não é tão grande nos valores térmicos das temperaturas até 0 °C, quando comparado com algumas temperaturas acima de 0 °C. Os valores térmicos para as temperaturas abaixo da temperatura de sublimação do gelo, foram aplicados nas equações de Choi e Okos (1986), enquanto para as temperaturas acima da temperatura de sublimação seguiu-se o esquema descrito na seção 3.4 deste trabalho. A avaliação dos demais fatores mostrará a relevância e dará uma maior credibilidade a análise numérica.

Ao verificar os dados térmicos das temperaturas acima de 0 °C, até o instante onde a temperatura sai da estabilidade térmica, observa-se uma possibilidade do fim da secagem primária. A escolha dessa avaliação usa o fato descrito Patel *et al.* (2010) de que, quando a temperatura do produto se encontrar próxima a temperatura da fonte de calor, há um forte sinal que a secagem primária está próxima ao fim. Desta forma, ao avaliar os resultados numéricos com os dados experimentais teríamos os resultados descritos na Tabela 4.16

Tabela 4.16 – Descrição dos dados gerados pela comparação entre os dados térmicos obtidos experimentalmente e numericamente durante a secagem das amostras no liofilizador para temperatura maior que 0 °C e o fim da secagem primária.

| Experimento | T _{Sub} (°C) | $\bar{S}^2 \pm DP$ | ERMQ (°C ²) | Pontos totais* |
|-------------|--------------------------|--------------------|----------------------------|----------------|
| 1 | -26,0 | 10,99 ± 13,16 | 373,76 | 36 |
| 2 | -27,4 | 0,91 ± 1,09 | 31,92 | 37 |
| 3 | -26,6 | 1,74 ± 1,70 | 48,78 | 32 |
| 4 | -22,9 | 9,98 ± 9,22 | 159,68 | 18 |

(*) Pontos totais equivale ao número de termos do somatório de ERMQ feitas até o estágio descrito.

Os dados descritos na Tabela 4.16 demonstram um significativa diferença nos valores do ERMQ dos experimentos 2 e 3, tendo em vista que nesta tabela são considerados apenas os valores térmicos das temperaturas maiores do que 0 °C até o momento onde possivelmente se encerra a secagem primária. Para o experimento 1, pode-se observar na Figura 4.20 que próximo ao tempo de 84600 s começa uma

queda na temperatura do produto, sendo então retomado o aquecimento próximo ao tempo de 88200 s. Já no experimento 4, próximo ao tempo de 91800 s o produto estabiliza sua temperatura, possibilitando entender a aproximação com o fim da secagem primária, como descrito em parágrafo anterior, e entrando na secagem secundária a partir do tempo de 140400 s. Quando se analisa as diferenças térmicas removendo-se os valores posteriores ao fim da secagem primária, vê-se uma significativa diferença, a qual é descrita na Tabela 4.17.

Tabela 4.17 – Diferenças térmicas totais entre os valores de *ERMQ* e do número de pontos utilizados, das temperaturas acima de 0 °C e o fim da secagem primária durante a secagem das amostras no liofilizador.

| Experimento | Acima de 0 °C | | Acima de 0 °C até o fim da secagem primária | | Diferença | |
|-------------|--------------------------------|----------------|---|----------------|--------------------------------|----------------|
| | <i>ERMQ</i> (°C ²) | Pontos totais* | <i>ERMQ</i> (°C ²) | Pontos totais* | <i>ERMQ</i> (°C ²) | Pontos totais* |
| 1 | 407,95 | 43 | 373,76 | 36 | 39,73 | 7 |
| 2 | 163,06 | 46 | 31,92 | 37 | 131,14 | 9 |
| 3 | 244,96 | 42 | 48,78 | 30 | 196,18 | 12 |
| 4 | 481,34 | 33 | 159,68 | 18 | 321,66 | 15 |

(*) Pontos totais equivale ao número de termos do somatório de *ERMQ* feitas até o estágio descrito.

O valor da densidade (descrita na Tabela 4.8), foi obtida a partir da análise do valor da média aritmética das densidades do produto obtidos durante a secagem no liofilizador, como descrito na seção 3.4. O valor então obtido com a análise variou de 759 a 789 kg·m⁻³. Talla *et al.* (2004), descreveram que a densidade da banana, quando a mesma varia de 20 a 60 °C, variou entre 997 e 983 kg·m⁻³. No trabalho de Marques (2008) a densidade aparente das frutas tropicais liofilizadas variou entre 83,93 e 195,5 kg·m⁻³. Mattos e Mederos (2019), apresentaram a densidade de várias variedades de bananas, em que a temperatura de secagem variou de 20 a 40 °C, as quais ficaram entre 820 e 992 kg·m⁻³.

Mediante os dados da densidade descrito em algumas bibliografias para frutas tropicais, especificamente a da banana, em relação a utilizada neste trabalho, algumas ponderações devem ser feitas. A densidade variou mediante o processo de secagem, sendo que por liofilização os resultados de densidade foram menores que

outros métodos analisados. Ainda dentro do processo de liofilização, a densidade variou dependendo do pré-tratamento do produto no processo de liofilização. Outro fato importante é que nas literaturas apresentadas a densidade foi obtida apenas no final do processo. Logo, os valores aqui aplicados para o estudo numérico, podem ser considerados adequados, tendo em vista que, como mencionado no parágrafo anterior, eles fazem uma relação de média entre os valores obtidos durante todo o processo de secagem e não apenas no final do processo.

A condutividade térmica é uma importante propriedade do material ao analisar a secagem, em particular a liofilização, pois ela não depende apenas da pressão total, da natureza do gás circundante e da temperatura, mas também da porosidade e da concentração total de sólidos (Ratti, 2008). No trabalho de Marques (2008) estão presentes os seguintes valores de condutividade térmica efetiva para frutas liofilizadas: $0,03 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (Goiaba), $0,04 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (Abacaxi, Acerola e Papaya) e $0,05 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (Manga), sendo ainda citado o valor igual a $0,33 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ para a maçã (0,5 g/g sólido seco) (LOZANO *et al.*, 1979). Davies (1966) descreveu em seu trabalho que a condutividade térmica para maçã liofilizada era de $0,01 \text{ BTU}(\text{th}) \cdot \text{hour}^{-1}\cdot\text{ft}^{-1}\cdot^{\circ}\text{F}^{-1}$ ($0,0567 \text{ W m}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$), mesmo valor descrito Karel (2008), para alimentos liofilizados na presença de ar ou nitrogênio. Com base nas equações de Choi e Okos (1986) os valores de condutividade térmica obtidos para banana na liofilização, neste trabalho, variou de 0,219 a $0,256 \text{ W m}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$.

É notório que existe uma certa discrepância nos valores da condutividade térmica presentes nas bibliografias citadas no parágrafo anterior, com as obtidas nesta pesquisa e descritas na Tabela 4.8. Entretanto, deve-se utilizar a difusividade térmica para mostrar que há equivalência entre os mesmos. Tomemos então como base a expressão que pode ser utilizada para determinar o valor da difusividade térmica (m^2/s), denotada por α , descrita da forma $\alpha = \lambda/(\rho \cdot c_p)$. Então, de posse dos dados descritos na Tabela 4.8, para a fase de sublimação, e utilizando a equação informada temos que, os valores de difusividade térmica aplicados neste trabalho são $\alpha = 1,098 \cdot 10^{-7} \pm 9,283 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$. Observa-se agora os valores de α descritos no trabalho de Marques (2008), durante a liofilização, os quais assumem os seguintes resultados $\alpha = 1,232 \cdot 10^{-7} \pm 1,370 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$. Percebe-se então que a diferença

entre os dados médios de difusividade térmica apresentados é em torno de 10,9%, podendo-se então dizer que os dados de condutividade térmica determinados neste trabalho estão em consonância com os demais valores também aqui determinados e aplicados na simulação numérica.

Para o valor de capacidade térmica, pré-sublimação do gelo, a análise dos dados foi feita por meio das equações de Choi e Okos (1986). Já para o valor de capacidade térmica, a partir da sublimação do gelo, foi tomado o valor fixo de 2,8 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (Tabela 4.8), para todas as análises numéricas, valor este determinado pelo estudo dos dados, como descrito na seção 3.4. Nas bibliografias estudadas o valor apresentado da capacidade térmica é referente ao período a partir da sublimação do gelo. No trabalho de Gabas, *et al.* (2005), eles apresentaram a capacidade térmica de ameixas, em temperaturas em torno de 50 °C, para uma umidade (em base úmida) que varia de 0,142 à 0,804, obtendo um valor médio de 2,68 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Mykhailyk e Lebovka (2014) apresentaram a capacidade térmica da maçã fazendo a relação entre temperaturas (variando entre 283 à 363 K) e teor de umidade (variando entre 0 e 1 (g H₂O/g total)), obtendo valores que variam em média de 2,43 à 3,02 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, da menor para a maior temperatura, respectivamente. Ver-se então que existe uma boa aproximação do valor determinado neste trabalho, com os valores de capacidade térmica presentes em outras bibliografias.

A avaliação dos valores dos coeficientes de transferência de calor foi feita com bastante cuidado. Ressalta-se nesta pesquisa, o fato do equipamento de liofilização não possuir nenhum tipo de componente que fosse capaz de inserir energia térmica no ar, dentro da câmara, ou seja, o aquecimento no interior da câmara de liofilização foi feito pela incidência de energia do meio externo (radiação ou convecção) sobre a parede câmara do liofilizador. No trabalho de Saidi e Hosseini (2020) eles descreveram que, em um cilindro horizontal, a transferência de calor por convecção natural é afetada pela pressão do ar, onde uma pressão de ar mais alta causa uma melhor transferência de calor e reduz a resistência à transferência de calor, desta forma, por se tratar de uma experimentação feita no vácuo, o efeito da transferência de calor é muito baixa. Jafar e Farid (2003), acrescentaram em seus estudos o coeficiente de transferência de calor por contato, no qual este também pode trazer

uma diferença considerável, embora como já informado, não havia como aquecer o produto, a não ser pela temperatura do meio.

Wolff e Gibert. (1998) relataram que o coeficiente de transferência de calor depende da pressão e seu valor é de $4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ em 1 Pa, $50 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ em 100 Pa e $600 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ na pressão atmosférica. Saidi Saidi e Hosseini (2020), verificaram dois valores de coeficiente de transferência de calor, o convectivo e radiação, em que o menor valor obtido foi de $0,86 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$, para o convectivo, e $6,27 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$, para radiação, em uma temperatura de $40 \text{ }^\circ\text{C}$ há uma pressão de 18 Pa. Wang e Shi (1998), trabalhando na análise de liofilização em meios porosos insaturados, descreveram que o valor do coeficiente de transferência de calor por radiação, obtido experimentalmente para valores de baixa pressão e temperatura, foi de $6,7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$, mesmo valor usado por Khalloufi (2005) em seus estudos. Em seu trabalho, Wang e Shi (1997) apresentaram o coeficiente de transferência de calor para a situação de contato direto e radiação, no qual sobre a pressão de 15 Pa, obteve os valores de $67 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ e $6,7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$, para contato direto e radiação, respectivamente.

Diferentemente do que foi descrito nas bibliografias, em que em sua maioria apenas um único valor para o coeficiente de transferência de calor é aplicado no produto durante a análise do processo de secagem, foram utilizados, nesta pesquisa, valores diferenciados, em que a temperatura no centro do produto era menor ou igual a $0 \text{ }^\circ\text{C}$ e posteriormente superior a $0 \text{ }^\circ\text{C}$, como pode ser visto na Tabela 4.8 e Tabela 4.9. Esta aplicação se deu pelo fato da boa resposta a análise numérica feita durante a fase de secagem no liofilizador.

O valor dos coeficientes de transferência de calor determinados neste trabalho, para as temperaturas até $0 \text{ }^\circ\text{C}$ variaram de $0,0021$ a $0,0050 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Já para as temperaturas acima de $0 \text{ }^\circ\text{C}$ os valores determinados variaram de $0,0045$ a $0,0207 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Desta forma, ao avaliar os valores determinados neste trabalho é possível afirmar que a transferência de calor dentro da câmara realmente ocorre de forma convectiva. Essa afirmação é possível a partir da comparação dos dados de temperatura e pressão presentes na câmara com os descritos em bibliografias já citadas. A diferença, pode ter sido causada devido ao fato da temperatura do meio

interno a câmara não poder ter sido controlada, tendo crescido com o passar do tempo. Como descrito anteriormente, tanto a pressão quanto a temperatura são fundamentais para se ter uma boa avaliação da liofilização e conseqüentemente das componentes termo físicas do processo. Entretanto, a partir das análises das Tabela 4.14 e Tabela 4.15, ver-se que os resultados obtidos são extremamente satisfatórios, para os valores apresentados nas Tabela 4.8 e Tabela 4.9.

Da Figura 4.24 a Figura 4.27 são apresentados os perfis de temperatura durante o processo de secagem no liofilizador. Neles é possível verificar o comportamento térmico da banana nos períodos de antes e pós sublimação.

Figura 4.24 – Perfil de temperatura (°C) da banana durante o processo de secagem no liofilizador, com temperatura de sublimação de $T = -26\text{ }^{\circ}\text{C}$. (A) $t = 18000\text{ s}$; (B) $t = 36000\text{ s}$, (C) $t = 54000\text{ s}$, (D) $t = 72000\text{ s}$, (E) $t = 108000\text{ s}$ e (F) $t = 144000\text{ s}$, cuja a variação em Y é de 0 à 0,01348 m e em Z é de 0 à 0,06238 m.

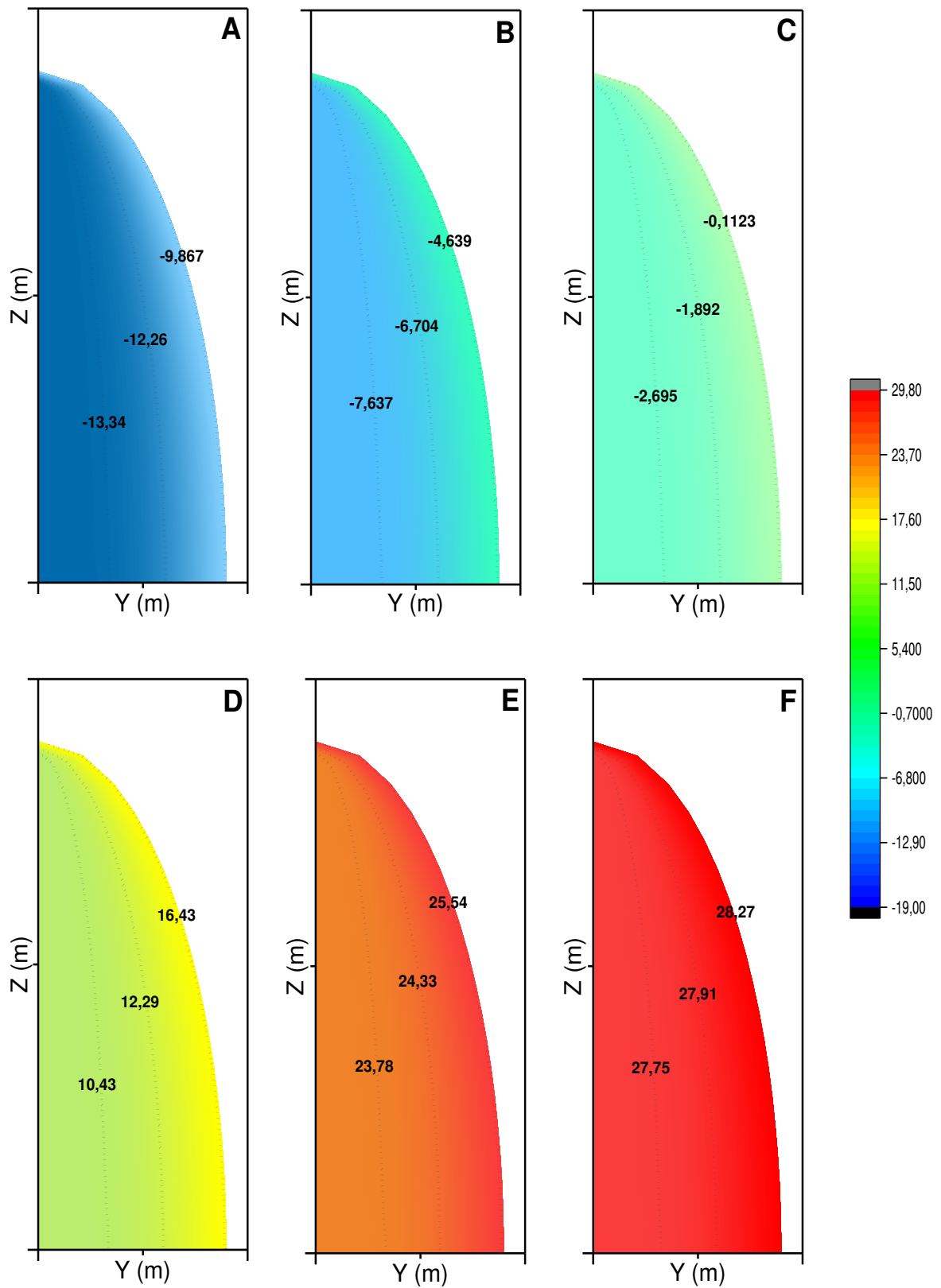


Figura 4.25 – Perfil de temperatura (°C) da banana durante o processo de secagem no liofilizador, com temperatura de sublimação de $T = -27,4$ °C. (A) $t = 18000$ s; (B) $t = 36000$ s, (C) $t = 46800$ s, (D) $t = 72000$ s, (E) $t = 108000$ s e (F) $t = 144000$ s, cuja a variação em Y é de 0 à 0,01406 m e em Z é de 0 à 0,06563 m.

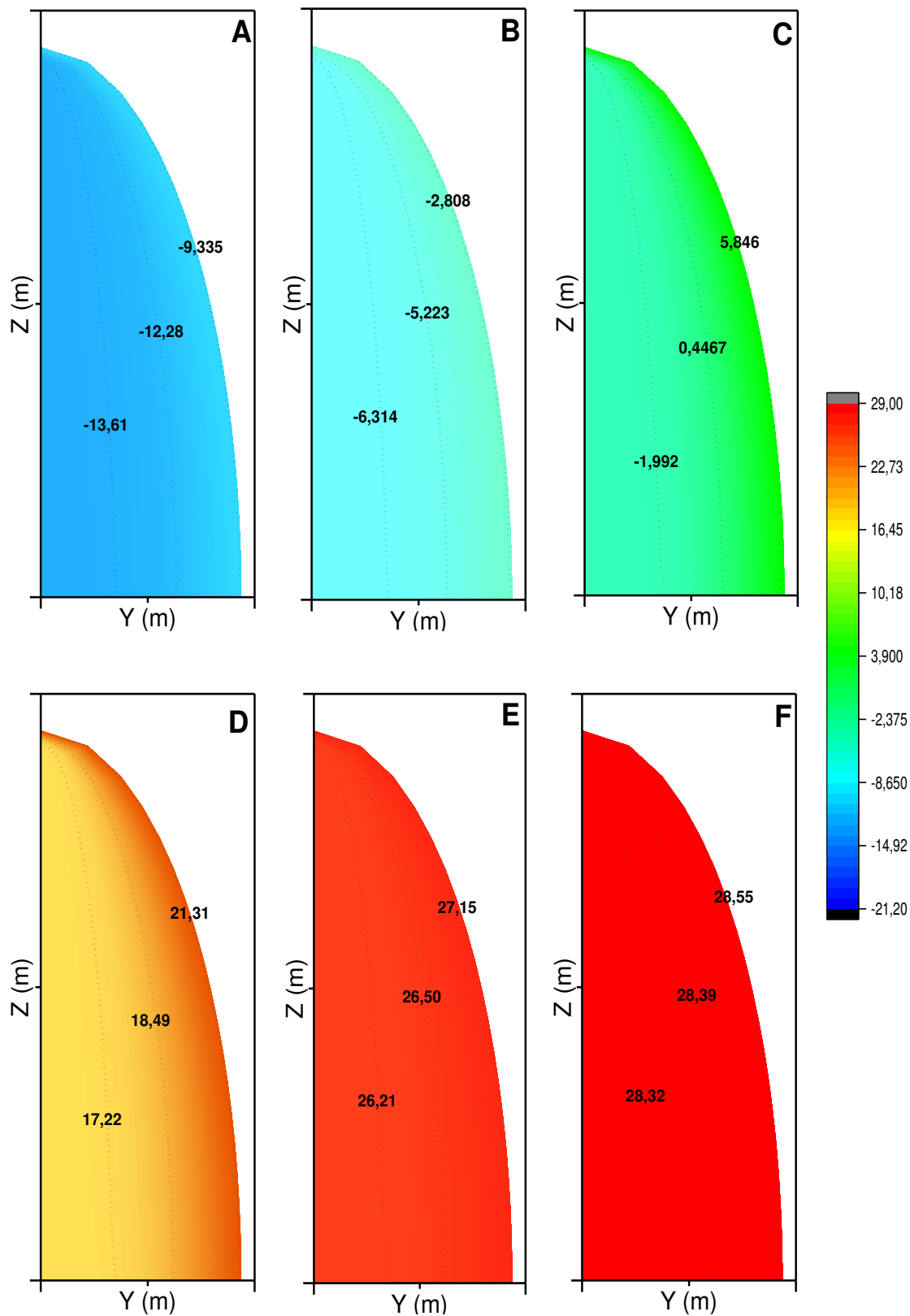


Figura 4.26 – Perfil de temperatura (°C) da banana durante o processo de secagem no liofilizador, com temperatura de sublimação de $T = -26,6$ °C. (A) $t = 18000$ s; (B) $t = 36000$ s, (C) $t = 54000$ s, (D) $t = 72000$ s, (E) $t = 108000$ s e (F) $t = 144000$ s, cuja variação em Y é de 0 à 0,01392 m e em Z é de 0 à 0,06334 m.

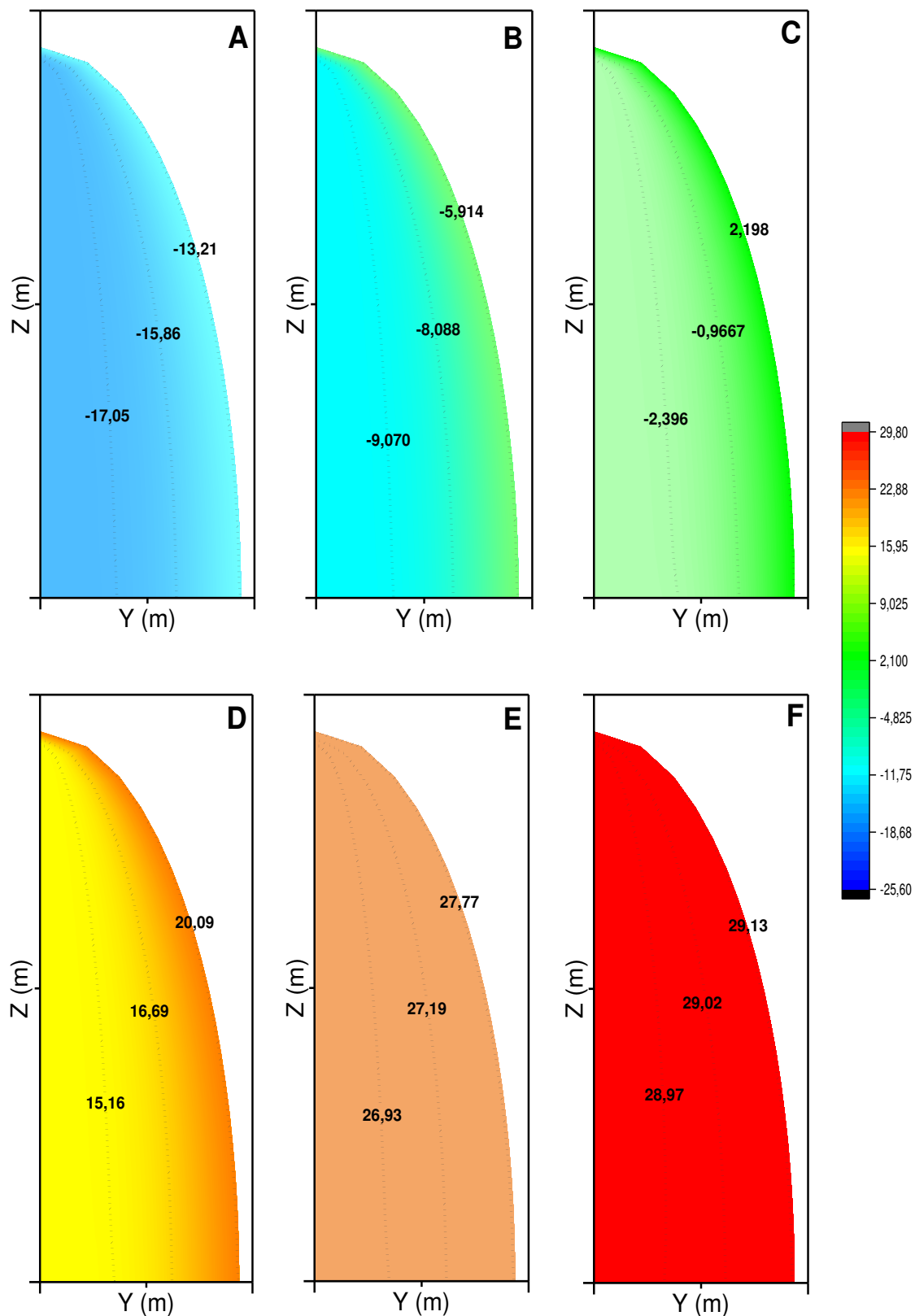
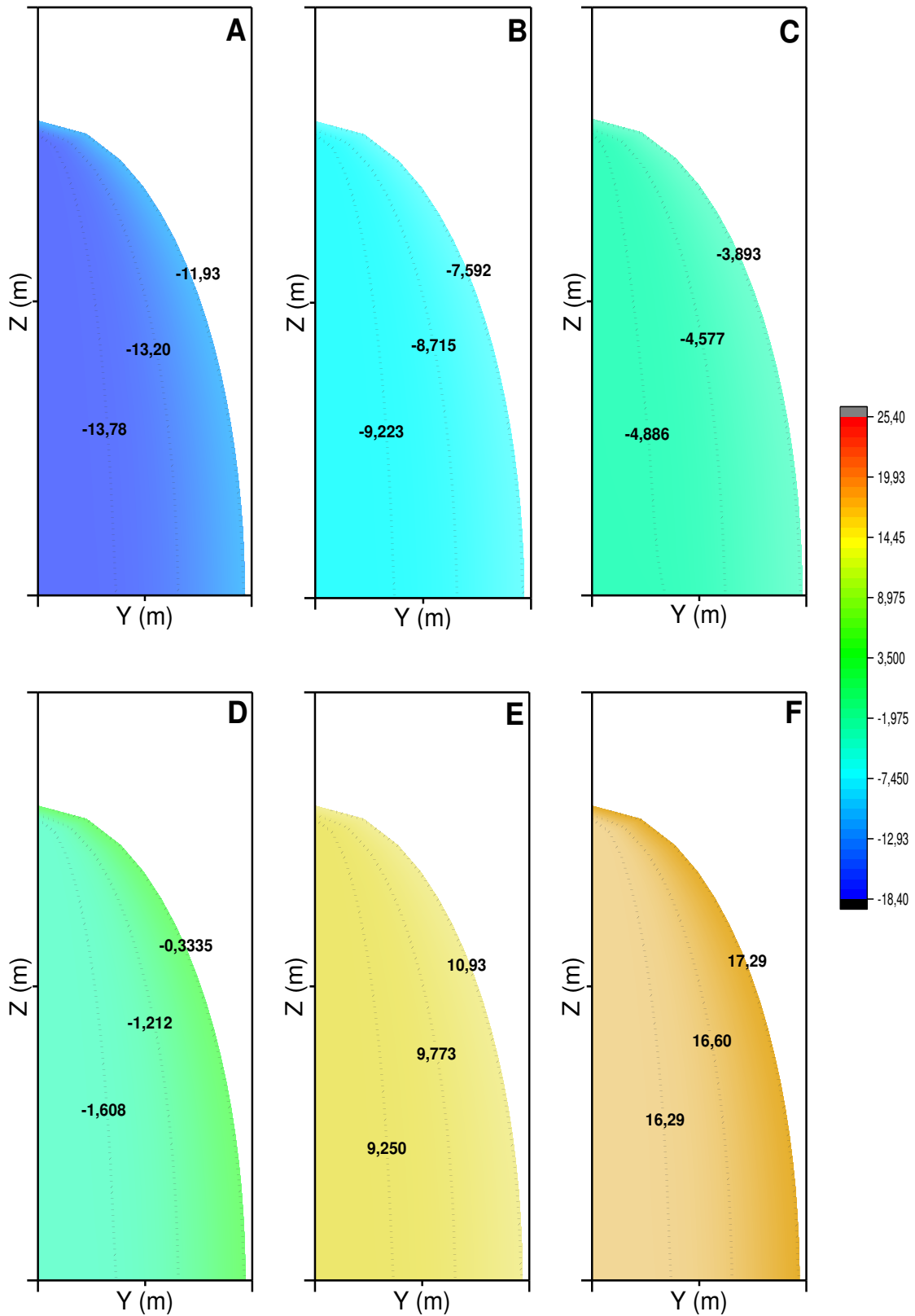


Figura 4.27 – Perfil de temperatura (°C) da banana durante o processo de secagem no liofilizador, com temperatura de sublimação de $T = -22,9$ °C. (A) $t = 18000$ s; (B) $t = 36000$ s, (C) $t = 72000$ s, (D) $t = 75600$ s, (E) $t = 108000$ s e (F) $t = 144000$ s, cuja variação em Y é de 0 à 0,01452 m e em Z é de 0 à 0,05649 m.



4.3 Comparação e análise entre etapas da liofilização

A partir dos dados obtidos experimentalmente e da análise destes para se tentar descrever computacionalmente o comportamento térmico em frutas com formato esferoidal prolato, durante o processo de liofilização, pode-se buscar o entendimento dos processos físico-químicos ocorridos em cada uma das etapas do processo.

Inicialmente observa-se os comportamentos térmicos ocorridos durante a liofilização. Para isso é necessário verificar o comportamento na fase de congelamento, representado da Figura 4.16 a Figura 4.19, cujo comportamento na fase de secagem está representado pelas Figura 4.24 a Figura 4.27. De acordo com as imagens, percebe-se que a troca térmica ocorre com maior intensidade durante o processo de congelamento do que durante a secagem no liofilizador. Sendo assim, pode-se afirmar que os gradientes de temperatura são maiores o processo de congelamento em comparação ao processo secagem feito no liofilizador. O fato apenas corrobora com o que já fora mencionado anteriormente, no contexto descrito por Saidi Saidi e Hosseini (2020) a respeito da transferência de calor por convecção natural ser afetada pela pressão do ar, em que uma pressão de ar mais alta causa uma melhor transferência de calor e reduz a resistência à transferência de calor.

A diferença considerável entre os gradientes de temperatura na fase de congelamento com relação a fase de secagem, refletem diretamente no tempo de cada fase do processo, sendo o tempo da fase de secagem no mínimo 8 vezes maior do que a fase de congelamento. Lembrando que, em ambas as fases do processo de liofilização foi aplicado a condução de calor por convecção natural.

Ao observar os valores descritos para a densidade na fase de congelamento e na fase de secagem, ver-se que durante o momento em que a água está congelada, os valores em ambas a fases são tecnicamente similares. Entretanto, quando observar-se os valores da densidade para o momento em que a água, no produto, está sendo resfriamento, esta possui valores maiores que a densidade do material, quando a mesma se encontra na fase a partir da sublimação do gelo. Vale lembrar

que, durante a fase de secagem a densidade vai diminuindo (no qual o produto chega a perder no mínimo 68,7%) até que estabiliza durante o estágio de secagem primária, alternando durante o período de secagem secundária. Esse fato é mais um dos motivos do porquê o material aquece de maneira mais lenta, na fase de secagem do que resfria no congelamento, e a densidade aumenta (mesmo que de maneira não tão significativa) com o tempo.

A análise da condutividade térmica entre a fase de congelamento e a de secagem segue a mesma observação feita com a densidade. Desta forma observa-se que, quando a água está congelada, os valores são similares nas duas fases. Entretanto, devido a saída do material, a partir da sublimação do gelo, a condutividade térmica tende a ser menor, do que na fase de resfriamento do material. Mas os valores aqui descritos não são tão baixos, quanto os descritos nas bibliografias aqui apresentadas, pois leva-se em consideração a condutividade dos demais componentes do produto, mantendo-se o valor destes é similar aos descritos pelas equações de Choi e Okos (1986), variando apenas pela saída da água durante o processo.

Novamente utilizando-se as equações de Choi e Okos (1986), agora na determinação do calor específico nas fases de congelamento e secagem, observou-se que, enquanto o material encontra-se congelado, nestas há uma proximidade entre os valores das duas fases. Entretanto para a fase de secagem na etapa de sublimação do gelo fora utilizado um valor fixo em todos os experimentos, tendo em vista que não há equação que seja capaz de determinar os valores do calor específico durante esta etapa do processo e devido o comportamento dos resultados numéricos obtidos nas simulações.

Os detalhes que mais chamam atenção é a análise comparativa entre os coeficientes de transferência de calor na fase de congelamento e na fase de secagem no liofilizador. É notório a diferença dos valores, os quais estão descritos da Tabela 4.7 e Tabela 4.9, sendo observado que no congelamento os valores são extremamente maiores que na secagem no liofilizador. Esses valores se referem a diferença significativa da pressão, a qual tende, novamente citando Saidi Saidi e Hosseini

(2020), que afirmaram que uma pressão de ar mais alta causa uma melhor transferência de calor e reduz a resistência à transferência de calor. Devido ao coeficiente de transferência de calor ser então tão divergente (em valores), entre as fases, vai refletir diretamente no tempo de cada fase de processo.

4.4 Vantagens e considerações do modelo proposto

Tendo em vista tudo que fora apresentado até agora, pode-se dizer que o modelo proposto neste trabalho apresenta vantagens algumas vantagens e limitações. São elas:

Vantagens

1. O modelo descrito pode ser aplicado a corpos com geometria diversas, em que estas variam de esferas à cilindros finitos;
2. A possibilidade de se trabalhar um problema tridimensional de forma bidimensional, desde que o sólido possa ser obtido por revolução;
3. O modelo prevê o comportamento térmico no produto durante o processo de liofilização, o que ajuda no controle de qualidade.

Considerações

1. O modelo não é tão representativo, na etapa de congelamento, durante a mudança de fase para a solidificação;
2. Considera-se, para os estudos, que a água presente no material é sempre pura;
3. Não há implementação de dados, sobre as mudanças provocadas por solutos e/ou substâncias no produto, durante o processo, o que pode comprometer a análise;
4. O modelo não pode ser aplicado no estudo das transferências de calor de mais um produto por vez.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Foram apresentadas, neste capítulo, as conclusões relativas às pesquisas realizadas neste trabalho. Espera-se, portanto, que as mesmas sejam úteis aos pesquisadores que trabalham com liofilização de materiais biológicos com geometria complexa, com a utilização das expressões matemáticas desenvolvidas e do programa desenvolvido para este fim.

5.1 – Conclusões

A partir do conjunto de experimentos durante o processo de liofilização na banana, pode-se concluir que:

a) Experimental

- A temperatura do ar durante a fase de congelamento, no processo de liofilização, tem influência na cinética de congelamento, ou seja, quanto menor o valor da temperatura do ar, maior é a velocidade de congelamento e, portanto, o material resfria e congela mais rápido;
- O tempo total de congelamento do material, de modo que sua temperatura estivesse em equilíbrio térmico não ultrapassou o tempo de 7 h, para temperatura do meio menores ou iguais a -27 °C ;
- A transferência de calor sofrida pelo produto durante a fase de congelamento é muito maior que a sofrida pelo produto durante a fase de secagem, tendo em vista seus tempos de processamento;

- Na fase de secagem, o aquecimento do produto foi precedido, na maioria dos experimentos, com a diminuição de temperatura até uma estabilização térmica. Essa estabilização térmica não ultrapassou o tempo máximo de 1 (uma) hora;
- A estabilidade térmica nos produtos durante a secagem, a qual indicava o fim da fase de secagem primária, ocorre próximo aos 104.500 s, em todos os experimentos;
- Apesar da variação na pressão no interior da câmara, o comportamento das curvas de aquecimento é similar em todos os casos analisados, mostrando que a pressão não gera influência significativa no comportamento térmico;
- A perda de volume do material durante a fase de secagem está dentro do esperado para produtos liofilizados;
- Em todos os casos estudados para a secagem, a análise é realizada no produto para etapa da secagem primária, devido há limitações dos equipamentos utilizados;

b) Numérica

- O tratamento matemático utilizado para se obter a solução numérica da equação de difusão em coordenadas esféricas prolata com condição de contorno convectiva na superfície, tem-se demonstrado ser o mais adequado;
- A solução numérica possibilita obter a distribuição interna da grandeza requerida, como também a sua cinética de difusão, em corpos com geometria na forma de esferoides prolatos;
- O método de volumes finitos demonstra ser adequado para discretizar a equação de difusão no sistema de coordenadas esféricas prolato, que possibilitou prever o fenômeno de transferência de calor no interior do corpo estudado, nas duas fases do processo de liofilização;

- Os resultados numéricos, para a fase de congelamento, apresentaram boa concordância com os dados experimentais da temperatura do corpo, durante a fase de resfriamento. Entretanto, para as fases de cristalização e pós-cristalização os dados não foram muito concordantes;
- A modelagem matemática necessita de um maior estudo e detalhamento das prováveis reações e variações ocorridas em produtos biológicos durante a fase de cristalização e pós-cristalização;
- A metodologia usada para estimar os coeficientes de transferência de calor, durante a fase de congelamento, é considerada satisfatória;
- Os resultados numéricos, para a fase de secagem, apresentaram uma boa concordância com os dados experimentais da temperatura do corpo, mostrando assim que a metodologia usada para estimar os coeficientes de transferência de calor é satisfatória;
- A simulação numérica analisou a secagem até o final da etapa de secagem primária do material;
- A análise numérica gerou resultados mais satisfatórios nos experimentos na qual não ocorreram mudanças abruptas de temperatura durante a fase de secagem, mostrando assim que há uma grande possibilidade de melhoramento de precisão dos resultados numéricos para com os experimentais, em condições de laboratório mais controladas;
- A simulação numérica não foi capaz de descrever a curva inicial de aquecimento do material, durante a fase de secagem, possivelmente devido ao comportamento dos demais componentes do material, além da água;
- Os gradientes de temperatura, durante a fase de secagem, são extremamente baixos no centro do material, tendendo a zero durante a fase final da secagem primária, a qual geralmente tinha início geralmente em torno de $t = 1740$ min;

- Durante a secagem na câmara de vácuo, ao se aproximar da a temperatura de 0 °C, ocorrerá um ganho abrupto de energia. Esse ganho de energia foi descrito pela simulação numérica, somente após a aplicação de coeficientes de transferência de calor distintos para a simulação numérica, a partir de 0 °C;
- Próximo a temperatura de 0 °C, detectada no centro do material, o corpo apresentou as maiores diferenças térmica descritas numericamente, o que conseqüentemente levou a maior diferença entre os gradientes de temperatura no material;
- O valor fixo do calor específico, em todos os experimentos, durante a etapa de sublimação do gelo, foi tomado com base nos resultados obtidos na simulação numérica e de dados existentes nas bibliografias;

5.2 – Sugestões para futuros trabalhos

- Aplicar os modelos apresentados neste trabalho a liofilização de outros tipos de produtos biológicos com formato esferoidal prolato;
- Realizar estudo sobre a qualidade do material, quanto a composição físico-química e organoléptica, após o processo de liofilização;
- Melhorar os modelos para descrever a liofilização de produtos biológicos na forma de esferoide prolato, com uma análise tridimensional, considerando-se as relações físico-químicas em cada uma das etapas, uma difusividade variável e utilizar os dados desta pesquisa para validá-los;
- Analisar a influência da transferência de massa, na transferência de calor, durante o processo de liofilização.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAMOWITZ, M.; STEGUN, I. A. **Handbook of mathematical functions with formulas, graphs, and mathematical tables. 10^a ed.**. National Bureau of Standards Applied Mathematics Series 55, 1972. 1046p.

ADAMS, G. D. J.; COOK, I.; WARD, K. R. **The principles of freeze-drying.** In: WOLKERS, W. F.; OLDENHOF, H. (Org.). Cryopreservation and freeze-drying protocols, 3^a ed. New York: Humana Press, 2015, p.121-143.

AHMED, J. **Thermal phase transitions in food.** In: FARID, M. M. (Org.). Mathematical modeling of food processing, Contemporary Food Engineering, CRC Press, cap. 9, p. 225-250, 2010.

AHMED, J.; RAHMAN, M. S. **Glass transition in foods.** In: RAO, M. A.; RIZVI, S. S. H.; DATTA, A. K.; AHMED, J. (Org.). Engineering properties of foods, 4a. ed., CRC Press, cap. 4, 2014. p.93-120.

ALMEIDA, B. G.; FREITAS, P. L. de; TEIXEIRA, W. G.; VIANA, J. H. M.; DONAGEMMA, G.K. **Métodos de análise de solo: Porosidade.** In: TEIXEIRA, P. C.; DONAGEMMA, G. K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G. (Org.). Manual de métodos de análise de solo, 3 a. ed. Brasília DF: Embrapa, v. 1, p. 82-94, 2017.

AMORIM, H. C. **Modelagem e simulação da transferência de calor em alimentos com esferoidal prolata. Estudo de caso: Resfriamento e congelamento de banana.** Dissertação (Mestrado em ENGENHARIA MECÂNICA) – Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, p. 114. 2016.

ANALITICA. Disponível em: <<https://www.analiticaweb.com.br/p.php?tit=liofilizador-liofilizador-industrial-liofilizador-de-bancada-liofilizador-piloto-liofilizador-laboratorio&Bid=p46bc94725143e>>. Acesso em: 10 jun. 2021.

ANOVITZ, L. M.; COLE, D. R. Characterization and analysis of porosity and pore structures. **Journal Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 80, n. 1.p. 61-164, 2015.

ASHRAE Handbook – Fundamentals, American Society of Heating, Refrigerating, and Air Conditioning Engineers, Atlanta, 2006.

BARBOSA-CÁNOVAS, G. V.; VEGA-MERCADO, H. **Dehydration of foods.** Editora Springer Science+Business Media Dordrecht, 1996, cap 7, p. 229–264.

BARLEY, J. **Basic principles of freeze drying.** Disponível em: <<https://www.spscientific.com/freeze-drying-lyophilization-basics/>>. Acesso em: 19 set. 2018.

BARRICO, C. M. C. S. **Métodos numéricos iterativos**. Cap. 3. Disponível em <<https://www.di.ubi.pt/~cbarrico/Disciplinas/ComputacaoCientifica/Downloads/Capitulo%203%20-%20Metodos%20Numericos%20Iterativos.pdf>>. Acesso em 03 out 17.

BARROS, S. L. S.; ALMEIDA, M. A. T. **Introdução às ciências físicas II – Módulo 5** – Volume 5. Rio de Janeiro: Fundação CECIERJ, 2003, v. 1. 147p.

BERK, Z. **Food process engineering and technology**, 2a. ed. London. Elsevier Inc, 2013. p. 567-582.

BHATTA, S.; JANEZIC, T. S.; RATTI, C. **Freeze-drying of plant-based foods**. *Foods*, v. 9, n. 1, p. 1-22, 2020.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Transport phenomena**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 912 p, 2001.

BOSS, E. A.; MACIEL FILHO, R.; TOLEDO, E. C. V. Freeze drying process: Real time model and optimization. *Chemical Engineering and Processing*, v. 43, p. 1475-1485, 2004.

BRANDÃO DE MIRANDA, H. C. **Interpretação conjunta de dados de GPR e medidas de permeabilidade sobre um análogo de reservatório siliciclástico falhado na Bacia de Tucano, NE do Brasil**. Dissertação (Mestrado em Geofísica) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, p. 106, 2004.

BRANDÃO, V. A. A. **Resfriamento e congelamento de sólidos com forma complexa via técnica da fluidodinâmica computacional. Estudo de caso: pedúnculo do caju**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2016. 158p.

BRIAN, A. F.; BRYAN, R. B. **Evaluation of thermophysical property models for foods**. *Journal HVAC & R Research*, volume 7, n° 4. Editora Taylor and Francis Group, 2001, p. 311-330.

CANCÈS, C.; OMNES, P. **Finite volumes for complex applications VIII - Methods and theoretical aspects**. Springer Proceedings in Mathematics & Statistics, Volume 199. Lille, France, Springer, 2017. 476 p.

CARMO, J. E. F. **Fenômenos de difusão transiente em sólidos esferoidais oblato. Estudo de caso: Secagem de lentilhas**. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, p. 163. 2004.

CARTIER, R. M.; DASHIELL, T. R.; CLANCY III, J. O. **Freeze drying – Theoretical Considerations and Application**. Disponível em <<https://apps.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/252412.pdf>>. Acesso em 20 abr 19.

CELESTINO, S. M. C. **Princípios de secagem de alimentos, Documento 276**. In: Embrapa Cerrados – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2010. Planatina, Distrito Federal, 2010.

CHAKRABORTY, R.; SAHA, A. K.; BHATTACHARY, P. Modeling and simulation of parametric sensitivity in primary freeze-drying of foodstuffs. **Journal Separation and Purification Technology**, v 49, n. 3, p. 258-263, 2006.

CHOI, Y.; OKOS, M. R. **Effects of temperature and composition on the thermal properties of foods**. In: LEMAUGUER, M.; JELEN, M. (Org.). Food Engineering and Process Applications. Elsevier Applied Science Publishers, 1986. p.93-101.

CINTRA, P. **Métodos de conservação dos alimentos**. Disponível em: <<https://nutrisaude14.files.wordpress.com/2014/11/mc3a9todos-de-conservac3a7c3a3o-dos-alimentos-2014.pdf>>. Acessado em: 01 dez. 2017.

COSTA, C. T. F. da. **Introdução aos métodos numéricos**. Apostila do curso oferecido pela Universidade Federal do Ceará, Campus Cariri, 2010, pag 8-9.

DAVIES, P. H. **Freeze-drying rates of apple and potato tissue. 1966**. Disponível em <<https://open.library.ubc.ca/media/download/pdf/831/1.0104719/1>>. Acessado em: 01 de março de 2018.

DERAL - Departamento de Economia Rural **Fruticultura. Análise da conjuntura**. Disponível em: <https://www.agricultura.pr.gov.br/sites/default/arquivos_restritos/files/documento/2020-01/fruticultura_2020.pdf>. Acesso em: 01 nov 2020.

Direct Industry. Disponível em: <<https://www.directindustry.com/pt/prod/icf-welko/product-53030-1461519.html>>. Acesso em: 10 jun. 2021.

DOGAN, H.; KOKINI, J. L. Rheological properties of foods. In: HELDMAN, D. R.; LUND, D. B. (Org.). Handbook of food engineering, 2a. ed., **Food Science and Technology**, v. 161, CRC Press, 2006, cap. 1, p. 1-124.

EFPS – European Food Processing Systems. Disponível em: <<https://efps.gr/products/dryers-particle-processing-plants/freeze-dryers/ray-freeze-dryer/>>. Acesso em: 10 jun. 2021.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Artigo – Alimentos para o mundo**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/47327924/artigo---alimentos-para-o-mundo>>. Acesso em: dez. 2020.

ERDOGDU, F.; LINKE, M.; PRAEGER, U.; GEYER, M.; SCHLUTER, O. Experimental determination of thermal conductivity and thermal diffusivity of whole green (unripe) and yellow (ripe) Cavendish bananas under cooling conditions. **Journal of Food Engineering**, v. 128, p. 46-52, 2014.

EYMARD, R.; GALLOUËT, T.; HERBIN, R. **Finite volume methods**. In: CIARLET, P. G.; LIONS, J. L. Handbook of numerical analysis, North-Holland, Amsterdam, Elsevier Science B.V., v. 7, 2000, p. 713-1020.

FAN, K.; ZHANG, M.; MUJUMDAR, A. S. **Recent developments in high efficient freeze-drying of fruits and vegetables assisted by microwave: A review. Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Taylor and Francis Group, p. 1-10, 2018.

FAO - Organização das Nações Unidas para a alimentação e a Agricultura. **Perdas e desperdícios de alimentos na América Latina e no Caribe**. Disponível em: <<http://www.fao.org/americas/noticias/ver/pt/c/239394/>>. Acesso em: 10 set. 2017.

FARIAS, R. P. **Secagem de banana em estufa: Efeitos térmicos e geométricos**. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, p. 160. 2011.

FELLOWS, P. J. **Food processing technology: Principles and practice, 4a. ed.** Woodhead Publishing Limited, 2017.

FERNANDES, J. S.; COSTA, O. S.; SALES, J. S.; VIEIRA, J. A. **Estimativa da difusividade térmica do requeijão cremoso tradicional sob resfriamento**. Disponível em <<https://www.revista.ueg.br/index.php/mirante/article/view/9309/6861>>. Acesso em: 01 nov 2020.

FIGLIOLA, R.; BEASLEY, D. **Theory and design for mechanical measurement**. ed. John Wiley and Son, 1995.

FORTES, M.; OKOS, M. R. **Drying theories: their bases and limitations as applied to foods and grains**. In: MUJUMDAR, A. S. *Advances in drying*. Washington, Hemisphere Publishing Corporation, v. 1, 1980, cap. 5, p. 119-154.

FRANCO, C. M. R. **Modelagem, simulação e experimentação da secagem contínua e intermitente de sólidos elipsoidais. estudo de caso: secagem de grãos de arroz em casca**. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, 262p. 2016.

FUHRMANN, J.; OHLBERGER, M.; ROHDE, C. **Finite volumes for complex applications VIII - Methods and theoretical aspects**, Springer Proceedings in Mathematics & Statistics, Volume 77. Berlin, Springer, 2014. 468p.

GABAS, A. L.; MARRA JUNIOR, W. D.; TELIS-ROMERO, J.; TELIS, V. R. N. **Changes of density, thermal conductivity, thermal diffusivity, and specific heat of plums during drying. Journal International Journal of Food Properties**, v. 8, n. 2, p. 233-242, 2005.

GEORGE, J. P.; DATTA, A. K. Development and validation of heat and mass transfer models for freeze-drying of vegetable slices. **Journal of Food Engineering**, v. 52, n. 1, p. 89-93, 2002.

GHANBARIAN, B.; HUNT, A. G.; EWING, R. P.; SAHIMI, M. Tortuosity in porous media: A critical review. **Soil Science Society of America Journal**, v. 77, n. 5, p. 1461-1477, 2013.

GOEDEKEN, D. L.; TONG, C. H. Permeability measurements of porous food materials. **Journal of Food Science**, v. 58, n. 6, p. 1329-1333, 1993.

GONÇALVES, M. P. **Congelamento modificado de alimentos: Alteração das condições de processo e do consumo energético**. Dissertação (Mestrado em engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de São Paulo. São Paulo, 165p.. 2017.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentals of physics, 9a. ed.** Editora Wiley, 2010, Cap 20, p. 536-586.

HAMMAMI, C.; RENÉ, F. Determination of freeze-drying process variables for strawberries. **Journal of Food Engineering**, n. 32, p. 133-154, 1997.

HART, G. W.; LEVY, S., MCLENAGHAN, R. **Geometry**. In:ZWILLINGER, D. (Org.). CRC Standard Mathematical Tables and Formulae, 31a. ed. CRC Press, cap. 4, 2003.

HASELEY, P.; OETJEN, G. W.. **Freeze Drying**, 3a. ed. Completamente Revisada e Ampliada. Weinheim, Germany, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2018. 422p.

HAYEK, S. I. **Advanced mathematical methods in science and engineering, 2a.ed.** CRC Press, Apêndice C, p. 714-715, 2010.

HERNÁNDEZ-DÍAZ, W. N.; RUIZ-LÓPEZ, I. I.; SALGADO-CERVANTES, M. A.; RODRÍGUEZ-JIMENES, G. C.; GARCÍA-ALVARADO, M. A. Modeling heat and mass transfer during drying of green coffee beans using prolate spheroidal geometry. **Journal of Food Engineering**, v. 86, n. 1, p. 1-9, 2008.

HOFFMAN, J. D. **Numerical Methods for engineers and scientists, 2a. ed.** Revisada e Estendida. New York, Marcel Dekker, 2001. 823 p.

HOTTOT, A.; PECZALSKI, R.; VESSOT, S.; ANDRIEU, J. Freeze-drying of pharmaceutical proteins in vials: modeling of freezing and sublimation steps. **Drying Technology**, v. 24, n. 5, p. 561–570, 2006.

HUA, T.; LIU, B.; ZHANG, H. **Freeze-drying of pharmaceutical and food products**. Woodhead Publishing Limited and Science Press, 2010, 257p..

IBARZ, A.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. [**FOOD PRESERVATION TECHNOLOGY SERIES**] **Unit operations in food engineering**. CRC PRESS LLC, 2003.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **IBGE prevê safra recorde de 260,5 milhões de toneladas para 2021**. Disponível em: <<https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/agencia-sala-de-imprensa/2013-agencia-de-noticias/releases/29889-ibge-preve-safra-recorde-de-260-5-milhoes-de-toneladas-para-2021>>. Acesso em: 20 fev 2021.

JAFAR, F.; FARID, M. **Analysis of heat and mass transfer in freeze drying**. *Drying Technology: An International Journal*, v. 21, n. 2, p. 249-263, 2003.

JAMES, C.; JAMES, S. **Cryogenic freezing**. In: CABALLERO, B.; FINGLAS, P.; TRUGO, L. (Org.). Encyclopedia of food sciences and nutrition, vol. 10. Academic Press, 2003, p. 2725-2732.

JSBLK – **JiangSu BoLaiKe Refrigeration Science and Technology Development Co.**, Ltd. Disponível em: <<http://lyo-freezedryer.com.br/1-7-1000kg-industrial-freeze-dryer.html>>. Acesso em: 10 jun. 2021.

KAREL, M. **Freeze dehydration of foods**. 2008. Disponível em <<http://www.fcfar.unesp.br/arquivos/Tania2.pdf>>. Acesso em: 1 de março de 2018.

KASAPIS, S. Glass transitions in frozen foods and biomaterials. In: SUN, Da-Wen (Org.). Handbook of Frozen Food Processing and Packaging, **Food Science and Technology**, v. 155, CRC Press, 2006, cap. 2, p. 33-56.

KHALLOUFI, S.; ROBERT, J. -L.; RATTI, C. Solid foods freeze-drying simulation and experimental data. **Journal of Food Process Engineering**, v. 28, n. 2, p. 107-132, 2005.

KUDRA, T.; MUJUMDAR, A. S. **Advanced drying technologies**, 2a. ed. CRC Press Taylor & Francis Group, LLC, 2009. 455 p.

LABO sistema. Disponível em: <<https://labosistema.pt/produtos/equipamento-producao-industrial/liofilizadores-industriais/>>. Acesso em: 10 jun. 2021.

LABOAO. Disponível em: <<https://www.lfreezedryer.com/products/pilot-freeze-dryer/1%E3%8E%A1-top-press-silicone-oil-heating-lyophilizer>>. Acesso em: 10 jun. 2021.

LIAPIS, A. I.; BRUTTINI, R. **Freeze drying**. In: MUJUMDAR, A.S. (Org.). Handbook of Industrial Drying, 4ª Edição, Boca Raton, CRC Press, 2015, cap. 12, p. 259-282.

LIMA, A. G. B de. **Fenômeno de difusão em sólidos esferoidais prolatos. Estudo de caso: Secagem de banana**. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, p. 244, 1999.

LIMA, A. G. B.; SILVA, J. V.; PEREIRA, E. M. A.; SANTOS, I. B.; LIMA, W. M. P. B. **Drying of bioproducts: Quality and energy aspects**. In: LIMA, A. G. B.; DELGADO, J. M. P. Q. (Org.). Drying and Energy Technologies, vol. 63, pp. 1-18. Springer, Switzerland, 2016.

LITCHFIELD, R. J.; LIAPIS, A. I. Optimal control of a freeze dryer – I Theoretical development and quasi steady state analysis. **Journal Chemical Engineering Science**, v. 34, n. 7, p. 975-981, 1979.

LOPEZ-QUIROGA, E; ANTELO, L. T.; ALONSO, A. A. Time-scale modeling and optimal control of freeze–drying. **Journal of Food Engineering**, v. 111, n. 4, p. 655-666, 2012.

LOZANO, J. E.; URBICAIN, M. J.; ROTSTEIN, E. Thermal conductivity of apples as a function of moisture content. **Journal of Food Science**, v. 44, n. 1, p. 198-199, 1979.

MAC ROBERT, T. M. **Spherical harmonics: Elementary treatise on harmonic function with application, 2ª Edição**. Londres: Metiuen & CO. LTD, p.195-196, 1948.

Made-in-China. Disponível em: <<https://biobase.en.made-in-china.com/product/qSQJPLOYnbkd/China-30L-Big-Capacity-Freeze-Dryer-Machine-Price-Bk-Fd20t.html/>>. Acesso em: 10 jun. 2021.

MAGNUS, W.; OBERHETTINGER, F.; SONI, R. P. **Formulas and theorems for the special functions of mathematical physics – 3a.ed.** Springer, Berlim, cap. 12, p. 472-492, 1966.

MALISKA, C. R. **Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional: Fundamentos e coordenadas generalizadas**. Rio de Janeiro: LTC Editora S.A., 1995. 424p.

MALLINSON, G. D.; NORRIS, S. E. **Fundamentals of computational fluid dynamics**. In: FARID, M. M. (Org.). Mathematical modeling of food processing, Contemporary Food Engineering, CRC Press, 2010, cap. 6, p. 125-180.

Manualslib, the ultimate manuals library. **Operating Manual Freeze Dryer ALPHA 1-2 LDplus**. Disponível em < <https://www.manualslib.com/manual/734229/Christ-Alpha-1-2-Ldplus.html>>. Acesso em 20 abr 19.

MARQUES, L. G. **Liofilização de frutas tropicais**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade de São Carlos. São Paulo, p. 255. 2008.

MARQUES, L. G.; SILVEIRA, A. M.; FREIRE, J. T. Freeze-drying characteristics of tropical fruits. **Drying Technology**, v. 24, n. 4, p. 457-463, 2006.

MARTINS, R. C.; LOPES, V. V.; VICENTE ANTÓNIO, A.; TEIXEIRA J. A. **Numerical solutions: Finite element and finite volume methods**. In: Erdoğdu, F. (Org.). Optimization in Food Engineering, Contemporary Food Engineering, v. 1, CRC Press, 2008, cap. 4, p. 49-107.

MASCARENHAS, A. W. J.; AKAYAVBY, H. U.; PIKAL, M. J. A computational model for finite element analysis of the freeze-drying process. **Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering**, v. 148, n. 1(2), p.105-124, 1997.

MATTOS, J. S.; MEDEROS, B. J. T. **Densidade de polpas de frutas tropicais: banco de dados e determinação experimental**. Disponível em <<https://seer.tupa.unesp.br/index.php/BIOENG/article/view/60/61>>. Acessado em:10 de janeiro de 2019

MEDEROS, B. J. T.; CORTEZ, L. A. B.; LEAL, P. M.; LIMA, A. G. B. Estudo teórico do resfriamento com ar forçado de frutas de geometrias diferentes. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 21, n.2, p. 228-235, 2001.

MINGIREANOV FILHO, I. **Determinação detortuosidade de arenitos e carbonatos utilizando florestas de caminhos-ótimos**. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Petróleo) – Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas, 78p., 2017.

MOON, P.; SPENCER, D. E. **Fieldtheory handbook including coordinate systems, differential equations and their solutions, 2a. ed.** New York: Springer-Verlag, p.28-30, 1971.

MORAES, S. O.; RODRIGUES, V. C. **Curso: Ciência dos alimentos no Programa de Aperfeiçoamento do Ensino Superior**, 2006. Apostila do curso oferecido pela Escola Superior de Agricultura “Luiz De Queiroz” –Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

MOREIRA, B. A. **Obtenção de correlações para a estimativa do coeficiente convectivo de transferência de massa para geometria esférica a partir da técnica de sublimação do naftaleno**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 79p. 2010.

MOUKALLED, F.; MANGANI, L.; DARWISH, M. **The finite volume method in computational fluid dynamics – An Advanced Introduction with OpenFOAM® and Matlab**. Fluid Mechanics and Its Applications, v. 113. Switzerland, Springer, 2016. 791p.

MYKHAILYK, V.; LEOVKA, N. Specific heat of apple at different moisture contents and temperatures. **Journal of Food Engineering**, v. 123, p. 32-35, 2014.

NAKAGAWA, K.; HORIE, A.; NAKABAYASHI, M. Modeling atmospheric freeze-drying of food products operated above glass transition temperature. **Journal of Chemical Engineering Research and Design**, v. 163. Institution of Chemical Engineers, 2020, p.12-20.

NAKAGAWA, K.; OCHIAI, T. A mathematical model of multi-dimensional freeze-drying for food products. **Journal of Food Engineering**, v 161, Elsevier Science, 2015, p. 55-67.

NAM, J. H.; SONG, C. S. An Efficient calculation of multidimensional freeze-drying problems using fixed grid method . **Drying Technology**, v. 13, n. 12, p. 2491-2511, 2005.

NOWAK, D.; JAKUBCZYK, E. **The freeze-drying of foods—The characteristic of the process course and the effect of its parameters on the physical properties of food materials**. Disponível em <<https://www.mdpi.com/2304-8158/9/10/1488/htm>>. Acessado em 30 de novembro de 2020.

NEPA - Núcleo de Estudos e Pesquisas em Alimentação - Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, **Tabela Brasileira de Composição de Alimentos – TACO, 4a.ed.** revisada e ampliada, Campinas: FODEPAL, 2011. p. 39-40.

NUNES, G. L. **Difusibilidade em meios porosos via modelagem computacional**. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal de Santa Catarina, p. 108. 2015.

OETJEN, G.; HASELEY, P. **Food and luxury food. Freeze-drying. 2a. ed.** Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, p. 345-357, 2004.

PATANKAR, S. V. **Numerical heat transfer and fluid flow**. Hemisphere Publishing Corporation, New York, 1980, 197p.

PATEL, S. M.; DOEN, T.; PIKAL, M. J. Determination of end point of primary drying in freeze-drying process control. **Journal AAPS PharmSciTech**, v. 11, n. 1, p. 73-84, 2010.

PHAM, Q. T. **Mathematical modeling of freezing processes**. In: SUN, Da-Wen (Org.). Handbook of frozen food processing and packaging, 2a. ed., Taylor & Francis Group, LLC, 2012, p. 147-184.

PORCIUNCULA, B. D. A.; SEGURA, L. A.; LAURINDO, J. B. Processes for controlling the structure and texture of dehydrated banana. **Drying Technology**, v. 34, n. 2, p. 167-176, 2016.

Premier Scientific. Disponível em: < <http://www.premierscientific.co.uk/item/christ-alpha-1-2-ldplus-55-c-freeze-dryer-2kg/600>>. Acesso em: 10 jun. 2021.

RAHMAN, M. S. **Drying of fish and seafood**. In: MUJUMDAR, A.S. (Org.). Handbook of industrial drying, 3ª Edição, Boca Raton, CRC Press, 2006, cap. 22, p. 547-562.

RAHMAN, M. S.; AL-SAIDI, G. S. **Thermal diffusivity of foods: Measurement, data, and prediction**. In: RAHMAN, M. S. (Org.). Food properties handbook, 2a. ed. (Contemporary Food Science), CRC Press, 2009, cap. 20, p. 649-697.

RAHMAN, M. S.; GUIZANI, N.; AI-KHASEIBI, M.; AI-HINAI, S. A.; AI-MASKRI, S. S.; AI-HAMHAMI, K. Analysis of cooling curve to determine the end point of freezing. **Food Hydrocolloids**, v. 16, n. 6, p. 653-659, 2002.

RAMASWAMY, H. S.; TUNG, M. A. Thermophysical properties of apples in relation to freezing. **Journal of Food Science**, v. 46, n. 3, p. 724-728, 1981.

RAMÍREZ, M. J.; GIRALDO, G. I.; ORREGO, C. E. Modeling and stability of polyphenol in spray-dried and freeze-dried fruit encapsulates. **Journal Powder Technology**, v. 277, p. 89-96, 2015.

RATTI, C. **Freeze and vacuum drying of foods**. In: CHEN, X. D.; MUJUMDAR, A. S. (Org.). Drying technologies in food processing. Blackwell Publishing Ltd, 2008, cap. 7, p. 225-251.

RATTI, C.; MUJUMDAR, A. S. **Drying of Fruits**. In: BARRETT, D. M.; SOMOGYI, L.; RAMASWAMY, H. (Org.). Processing fruits: Science and technology, 2a.ed. CRC Press LLC, 2005, cap. 7, p. 127-160.

RESENDE, J. V.; NEVES FILHO, L. C.; SILVEIRA JUNIOR, V. Coeficientes de transferência de calor efetivos no congelamento com ar forçado de modelos de polpas de frutas em caixas comerciais. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 5, p. 33-42, 2002.

RODRIGUES, D. A. **Modelagem e solução numérica de equações reação-difusão em processos biológicos**, Dissertação (Mestrado em Modelagem Computacional), Universidade Federal de Juiz de Fora. Juiz de Fora, p. 86. 2013.

ROGERS, R. R.; YAU, M. K. **A short course in cloud physics**, 3a. ed., 1ª reimpressão. Editora Butterworth–Heinemann: Burlington, cap 2, p. 12-27, 1996.

ROOS, Y. H. **Phase transitions and transformations in food systems**. In: HELDMAN, D. R.; LUND, D. B. (Org.). Handbook of food engineering, 2ª Edição, Food Science and Technology, v. 161, CRC Press, 2006, cap. 3, p. 287-352.

SAGARA, Y. Structural models related to transport properties for the dried layers of food materials undergoing freeze-drying. **Drying Technology**, v. 19, p. 281–296, 2001.

SAIDI, M.; HOSSEINI, R. **Air pressure dependence of natural-convection heat Transfer**. Disponível em https://www.researchgate.net/publication/45534616_Air_Pressure_Dependence_of_Natural-Convection_Heat_Transfer. Acessado em 23 de novembro de 2020.

SHEEN, S.; HAYAKAWA, K.-I. Parametric analysis for thawing frozen spheroidal (prolate and oblate) or finitely cylindrical food. **Journal of Food Science**, v. 57, n. 1, 236–240, 1992.

SILVA-ESPINOZA, M. A.; AYED, C.; FOSTER, T.; CAMACHO, M. M.; MARTÍNEZ-NAVARRETE, N. The impact of freeze-drying conditions on the physico-chemical properties and bioactive compounds of a freeze-dried orange puree. **Journal Foods**, v. 9, n. 1, p. 1-15, 2019.

SINGH, R. P. **Heating and cooling processes for foods**. In: HELDMAN, D. R.; LUND, D. B. (Org.). Handbook of food engineering, 2ª Edição, Food Science and Technology, v. 161, CRC Press, 2006, cap. 5, p. 397-426.

SLATTERY, J. C. **Advanced transport phenomena**. Cambridge: Cambridge University Press, 1999. 308 p.

SLIDESHARE. Disponível em: <https://pt.slideshare.net/MonikaTambakhe/freeze-drying-ppt>. Acesso em: 10 jun. 2021.

SOLAB – **Equipamentos para laboratório**. Disponível em: <https://www.solabcientifica.com.br/liofilizador-laboratorio>. Acesso em: 10 jun. 2021.

SONG, C. S.; NAM, J. H.; KIM, C. J.; RO, S. T. Temperature distribution a vial during freeze-drying of skim milk. **Journal Food Engineering**, v. 67, n. 4, p. 467-475, 2005.

SOUSA e SILVA, J.; FINGER, F. L.; CORRÊA, P. C. **Armazenamento de frutas e hortaliças** In: SOUSA e SILVA, J. (Org.). Secagem e Armazenagem de Produtos Agrícolas, 2ª ed. Viçosa, Aprenda Fácil, 2008, p. 469–502.

SOUZA; J. L. L. **Avaliação experimental e numérica da cinética de congelamento do músculo de abrótea (*Urophycis brasiliensis*) e de anchova (*Pomatomus saltatrix*)**. 2018. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Alimentos), Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande do Sul.

SPERANDIO, D.; MENDES, J. T.; SILVA, L. H. M. **Cálculo numérico – Características matemáticas e computacionais dos métodos numéricos**. São Paulo: Prentice Hall, 2003, pag 2-3.

SPLabor, equipamentos para laboratórios. **Liofilização**. Disponível em <<http://www.splabor.com.br/wp-content/uploads/2015/10/EBook-Liofilizacao.pdf>>. Acesso em 20 abr 19.

STAPLEY, A. **Freeze drying**. In: EVANS, J. A. (Org.). Frozen Food Science and Technology, United Kingdom, Blackwell Publishing Ltd, 2008, cap. 12, p. 248-275.

STOECKER, W. F. **Industrial refrigeration handbook**. Editora McGraw-Hill Professional, New York, 1998, 688 p.

SUN, Da-Wen. **Optimization in food engineering**. Taylor & Francis Group, LLC, 2008.

TALLA, A.; PUIGGALI, J. R.; JOMAA, W.; JANNOT, Y. Shrinkage and density evolution during drying of tropical fruits: application to banana. **Journal of Food Engineering**, v. 64, n. 1, p. 103-109, 2004.

TATTINI JUNIOR, V. **Efeito da liofilização sobre a estrutura e mudanças de fase da albumina bovina modificada por reação com metoxi - polietilenoglicol**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas – Universidade de São Paulo. São Paulo, 67p. 2004.

TELIS, V. R. N.; TELIS-ROMERO J.; SOBRAL, P. J. A.; GABAS, A. L. Freezing point and thermal conductivity of tropical fruit pulps: mango and papaya. **International Journal of Food Properties**, v. 10, n. 1, p. 73-84, 2007.

TERRONI EQUIPAMENTOS. Disponível em <<https://www.terroni.com.br/>>. Acesso em: 02 out. 2018.

TERRONI, H. C.; JESUS, J. M.; ARTUZO, L. T.; VENTURA, L. F.; SANTOS, R. F.; DAMY-BENEDETTI, P.C. Liofilização. **Revista UNILAGO**, v. 11, p. 271-284, 2012.

TIETZE, H. Famous problems of mathematics: solved and unsolved mathematics problems from antiquity to modern times, 2a. ed. New York, Graylock Press, 1965, p. 21-45.

TRES, M. V.; BORGES, G. R.; CORAZZA, M. L.; ZAKRZEVSKI, C. A. Determinação da difusividade térmica de alimentos: medidas experimentais e simulação numérica. **Perspectiva**, v. 35, n. 131, p. 43-56, 2011.

TSOTSAS, E.; MUJUMDAR, A. S. **Modern drying technology**, v. 3: Product Quality and Formulation. Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, p. 51-90, 2011.

UNRIC - Centro Regional de Informação das Nações Unidas. **ONU projeta que população mundial chegue aos 8,5 mil milhões em 2030**. Disponível em: <<http://www.unric.org/pt/actualidade/31919-onu-projeta-que-populacao-mundial-quegue-aos-85-mil-milhoes-em-2030>>. Acesso em: 10 set. 2017.

USCANGA-RAMOS, M. A.; LOPEZ-SANCHEZ, E.; MARTÍNEZ-NAVARRETE, N.; GARCÍA-ALVARADO, M. A.; SALGADO-CERVANTES, M. A. Analytical solution of freeze-drying mathematical model based in Darcy's law: Application to an orange juice-based cake, v. 19, n. 1, **Journal of Food**, p. 265-272, 2021

VASCONCELOS, M. A. S., FILHO, A. B. M. **Conservação de alimentos - Técnico em alimentos**. In: Escola Técnica Aberta do Brasil – e-Tec Brasil. Colégio Agrícola Dom Agostinho Ikas (CODAI) – Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE) e a Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) – Ministério da Educação, 2010. Recife, 2010.

VELEZ-RUIZ, J. F.; RAHMAN M. S. **Food preservation by freezing**. In: RAHMAN, M. S. (Org.). Handbook of food preservation – 2a. ed. Food preservation technology series; CRC Press, 2007, cap. 26, p. 635-666.

VENTURI, H. J. **Cônicas e quádricas**, 5a. ed. Disponível em <<http://www.geometriaanalitica.com.br/livros/cq.pdf>>. Acesso em 09 mar 19.

VILAS, C.; A. ALONSO, A.; BALSACANTO, E.; LÓPEZ-QUIROGA, E.; TRELEA, I. C. **Model-based real time operation of the freeze-drying process**. Disponível em <<https://www.mdpi.com/2227-9717/8/3/325/pdf>>. Acessado em: 13 jul 2020.

WANG, Z. H.; SHI, M. H. Numerical study on sublimation-condensation phenomena during microwave freeze drying. **Chemical Engineering Science**, v. 53, n. 18, p. 3189-3197, 1998.

WANG, Z. H.; SHI, M. H. Effects of heating methods on vacuum freeze drying.: **Drying Technology**, v. 15, n. 5, p.1475–1498, 1997.

WOLFF, E.; GIBERT, H. Développements technologiques nouveaux en lyophilisation. **Journal of Food Engineering**, v. 8, n. 2, p. 91-108, 1998.

YAN, Z.; SOUSA-GALLAGHER, M. J.; OLIVEIRA, F. A. R. Shrinkage and porosity of banana, pineapple and mango slices during air-drying. **Journal of Food Engineering**, v. 84, n. 3, p. 430-440, 2008.

YOSHIKI, M.; IBRAHIM, G.; DHARMENDRA, K. M.; KIRK, D. D. Rapid inverse method to measure thermal diffusivity of low-moisture foods. **Journal of Food Science**, v. 82, n. 2, p. 420-428, 2017.

ZARITZKY, N. **Physical–chemical principles in freezing**. In: SUN, DA-WEN (Org.). Handbook of frozen food processing and packaging, Food Science and Technology, v. 155, CRC Press, 2006, cap. 1, p. 4-31.

ÇENGEL, Y. A.; CIMBALA, J. M. **Mecânica dos fluidos: Fundamentos e aplicações**. AMGH Editora Ltda, 2012, cap 2, p. 31-55.

ÇENGEL, Y. A.; GHAJAR, A. J. **Heat and mass transfer: Fundamentals & applications**, 5a. ed. New York, McGraw-Hill Education, 2015, 937p.

ANEXO

Tabela A.1: A pressão de vapor saturado, volume específico e calor latente de equilíbrio de sublimação com gelo

| temperatura (°C) | pressão (kPa) | Volume específico de vapor (m ³ ·kg ⁻¹) | Calor latente de sublimação (kJ·kg ⁻¹) |
|---------------------|------------------|---|---|
| -100 | 0.000001403 | 56947608.20 | |
| -95 | 0.000003784 | 21729682.75 | |
| -90 | 0.000009672 | 8741258.74 | |
| -85 | 0.00002353 | 3690036.90 | |
| -80 | 0.00005473 | 1629195.18 | |
| -75 | 0.0001220 | 749625.19 | |
| -70 | 0.0002615 | 358551.45 | |
| -65 | 0.0005406 | 177714.59 | |
| -60 | 0.00108 | 90942.00 | 2836.27 |
| -55 | 0.00209 | 48061.05 | 2837.13 |
| -50 | 0.00394 | 26145.01 | 2837.80 |
| -45 | 0.00721 | 14512.36 | 2838.29 |
| -44 | 0.00811 | 13047.66 | 2838.37 |
| -43 | 0.00911 | 11661.85 | 2838.44 |
| -42 | 0.01022 | 10433.85 | 2838.50 |
| -41 | 0.01147 | 9344.25 | 2838.55 |
| -40 | 0.01285 | 8376.33 | 2838.60 |
| -39 | 0.01438 | 7515.87 | 2838.64 |
| -38 | 0.01608 | 6750.36 | 2838.67 |
| -37 | 0.01796 | 6068.17 | 2838.70 |
| -36 | 0.02004 | 5459.82 | 2838.71 |
| -35 | 0.02235 | 4917.10 | 2838.73 |
| -34 | 0.02490 | 4432.37 | 2838.73 |
| -33 | 0.02771 | 3998.71 | 2838.72 |
| -32 | 0.03082 | 3610.71 | 2838.71 |
| -31 | 0.03424 | 3263.20 | 2838.69 |
| -30 | 0.03802 | 2951.64 | 2838.66 |
| -29 | 0.04217 | 2672.03 | 2838.63 |
| -28 | 0.04673 | 2420.89 | 2838.59 |
| -27 | 0.05174 | 2195.23 | 2838.53 |
| -26 | 0.05725 | 1992.15 | 2838.48 |
| -25 | 0.06329 | 1809.35 | 2838.41 |
| -24 | 0.06991 | 1644.59 | 2838.34 |
| -23 | 0.07716 | 1495.98 | 2838.26 |
| -22 | 0.08510 | 1361.94 | 2838.17 |
| -21 | 0.09378 | 1240.77 | 2838.07 |
| -20 | 0.10326 | 1131.27 | 2837.97 |
| -19 | 0.11362 | 1032.18 | 2837.86 |
| -18 | 0.12492 | 942.47 | 2837.74 |
| -17 | 0.13725 | 861.18 | 2837.61 |
| -16 | 0.15068 | 787.49 | 2837.47 |
| -15 | 0.16530 | 720.59 | 2837.33 |
| -14 | 0.18122 | 659.86 | 2837.18 |
| -13 | 0.19852 | 604.65 | 2837.02 |
| -12 | 0.21732 | 554.45 | 2836.85 |
| -11 | 0.23774 | 508.75 | 2836.68 |
| -10 | 0.25990 | 467.14 | 2836.49 |
| -9 | 0.28393 | 429.21 | 2836.30 |
| -8 | 0.30998 | 394.64 | 2836.10 |
| -7 | 0.33819 | 363.07 | 2835.89 |
| -6 | 0.36874 | 334.25 | 2835.68 |
| -5 | 0.40176 | 307.91 | 2835.45 |
| -4 | 0.43747 | 283.83 | 2835.22 |
| -3 | 0.47606 | 261.79 | 2834.98 |
| -2 | 0.51772 | 241.60 | 2834.72 |

-1 0.56267 223.11 2834.47
 0.01 0.6106 206.356 2834.20
 Fonte: Hua *et al.* (2010)

Tabela A.2: Pressão de vapor saturado.

| temperatura (°C) | Pressão (mbar) | temperatura (°C) | Pressão (mbar) | temperatura (°C) | Pressão (mbar) |
|------------------|----------------|------------------|----------------|------------------|----------------|
| 0 | 6,11 | -26 | 0,57 | -52 | 0,03 |
| -1 | 5,62 | -27 | 0,52 | -53 | 0,025 |
| -2 | 5,17 | -28 | 0,47 | -54 | 0,024 |
| -3 | 4,76 | -29 | 0,42 | -55 | 0,021 |
| -4 | 4,37 | -30 | 0,37 | -56 | 0,018 |
| -5 | 4,02 | -31 | 0,34 | -57 | 0,016 |
| -6 | 3,69 | -32 | 0,31 | -58 | 0,014 |
| -7 | 3,38 | -33 | 0,28 | -59 | 0,012 |
| -8 | 3,01 | -34 | 0,25 | -60 | 0,011 |
| -9 | 2,84 | -35 | 0,22 | -61 | 0,009 |
| -10 | 2,56 | -36 | 0,2 | -62 | 0,008 |
| -11 | 2,38 | -37 | 0,18 | -63 | 0,007 |
| -11 | 2,17 | -38 | 0,16 | -64 | 0,006 |
| -13 | 1,98 | -39 | 0,14 | -65 | 0,0054 |
| -14 | 1,81 | -40 | 0,12 | -66 | 0,0047 |
| -15 | 1,65 | -41 | 0,11 | -67 | 0,0041 |
| -16 | 1,51 | -42 | 0,1 | -68 | 0,0035 |
| -17 | 1,37 | -43 | 0,09 | -69 | 0,003 |
| -18 | 1,25 | -44 | 0,08 | -70 | 0,0026 |
| -19 | 1,14 | -45 | 0,07 | -71 | 0,0023 |
| -20 | 1,03 | -46 | 0,06 | -72 | 0,0019 |
| -21 | 0,94 | -47 | 0,055 | -73 | 0,0017 |
| -22 | 0,85 | -48 | 0,05 | -74 | 0,0014 |
| -23 | 0,77 | -49 | 0,045 | -75 | 0,0012 |
| -24 | 0,7 | -50 | 0,04 | -76 | 0,001 |
| -25 | 0,63 | -51 | 0,035 | | |

Adaptado de Manualslib (2006).