

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

VÍCTOR MARTINS DIAS

**RACIONALIZAÇÃO DE ENERGIA NA SECAGEM DA MICROALGA *Scenedesmus*
obliquus CULTIVADA EM TANQUES ABERTOS**

VIÇOSA – MINAS GERAIS

2019

VÍCTOR MARTINS DIAS

RACIONALIZAÇÃO DE ENERGIA NA SECAGEM DA MICROALGA *Scenedesmus obliquus* CULTIVADA EM TANQUES ABERTOS

Relatório final, apresentado a Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências da disciplina ENG 491 – Trabalho de Conclusão de Curso.

Orientador: Márcio Aredes Martins

Coorientadores: Michael de Oliveira Resende

Dilson Novais Rocha

VIÇOSA – MINAS GERAIS

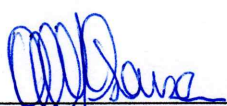
2019

VICTOR MARTINS DIAS

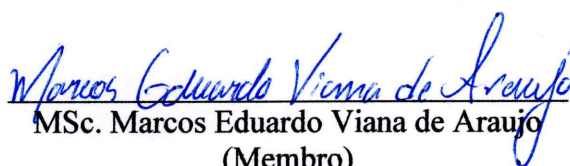
**RACIONALIZAÇÃO DE ENERGIA NA SECAGEM DA MICROALGA
SCENEDESMUS OBLIQUUS CULTIVADA EM TANQUES ABERTOS**

Relatório final, apresentado a Universidade Federal
de Viçosa, como parte das exigências da disciplina
ENG 491 – Trabalho de Conclusão de Curso.

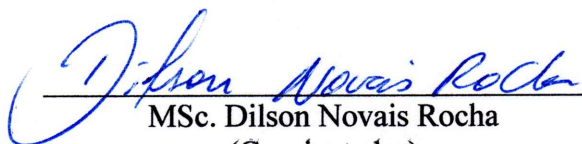
APROVADA: 04 de dezembro de 2019.



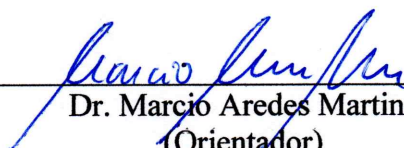
Dra. Fernanda Campos de Sousa
(Membro)
(UFV)



MSc. Marcos Eduardo Viana de Araujo
(Membro)
(UFV)



MSc. Dilson Novais Rocha
(Coorientador)
(UFV)



Dr. Marcio Aredes Martins
(Orientador)
(UFV)

*A Deus, meus pais Anildo e Raquel,
meus familiares e amigos pelo incentivo
e carinho durante minha trajetória*

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me abençoar todos os dias, e ter me dado tanta coisa que eu pedi, mas peço ainda para me dar sabedoria para conquistar muito mais.

Aos meus pais Raquel e Anildo, que nunca mediram esforços para que esse sonho pudesse estar acontecendo, nunca deixando faltar nada e sempre me apoiando.

A minha família, avós, tios, tias, primos e primas, por serem sempre presentes e proporcionar momentos felizes e serem exemplos de fé, trabalho e honestidade, além dos meus avôs que partiram dessa vida, mas que serviram como exemplo de boas pessoas, as quais tento seguir.

Aos meus professores que com sabedoria e dedicação ajudaram a construir a pessoa que sou, tanto ao nível profissional e como pessoal.

Ao Professor Márcio Aredes pela confiança, oportunidade de estágio e orientação.

Aos coorientadores Dilson Novais Rocha e Michael de Oliveira Resende pela ajuda, valioso ensinamento, suporte e orientação.

Aos amigos do Laboratório de Biocombustíveis: Mauricio, Jimmy, Emanuele, Gerson, Eloiny, Javier, Augusto, Felipe, Renato, Thiago, Thaynara e Rafaella, pela ajuda deste trabalho.

Aos meus amigos da república MTV, Tales e Matheus e os da república Kero Kero Matheus, João Victor, Luís Filipe, Jonathas, Nathan e Lorhan, podendo compartilhar momentos juntos, estudando, divertindo e até falando coisas sérias.

Aos meus amigos que tive a honra de conhecer em Viçosa e os que eu trouxe de Manhumirim, pelo companheirismo e apoio.

A PETROBRÁS pela oportunidade de estágio e apoio na pesquisa.

A Universidade Federal de Viçosa, pela oportunidade de fazer o curso.

Agradeço a todos do fundo do coração.

“Os limites só existem se você os deixar existir.” (Son Goku)

RESUMO

A biomassa de microalga *Scenedesmus obliquus* BR003 obtida em tanques abertos tipo *raceway* pode ser usada na produção de biocombustíveis e seus coprodutos na alimentação, mas em seu armazenamento e processamento necessita-se da remoção de água, evitando a proliferação de microrganismos indesejáveis e diminuindo seu volume. A remoção da água pode ser feita através da floculação, filtração e centrifugação, necessitando ainda da secagem do produto, porém é um método com alto gasto energético, sendo necessário o conhecimento do processo para a racionalização a energia gasta, com esse objetivo foi feita modelagem para as curvas de secagem da biomassa da microalga *Scenedesmus obliquus*, com os modelos matemáticos de Lewis, Page, Henderson e Pabis, Midilli, Midilli modificado e aproximação da difusão, com o teor de água inicial de 99,31; 95,65 e 87,48% nas temperaturas de 45, 55, 65 e 75 °C, e uma curva de equilíbrio higroscópico na temperatura de 65 °C, com os modelos matemáticos de Copace, Sigma Copace e GAB. As curvas de secagem mostram a razão de umidade pelo tempo durante o processo de secagem da biomassa de microalga, na quais as de maiores temperaturas apresentaram uma maior taxa de secagem, além de ser constatada que a de menor concentração inicial ocorreu mais lenta. O gasto energético em relação a floculação foi menor em 10 vezes na centrifugação e 5 vezes na filtração. Foi constatado que todos os modelos utilizados podem representar satisfatoriamente o fenômeno de secagem, na qual o melhor modelo foi o de Midilli. Na curva de equilíbrio higroscópico foi escolhido o modelo de GAB, devido a proximidades dos valores do experimento com os valores estimados pelo modelo, e evidenciando o comportamento das curvas de secagem. Sendo apresentado que o melhor meio seria a filtração por apresentar melhor tempo de secagem e um menor custo energético.

Palavras-chave: equilíbrio higroscópico, curvas de secagem, modelagem de secagem.

ABSTRACT

Scenedesmus obliquus BR003 microalgae biomass obtained from raceway open tanks can be used in the production of biofuels and their by-products in feed, but in their storage and processing it is necessary to remove water, avoiding the proliferation of undesirable microorganisms and reducing their volume. The removal of water can be done through flocculation, filtration and centrifugation, still requiring the drying of the product, but it is a method with high energy expenditure, being necessary the knowledge of the process to rationalize the spent energy. For the drying curves of the *Scenedesmus obliquus* microalgae biomass, using the mathematical models of Lewis, Page, Henderson and Pabis, modified Midilli, Midilli and diffusion approximation, with the initial water content of 99.31; 95.65 and 87.48% at temperatures of 45, 55, 65 and 75 ° C, and a hygroscopic equilibrium curve at a temperature of 65 ° C with the mathematical models of Copace, Sigma Copace and GAB. The drying curves show the ratio of humidity to time during the drying process of microalgae biomass, in which the highest temperatures presented a higher drying rate, and it was found that the lowest initial concentration occurred slower. Energy expenditure in relation to flocculation was 10 times lower in centrifugation and 5 times in filtration. It was found that all models used can satisfactorily represent the drying phenomenon, in which the best model was Midilli. In the hygroscopic equilibrium curve, the GAB model was chosen, due to the proximity of the experiment values with the values estimated by the model, and showing the behavior of the drying curves. Being presented that the best medium would be the filtration because it presents better drying time and a lower energy cost.

Keywords: drying curves, drying modeling, hygroscopic equilibrium.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	11
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
2.1 Microalgas.....	13
2.1.1 Cultivo de microalgas.....	13
2.1.2 Colheita de microalga.....	14
2.1.3 Secagem de microalgas.....	14
2.1.4 Processamento e armazenamento de microalgas	14
2.2 Secagem.....	15
2.2.1 Teor de água.	15
2.2.2 Cinética de secagem.....	16
2.2.3 Equilíbrio higroscópio.....	16
2.2.4 Modelos matemáticos de secagem em camada delgada	17
2.2.5 Modelos matemáticos de equilíbrio higroscópio	17
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	19
3.1 Linhagem e condições de cultivo	19
3.1.1 Monitoramento do cultivo.....	19
3.2 Coleta da biomassa	20
3.2.1 Concentração primária - flocculação.....	20
3.2.2 Concentração secundária - filtração	20
3.2.3 Concentração terciária - centrifugação.....	21
3.2.4 Determinação do teor de água e cinzas da biomassa	21
3.3 Cinética de secagem.....	22
3.3.1 Razão de umidade	23
3.3.2 Modelos matemáticos para secagem em camada delgada	23
3.4 Equilíbrio higroscópio.....	24
3.4.1 Modelos matemáticos no equilíbrio higroscópio	25
3.5 Avaliação do modelo matemático.....	25
3.6 Balanço energético.....	26
3.6.1 Energia mecânica	26
3.6.2 Energia térmica	27
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
4.1 Obtenção da biomassa, concentração e caracterização	28

4.2 Curvas de secagem	29
4.3 Curvas de equilíbrio higroscópio	38
4.4 Balanço de energia	40
5 CONCLUSÃO	43
6 REFERÊNCIAS	44

1 INTRODUÇÃO

O crescimento da população nos últimos anos elevou o consumo de energia e alimentos (LEE; CHOE, 2019). Isso gerou consequências ambientais no planeta, com aumento do desmatamento na busca de novas áreas para produção de alimentos (DE AVILA et al., 2019). O aumento do uso dos combustíveis fósseis para fonte de energia contribui para a emissão de dióxido de carbono (CO₂), motivando a busca por fontes de energia renovável (BORGES et al., 2016).

Uma forma de energia renovável é a produção de biocombustíveis a partir de biomassa de microalgas, sendo uma fonte promissora devido ao seu ciclo de vida curto e colheita o ano inteiro (MUBARAK; SHAIJA; SUCHITHRA, 2019). Como forma de mitigação de CO₂, as microalgas possuem eficiência fotossintética muito alta, de aproximadamente 1,83 kg de CO₂ por kg de biomassa (DEMIRBAS; FATIH DEMIRBAS, 2011; DESHMUKH; KUMAR; BALA, 2019). Além disso seus coprodutos podem ser utilizados como uma alternativa futura, por exemplo, como proteína na alimentação, devido à suas propriedades nutricionais favoráveis e baixa alergenicidade (SOTO-SIERRA; STOYKOVA; NIKOLOV, 2018). Apesar dessas vantagens, a colheita e desidratação da biomassa de microalgas são etapas decisivas na conservação do produto, e possuem um alto custo energético nessa fase (MUBARAK; SHAIJA; SUCHITHRA, 2019).

No processamento e comercialização dos produtos de microalgas, é fundamental selecionar um método eficiente e de baixo custo para concentração e secagem da biomassa do meio líquido utilizado para o cultivo (OLIVEIRA *et al.*, 2018). Essa fase do processamento representa de 20 a 30 % do custo total de produção de microalgas (AGUIAR et al., 2019; RAWAT et al., 2011). Alguns sistemas já foram propostos para a concentração de biomassa de algas, como centrifugação, filtração e floculação (UDUMAN et al., 2010).

A centrifugação tem uma alta eficiência na separação, porém, essa operação unitária tem um alto custo econômico (JAPAR; TAKRIFF; YASIN, 2017). Enquanto os outros processos tem um baixo custo econômico, na floculação que consiste na aglomeração das células de microalgas aumentando sua densidade, contudo, tem baixa eficiência na remoção da água. Diferentemente, a filtração utilizando material poroso ocorre a retenção da biomassa, entretanto ocorre entupimento deixando o processo lento (GERARDO et al., 2015).

Após a colheita é importante a conservação da biomassa de microalgas na sua utilização como alimento, pois quanto maior a disponibilidade de água, mais susceptível à deterioração,

por isso a remoção de água se torna um processo de preservação importante (RODOVALHO, 2008). Uma das formas de remoção de água é a secagem, e é essencial para reduzir a proliferação de microrganismos e reações químicas indesejáveis (TIWARI, 2016).

O conhecimento do comportamento das interações entre as moléculas de água e do produto é um importante parâmetro no desenvolvimento e melhorias de equipamentos de secagem, possibilitando o cálculo da energia requerida durante o processo e possíveis melhorias que podem ser aplicadas (OLIVEIRA *et al.*, 2019). Uma forma de analisar a secagem de produtos biológicos é por meio de equações matemáticas conhecidas como curvas de secagem, que relacionam a razão de umidade e umidade relativa de equilíbrio para uma temperatura específica em função do tempo (RESENDE *et al.*, 2006).

Diante do exposto, o objetivo desse estudo foi avaliar a cinética de secagem da biomassa da microalga *Scenedesmus obliquus* BR003 para temperaturas entre 45 e 75 °C com diferentes concentrações de biomassa, obtidas a partir de processos como: floculação, filtração e centrifugação avaliando os modelos matemáticos, avaliar a isoterma de dessorção para temperatura de 65°C e quantificar a energia gasta no processo de concentração, assim racionalizar a energia da secagem.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Microalgas

As microalgas são consideradas a primeira forma de vida, como plantas primitivas, sem folhas, raízes ou caules. São seres eucariontes, que possuem a clorofila e outros pigmentos que ajudam na fotossíntese para o seu crescimento, além de ter uma maior conversão de CO₂ e energia solar em biomassa (MANTZOROU, 2019). Alguns parâmetros físicos e químicos interferem no seu crescimento, como; irradiância, temperatura, luz, CO₂, pH e nutrientes (macronutrientes e micronutrientes) (SINGH; SINGH, 2014). Logo, em condições de produção artificial, deve-se buscar condições ideais de crescimento, sendo as etapas de produção de biomassa da microalga divididas em cultivo, colheita, secagem, processamento e armazenamento.

2.1.1 Cultivo de microalgas

O cultivo de microalgas em sistemas abertos, como em tanques do tipo *raceway*, aparece como o método mais barato de produção e também o mais utilizado. Esses sistemas consistem em lagoas com canais de recirculação em forma oval, com profundidade de 0,2 a 0,5 m, sendo construídas de concreto e sua circulação feita através de aeradores (BRENNAN; OWENDE, 2010).

Ao acompanhar um cultivo é feita análise do seu crescimento celular, utilizando leituras de comprimento de ondas de 680 nm, na qual analisa a clorofila, e 750 nm, onde se obtém a densidade das células, servindo também como uma forma de confrontar os dados e observar anormalidades (LU et al., 2017).

Com o gráfico de crescimento celular, é possível analisar as características das fases do cultivo de microalga, a primeira fase (lag), é observado um crescimento, mas pouco significativo, depois ocorre um período de crescimento exponencial, fase (log), até atingir uma fase estacionária, onde a produção de novas microalgas é a mesma de mortalidade, depois atinge-se uma fase onde a morte celular começa a ser maior que o surgimento de novas células (CARRIJO et al., 2016).

2.1.2 Colheita de microalga

A colheita da microalga, consiste na concentração da biomassa, sendo esse processo responsável por um custo de aproximadamente 20 a 30 % da sua produção (AGUIAR et al., 2019; RAWAT et al., 2011). Esse processo é geralmente realizado por sedimentação, filtração e centrifugação. A sedimentação ocorre pela formação de flocos, aumentando a densidade das células, podendo ser por auxílio de flocculante ou aumento de pH, contudo ocupa uma vasta área (CHEN et al., 2013). A filtração utiliza um barreira semipermeável retendo as microalgas, porém causa entupimento no meio filtrante, causando uma lentidão no processo (GERARDO et al., 2015). A centrifugação apresenta uma alta eficiência de separação, mas tem um alto custo e não permite trabalhar com grandes volumes (JAPAR; TAKRIFF; YASIN, 2017).

2.1.3 Secagem de microalgas

A secagem na biomassa de microalgas é utilizada para aumentar a viabilidade do produto final. Os processos de secagem em geral têm grande custo ou perda de alguns componentes importantes, como lipídios, proteínas e carboidratos (HOSSEINIZAND; SOKHANSANJ; LIM, 2018). A secagem ao Sol, tem a vantagem de apresentar baixo custo, porém tem o risco de contaminação, deterioração e necessidade de grandes superfícies (BRENNAN; OWENDE, 2010).

2.1.4 Processamento e armazenamento de microalgas

O processamento da biomassa de microalga consiste na produção de biodiesel. O subproduto dessa operação deve ser armazenado para continuar futuros processos. Por exemplo, a biomassa deixada na extração do óleo pode ser fermentada em etanol, utilizada como fertilizante, incorporada na alimentação animal e queimada para cogeração de energia (AMARO; MACEDO; MALCATA, 2012).

2.2 Secagem

A secagem faz parte das etapas do processamento dos produtos, pois tem como objetivo a remoção da água contida neles. É um processo de transferência de calor e massa entre o ar de secagem e o produto, ocorrendo até que a umidade do produto fique em equilíbrio com a umidade de equilíbrio do ar de secagem (RODOVALHO, 2008). Durante a secagem ocorre a desidratação do produto, levando à redução do seu volume pela perda de água. Porém a retirada da água livre impede a ocorrência de reações bioquímicas que são responsáveis pela deterioração do produto, garantindo uma maior preservação (LEITE et al., 2015).

Através das curvas de secagem é possível ter o conhecimento do tempo necessário para a secagem para qualquer quantidade de produto, e ter o conhecimento sobre os gastos de energia durante o processamento, visando contabilizar o custo final. Os custos com transporte podem ter relações de economia no transporte em relação a sua massa de água perdida na secagem, sendo de extrema importância no processamento de microalgas (RESENDE *et al.*, 2019).

Por meio da simulação matemática pode-se realizar estudos do sistema de secagem, otimizando a sua aplicação. (MARTINAZZO *et al.*, 2016). Logo, obtendo o consumo racionalizado da energia necessária para a secagem da biomassa de microalga.

2.2.1 Teor de água

A obtenção do teor de água apresenta com grande importância na indústria de alimento, relacionado com estabilidade, qualidade e composição do produto, constituindo indicadores da qualidade, prazo de validade de armazenamento e de processabilidade da matéria-prima (METTLER TOLEDO, 2017).

O teor de água representa a água contida no produto, podendo ser dividida em duas classes, teor de água de superfície, que se refere à água livre, facilmente evaporada, e o teor de água adsorvida, que se refere a água ligada ao produto (LIMA, 2009).

O método oficial no Brasil para determinação de teor de água é o método de estufa a $105\text{ °C} \pm 3\text{ °C}$ durante 24 horas, porém é um método utilizado para sementes e grãos. Ao utilizar em microalgas deve-se tomar cuidado com a degradação de compostos como amido, lipídeos e proteínas que podem ser removidas junto da água (VALENTINI; CASTRO; ALMEIDA, 1998).

2.2.2 Cinética de secagem

A curva de secagem de um produto é a relação entre a diminuição do teor de água em relação ao tempo, sendo obtida através da medição da variação da massa do produto durante uma condição de secagem, podendo variar a temperatura, e ter mais curvas de secagem para diferentes parâmetros (PARK et al., 2014).

O tempo no qual ocorre o processo de secagem fornece informação relacionadas a velocidade de troca de calor e massa entre o produto e o ar, pode ser analisada por meio da difusividade nas diferentes temperaturas do processo, sendo uma propriedade muito útil na análise do processo de secagem (SILVA et al., 2016). A difusividade em uma definição simples seria a facilidade com que a água é removida durante o processo de secagem, sob diferentes características (COSTA; RESENDE; OLIVEIRA, 2013).

2.2.3 Equilíbrio higroscópio

Os produtos quando em contato com o ar, com condições de temperatura e umidades relativa constantes, ocorre a sorção da umidade do meio, logo alcançam uma condição de equilíbrio, chamada equilíbrio higroscópio ou teor de água de equilíbrio. Portanto, ela só ocorre quando se mantém o teor de água do produto, não ganhando e nem perdendo água (RODOVALHO, 2008).

Existem duas maneiras de construir as curvas de teor de água de equilíbrio, o método estático, na qual o produto entra em equilíbrio com o meio de umidade já conhecida sem a movimentação de ar, e o método dinâmico, quando o ar ou o material é movimentado até atingir o equilíbrio (LIMA, 2009).

O método estático também é utilizado na calibração de equipamentos, através de soluções saturadas de sais com a umidade de equilíbrio conhecida, como os da Tabela 1, na qual é apresentada alguns sais e seus valores de umidades relativas. Porém para ambientes fechados, não é recomendado o uso do valor tabelado, pois com o tempo pode ocorrer grande variação da umidade relativa (DITCHFIELD, 2000).

Tabela 1 - Umidades relativa de sais na temperatura de 20 °C

Sal	Umidade Relativa (%)
LiCl (Cloreto de lítio)	11,15
CH ₃ COOK (Acetato de potássio)	22,60
MgCl ₂ (Cloreto de magnésio)	32,73
Mg(NO ₃) ₂ (Nitrato de Magnésio)	52,86
NaCl (Cloreto de sódio)	75,32
KCl (Cloreto de potássio)	84,32

Fonte: Ditchfield, 2000.

2.2.4 Modelos matemáticos de secagem em camada delgada

Os modelos matemáticos de secagem são baseados na teoria da difusão líquida, na qual assume-se que não há influência da capilaridade, e nem efeito da transferência de energia e massa entre os corpos (MIDILLI; KUCUK; YAPAR, 2002).

Ao se analisar a secagem de produtos, implica a utilização de modelos matemáticos teóricos, semi-empíricos e empíricos, os mais utilizados são os empíricos e semi-empíricos, pois nenhum modelo teórico tem sido capaz de determinar, com precisão a razão de umidade (RODVALHO, 2008). Os modelos semi-empíricos são os mais trabalhados, por serem baseados na Lei de Newton para resfriamento, assumindo-se que as condições sejam isotérmicas, sendo os modelos teóricos Lewis, Page, Henderson e Pabis, Midilli, Midilli modificado e aproximação da difusão os mais utilizados (MARTINAZZO *et al.*, 2007).

2.2.5 Modelos matemáticos de equilíbrio higroscópico

Os modelos matemáticos utilizados para estimar a umidade de equilíbrio, tem se como objetivo, prever o equilíbrio higroscópico em condições ambientais com difícil determinação, sendo obtidas curvas, conhecidas como isotermas, que relacionam o teor de água de equilíbrio e a umidade relativa do ambiente (COSTA; RESENDE; OLIVEIRA, 2015).

As isotermas são obtidas através de modelos matemáticos empíricos e semi-empíricos, pois os atuais modelos teóricos não conseguem prever o equilíbrio higroscópico em função da umidade relativa. Na literatura é possível encontrar mais 200 equações representando o equilíbrio higroscópico de diferentes produtos (RESENDE *et al.*, 2006).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Linhagem e condições de cultivo

A linhagem *Scenedesmus obliquus* BR003 foi obtida da coleção de microalgas do Laboratório de Biocombustíveis da Universidade Federal de Viçosa. A microalga foi cultivada na planta piloto de produção de biomassa de microalgas, em tanque aberto tipo *Raceway* representado na Figura 1, o modo de cultivo batelada, com radiação natural e temperatura do cultivo variando entre 22 e 30 °C, e coletada na fase estacionária. Foi utilizado o meio de cultura a base de fertilizantes agrícolas conforme Rocha *et al.*, (2019), e injeção de gás de combustão de biomassa para fornecimento de CO₂.

Figura 1 – Microalga cultivada em tanque aberto tipo Raceway



Fonte: O autor.

3.1.1 Monitoramento do cultivo

No tanque era recolhidos 5 pontos diferentes, e utilizando-se o espectrofotômetro (Thermo Scientific, Multiskan Go, Estados Unidos) para acompanhar cultivo, fazendo o

monitoramento do cultivo através da curva de crescimento usando a densidade óptica de 680 e 750 nm, com os seus valores era estimado a concentração do tanque (LU et al., 2017).

3.2 Coleta da biomassa

A coleta da biomassa foi realizada em três etapas, decantador (floculação), mesa de filtragem (filtração) e centrífuga (centrifugação), de forma que as etapas foram subsequentes como mostra o fluxograma na Figura 2, na qual em cada passo foi retirado uma parte para a secagem, obtendo diferentes teores de água.

Figura 2 – Fluxograma da coleta de biomassa



Fonte: O autor.

As biomassas foram armazenadas na geladeira e retiradas 10 minutos antes do experimento, e utilizadas com temperatura de 8 °C após suspensão por 2 minutos antes do experimento.

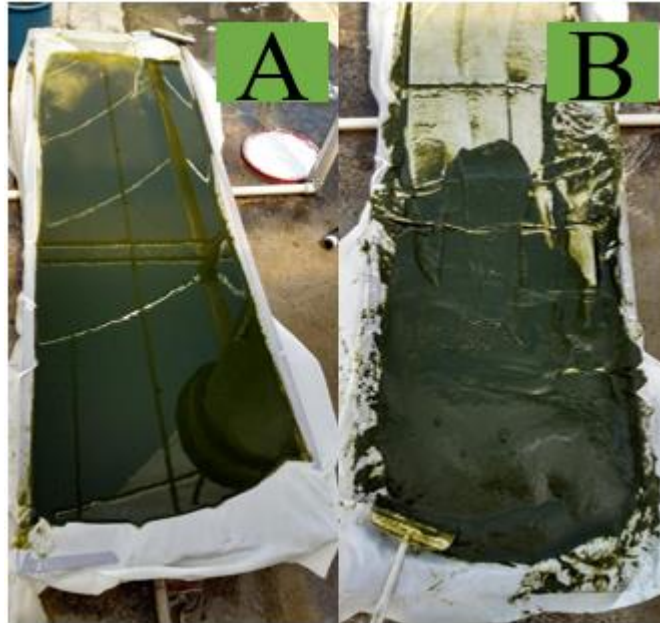
3.2.1 Concentração primária - floculação

No decantador o pH do cultivo foi ajustado para 9 utilizando hidróxido de sódio (NaOH) e adicionado uma solução estoque de polímero catiônico de 5 ppm para a formação de flocos e fazendo a agitação manual até obter os flocos (CHEN et al., 2013). Após 1 hora da adição do floculante a biomassa foi coletada e adicionada em béqueres.

3.2.2 Concentração secundária - filtração

As amostras retiradas do decantador foram levados para uma mesa de filtração, forrada com um tecido, na qual foi retida a biomassa úmida, como ilustra a Figura 3, com o antes e depois da filtração, e que foi posteriormente acondicionada em um béquer.

Figura 3 – A) Amostra antes da filtração e B) Amostra depois da filtração



Fonte: O autor.

3.2.3 Concentração terciária - centrifugação

Utilizando-se os frascos de centrífuga de 500 mL com a biomassa filtrada, foram levados na centrífuga (Heraeus Multifuge X3R Centrifuge, ThermoFisher Scientific, Alemanha) a 4000 rpm por 10 minutos, retirando a parte líquida e utilizando a biomassa.

3.2.4 Determinação do teor de água e cinzas da biomassa

O teor de água e o teor de cinza da biomassa de microalgas foram determinados respectivamente pela Equação 1 e 2, colocando as amostras em cadinhos, em uma estufa a 65 °C durante 16 horas e 1 hora a 105 °C até obter massa constante (MATOS, 2015). Com a massa seca, os cadinhos foram levados a mufla a 550 °C por 4 horas, obtendo-se o teor de cinzas, na qual as massas foram quantificadas utilizando-se uma balança estática (AY220, Shimadzu, Brasil), com 4 repetições para cada forma de concentração.

$$U = \frac{Mu}{(Mu + Ms)} \times 100 \quad (1)$$

$$TC = \frac{Mc}{Ms} \quad (2)$$

Em que,

U é o teor de água em base úmida (%);

Mu é a massa de água (g);

Ms é a massa seca (g).

TC é o teor de cinza (%); e,

Mc é a cinzas da massa seca (g).

3.3 Cinética de secagem

A cinética de secagem foi obtida pela razão de umidade em cada intervalo de temperatura, para as diferentes concentrações e temperaturas. As biomassas de diferentes concentrações foram secas em estufas de secagem com circulação e renovação de ar, com a presença de um sensor SHT21 de umidade relativa, para as temperaturas de 45, 55, 65 e 75 °C (BAGCHI; RAO; MALLICK, 2015; HOSSEINIZAND; SOKHANSANJ; LIM, 2018). A biomassa foi espalhada em placas de Petri de vidro com as dimensões de 96,5 mm de diâmetro e 19,3 mm de altura, como ilustra a Figura 4. Essas placas foram preenchidas com uma lâmina de biomassa com 5 mm de altura (BAGCHI; RAO; MALLICK, 2015). Sendo utilizado um paquímetro para sua aferição. As placas de Petri foram pesadas, na primeira hora, em intervalos de 20 minutos, depois por duas horas em intervalos de 30 minutos, e depois a cada 1 hora, considerando-se o equilíbrio higroscópico atingido quando ocorrer a variação menor ou igual a 0,01 g entre as pesagens (CORRÊA et al., 2010). Todos esses experimentos foram feitos em triplicatas para cada temperatura e cada concentração de biomassa

Como teor de água de referência, foi utilizado a biomassa liofilizada em um liofilizador (L101, Liotop, Brasil).

Figura 4 – Amostras espalhadas na placa de Petri na sequência das etapas



Fonte: O autor.

3.3.1 Razão de umidade

Com os dados de teor de água inicial, final e a variação de massa de água no tempo, foi calculada a razão de umidade para diferentes temperaturas de acordo com a Equação 3.

$$RU = \frac{U - Ue}{Ui - Ue} \quad (3)$$

Em que,

RU é a razão de umidade (adimensional);

U é o teor de água naquele instante (%);

Ue é o teor de água de equilíbrio (%); e

Ui é o teor de água inicial (%).

3.3.2 Modelos matemáticos para secagem em camada delgada

A realização do ajuste do modelo matemático foi realizada através da análise de regressão não-linear pelo método Gauss-Newton, utilizando-se o software Statistica®. Os modelos utilizados para modelagem da cinética de secagem são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Modelos matemáticos utilizados para prever o fenômeno de secagem

Designação do modelo:	Modelo	Equação
Lewis	$RU = \exp(-k \times t)$	(4)
Page	$RU = \exp(-k \times t^n)$	(5)
Henderson e Pabis	$RU = a \times \exp(-k \times t)$	(6)
Midilli	$RU = a \times \exp(-k \times t^n) + b \times t$	(7)
Midilli modificado	$RU = \exp(-k \times t^n) + b \times t$	(8)
Aproximação da difusão	$RU = -a \times \exp(-k \times t) + (1 - a) \times \exp(-k \times b \times t)$	(9)

Fonte: O autor.

Em que,

RU é a razão de umidade (adimensional);

k é o coeficiente de secagem (h^{-1});

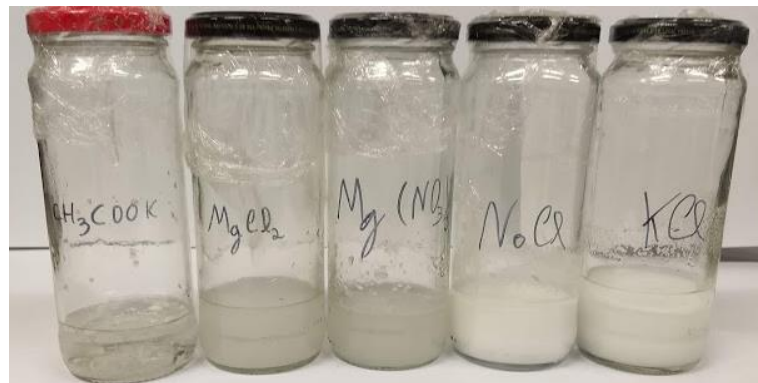
t é o tempo de secagem (h); e

a, b e n são constantes dos modelos (adimensional).

3.4 Equilíbrio higroscópico

O equilíbrio higroscópico foi obtido pelo método estático, colocando-se a biomassa em organzas e as deixando suspensas, até atingir o teor de água de equilíbrio, em ambientes com temperatura e umidade relativa controladas, foram utilizados as soluções de sais apresentadas na Tabela 1, juntamente com uma solução de água deionizada, como ilustra a Figura 5. Devido a mudança de umidade relativa causada pelo aumento de temperatura e o ambiente permanecer fechado por um período de 7 dias, a umidade relativa na temperatura escolhida foi obtida com o sensor SHT21.

Figura 5 – Recipientes com as soluções de sais



Fonte: O Autor.

A umidade de equilíbrio foi calculada pela Equação 10, colocando-se as amostras retiradas do organzas em béqueres, deixando-se as amostras em estufa a 65 °C durante 16 horas e depois se colocou em uma estufa a 105 °C por 1 horas até obter massa constante (MATOS, 2015).

$$Ue = \frac{Mu}{Ms} \times 100 \quad (10)$$

Em que,

Ue é o teor de água de equilíbrio em base seca (decimal);

Mu é a massa de água (g);

Ms é a massa seca (g).

3.4.1 Modelos matemáticos no equilíbrio higroscópico

O ajuste dos modelos matemáticos foi realizado através da análise de regressão não-linear pelo método Gauss-Newton, utilizando-se o software Statística®. Os modelos utilizados para representar o equilíbrio higroscópico são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Modelos matemáticos que vão ser utilizados para predizer o equilíbrio higroscópico

Designação do modelo:	Modelo	Equação
Copace	$U_e = \exp[a - (b \times T) + (c \times UR)]$	(11)
Sigma Copace	$U_e = \exp(a - (b \times T) + (c \times \exp(UR)))$	(12)
GAB	$U_e = (a \times b \times c \times UR) / ((1 - c \times UR) \times (1 - c \times UR + b \times c \times UR))$	(13)

Fonte: O autor.

Em que,

U_e é a umidade de equilíbrio (% b.s);

UR é a umidade relativa (decimal);

T é a temperatura (°C); e

a , b e c são constantes dos modelos (adimensional).

3.5 Avaliação do modelo matemático

A determinação dos modelos que melhor representa os fenômenos avaliados foi de acordo com os parâmetros estatísticos: desvio padrão da estimativa (SE) e o coeficiente de determinação (R^2), representados respectivamente pelas Equações 14 e 15.

$$SE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y - Y^*)^2}{GL}} \quad (14)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (Y - Y^*)^2}{\sum_{i=1}^n (Y - \hat{y})^2} \quad (15)$$

Em que,

SE é o desvio padrão da estimativa (decimal);

Y é o valor observado experimentalmente;

Y* é o valor calculado pelo modelo;

GL é os graus de liberdade do resíduo;

n é o número de dados do experimento;

R² é o coeficiente de determinação; e

\hat{y} é o valor médio observado no experimento.

3.6 Balanço energético

O balanço de energia foi feito por meio da soma dos valores gastos na energia mecânica e térmica, para obtenção de 1 kg de massa seca.

3.6.1 Energia mecânica

Os valores de energia mecânica para a colheita e centrifugação foram obtidos a partir das Equações 16 e 17, normalizado para a obtenção de 1 kg de massa seca. Utilizando uma bomba de 0,74 kW com um fator de potência de 0,96, a vazão foi de 1,5 m³.h⁻¹, concentração de biomassa de 0,18 g.L⁻¹ e na energia consumida na centrífuga de 1 kWh.m⁻³ (MOLINA GRIMA et al., 2003).

$$EMb = \frac{P \times 3,6}{fP \times Q \times C} \quad (16)$$

$$EMc = \frac{Ec \times 3,6}{C} \quad (17)$$

Em que,

EMb é a energia mecânica na colheita (MJ.kg⁻¹);

P é a potência (kW);

fP é o fator de potência (adimensional);

Q é a vazão (m³/h);

C é a concentração da biomassa (g/L);

EMc é a energia mecânica na centrífuga (MJ.kg⁻¹); e,

Ec é a energia consumida na centrífuga (kWh.m⁻³).

3.6.2 Energia térmica

O valor de energia térmica para a secagem foi obtido por meio do calor sensível e o calor latente de vaporização da água livre, a partir das Equações 18 e 19, também normalizado para a obtenção de 1 kg de massa seca (BAGCHI; RAO; MALLICK, 2015; COSTA; RESENDE; OLIVEIRA, 2015).

$$Q_s = \frac{M \times \Delta T}{1000} \times \left(\frac{C_p \times M_u + C_{pa} \times M_s}{M} \right) \quad (18)$$

$$L = \frac{(2502,2 - 2,39 \times T) \times M_u}{1000} \quad (19)$$

Em que,

Qs é o calor sensível (MJ.kg⁻¹);

M é a massa úmida (kg);

T é a temperatura (°C);

Cp é o calor específico da água (kJ.kg⁻¹.°C⁻¹);

Mu é a massa de água (kg);

Cpa é o calor específico da microalga (kJ.kg⁻¹.°C⁻¹);

Ms é a massa seca (kg); e

L é o calor latente de vaporização (MJ.kg⁻¹).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Obtenção da biomassa, concentração e caracterização

A coleta da biomassa ocorreu após as microalgas atingirem a fase estacionária, avaliada a partir dos comprimentos de onda de 680 e 750 nm, durante os dias 26/09/2019 e 04/10/2019, totalizando em 8 dias de cultivo, coletando com uma concentração final de 180,4 mg.L⁻¹.

Durante os seis primeiros dias de cultivo a microalga apresentou um crescimento acentuado e de forma exponencial, já durante os dois últimos dias, o cultivo estabilizou o crescimento. Segundo (COSTA, 2018) devido à grande quantidade de nutrientes presentes no meio de cultura, no início do cultivo as microalgas apresentam uma grande taxa de reprodução, quando os nutrientes se esgotam ocorre a limitação do crescimento, junto com autosombreamento das próprias microalgas, que impedem a penetração da luz solar, contribuindo para a estabilização do cultivo.

Após o cultivo da microalga, é necessário à coleta de sua biomassa, utilizando-se três processos. Na Tabela 4, são apresentados os teores de água iniciais e de cinza para cada forma. Na floculação foi obtido um maior teor de água inicial, 99,31 %, em seguida na filtração, com 95,65 % e a menor na centrifugação, com 87,48 %. Já no teor de cinzas foi diferente para todos os métodos, sendo, 33,24 % na floculação, 29,43 % na filtração e 30,26 % na centrifugação.

Tabela 4 – Teor de água inicial e teor de cinzas em cada meio de concentração de biomassa

	Floculação		Filtração		Centrifugação	
	Teor de água inicial	Teor de Cinzas*	Teor de água inicial	Teor de Cinzas	Teor de água inicial	Teor de Cinzas
Média (%)	99,31	33,24a	95,65	29,43c	87,48	30,26b
Desvio Padrão	0,011	0,54	0,03	0,26	0,46	0,19
CV (%)	0,01	1,61	0,03	0,89	0,52	0,63

* médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem entre si a 5% de probabilidade pelo teste Tukey

Fonte: O autor.

Segundo a Tabela 4, o teor de água inicial difere entre as operações unitárias de concentração, sendo a floculação o de maior teor de água inicial. O processo de floculação utiliza o NaOH na elevação do pH, floculante catiônico e um tempo para as microalgas sedimentarem, aproveitando que as microalgas apresentam uma carga negativa, e com adição de polímero catiônico favorece a formação de flocos, através da neutralização das cargas, além de uma maior eficiência em pH altos (CHEN et al., 2013; SALIM et al., 2011). Porém, entre os

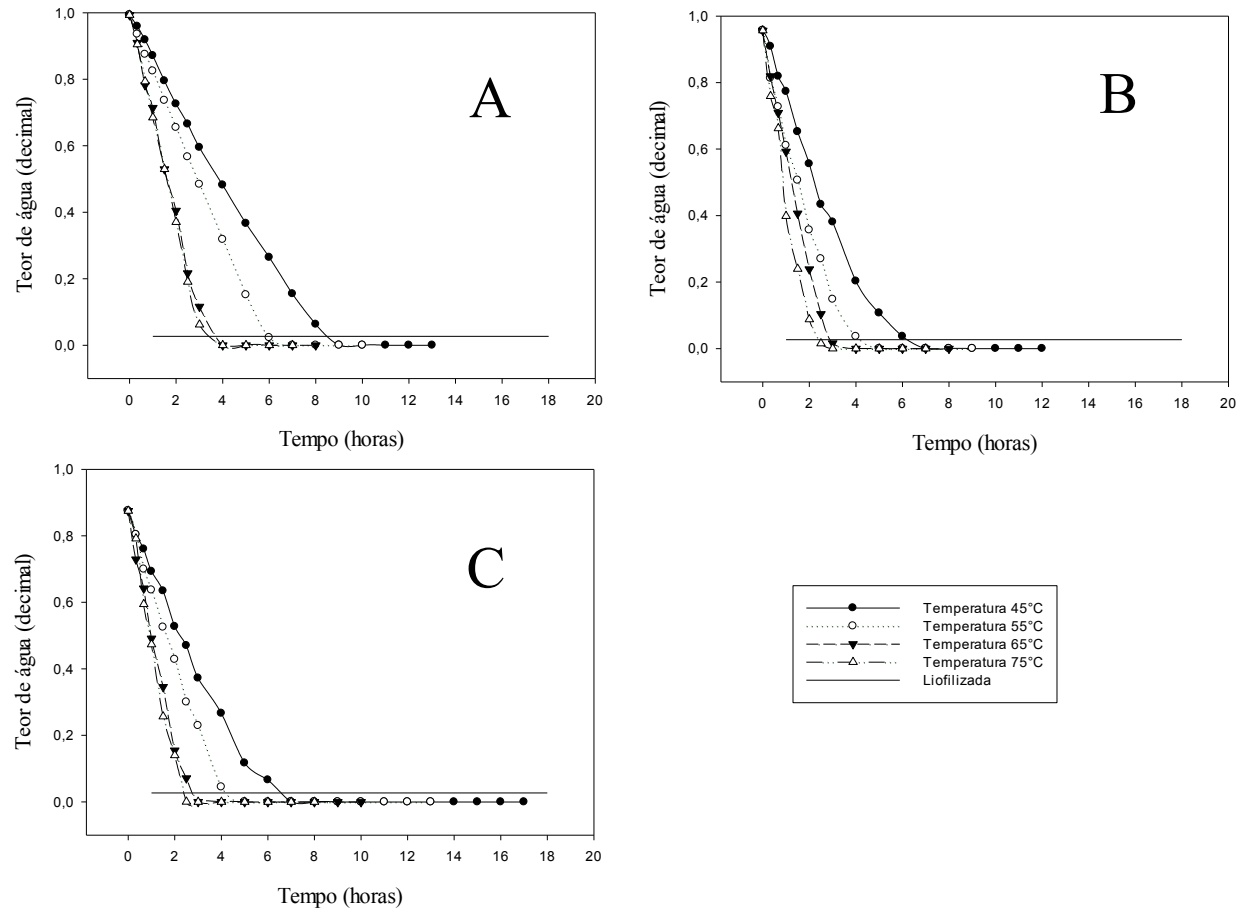
flocos sedimentados ainda há uma grande distância entre os mesmos na presença de água. Essa água é retirada através da filtração, que utiliza um meio com abertura média de 100 mm², retendo assim a biomassa (GERARDO et al., 2015), entretanto ainda resta na biomassa a água presente nos flocos. A remoção de água pode ser aprimorada pela centrifugação, fazendo com que os flocos de maior densidade fiquem no fundo de forma mais concentrada que o processo de sedimentação, separando água presente entre os flocos (JAPAR; TAKRIFF; YASIN, 2017).

Conforme apresentado na Tabela 4, o teor de cinza apresentado foi diferente entre as três formas de coleta segundo o teste tukey. Porém o valor obtido foi alto, quando se compara a 8,3 % obtido por Gong et al., 2019, o que pode ser explicado pelas diferentes condições nos cultivos, onde um foi feito em fotobiorreatores, sem interferência do ambiente, e no experimento em tanque aberto tipo *raceway*, ficando sujeito a condições do ambiente (TOMÁS-ALMENAR et al., 2018). Durante o cultivo ocorre interferência externa com deposição de terra, folhas e galhos, trazidos pelo vento, além da interna pelo uso dos fertilizantes agrícolas, na qual apresentam materiais inertes em sua composição. Ao se concentrar a biomassa com a filtração alguns materiais inertes que vem da floculação não são retidos, logo diminuindo o teor de cinzas, diferentemente na centrifugação, que os materiais inertes também decantam junto com a biomassa, logo aumentando o teor de cinzas.

4.2 Curvas de secagem

A Figura 6, mostra a variação do teor de água pelo tempo durante o processo de secagem da biomassa de microalga, para diferentes concentrações e temperaturas, utilizando o teor de água da liofilização (2,77 %) para a escolha do tempo de secagem. Na biomassa com 99,31 % de água, o tempo foi 9, 6, 4 e 4 horas nas temperaturas de 45, 55, 65 e 75 °C, respectivamente; na biomassa com 95,65 % de água, o tempo foi 6, 4, 3, 3 horas nas temperaturas de 45, 55, 65 e 75 °C, respectivamente; e na biomassa com 87,48 % de água, o tempo foi 7, 4, 3, 3 horas nas temperaturas de 45, 55, 65 e 75 °C, respectivamente. Quando utilizado o tempo até atingir o equilíbrio higroscópico foi na biomassa de 99,31 % de água, o tempo foi 13, 10, 8 e 7 horas nas temperaturas de 45, 55, 65 e 75 °C, respectivamente; na biomassa de 95,65 % de água, o tempo foi 12, 9, 8, 7 horas nas temperaturas de 45, 55, 65 e 75 °C, respectivamente; e na biomassa da 87,48 % de água, o tempo foi 17, 13, 10, 8 horas nas temperaturas de 45, 55, 65 e 75 °C, respectivamente.

Figura 6 - Curvas de teor de água para a biomassa de A) floculação (99,31 %) B) filtração (95,65 %) C) centrifugação (87,48 %)



Fonte: O autor.

Pela análise da Figura 6 pode-se observar uma mesma tendência entre as curvas, porém as de maiores temperaturas apresentam maiores reduções de água, e ao se comparar as diferentes concentrações de biomassa, nota-se que a de menor concentração inicial ocorreu mais lenta neste que as outras, além que o tempo para obter o teor de água da liofilização (2,77 %) foi muito menor que o de equilíbrio.

A biomassa da centrifugação, apesar de apresentar uma menor massa de água (87,48 %), foi a que apresentou maior tempo para atingir o equilíbrio higroscópico, devido ao maior gasto de energia na secagem. Ao se remover a água de um produto é necessária uma energia para vaporizar a água, no entanto, se essa água estiver junto por forças de ligações, a energia gasta é maior, que na remoção da água livre (CORRÊA et al., 2005). Como a biomassa apresenta maior massa seca, esta apresenta mais forças de ligações, sendo assim mais tempo é necessário para chegar à quantidade de teor de água de equilíbrio, logo um maior gasto energético.

Ao se avaliar apenas as curvas de secagem com a mesma concentração inicial de água, observa-se que com aumento da temperatura a curva fica mais inclinada. Quando se aumenta a temperatura do meio, ocorre uma redução da umidade relativa, que resulta em um maior gradiente de água entre o produto e o ar, na tentativa de entrar em equilíbrio do meio (COSTA, 2014). Os valores de umidade relativa dentro da estufa foi 27, 19, 13 e 8% nas temperaturas de 45, 55, 65 e 75°C, respectivamente, mostrando que durante a secagem diminuem, com o aumento da temperatura.

As Tabelas 6, 7 e 8 apresentam os valores das constantes para cada modelo empregado, para os diferentes teores de águas nas temperaturas de 45, 55, 65 e 75 °C, junto com os valores de R^2 e SE. Para uma análise do melhor modelo, de forma a descrever com fidelidade o processo, utilizou-se o critério de um SE menor que 0,1 para determinar quais seriam adequados para descrever o modelo empregado, e o critério de um R^2 mais próximo de 1, seria adotado para descrever o processo de secagem na temperatura, pré determinada.

Tabela 6 – Parâmetros dos modelos matemáticos para a secagem da biomassa obtida pela floculação (99,31%)

	Modelo	a	b	k	n	R²	SE	Melhor Modelo
45°C	Lewis			0,218694		0,9582	0,0787	Midilli
	Page			0,099807	1,502346	0,9942	0,0274	
	Henderson e Pabis	-0,112786		-0,427094		0,9839	0,0476	
	Midilli	0,976785	-0,003370	0,090648	1,497485	<u>0,9966</u>	<u>0,0224</u>	
	Midilli modificado		-0,004067	0,106370	1,408670	0,9962	0,0237	
	Aproximação da difusão	29,09442	0,959750	0,080440		0,9883	0,0406	
55°C	Lewis			0,291971		0,9494	0,0874	Midilli
	Page			0,139582	1,597069	0,9923	0,0316	
	Henderson e Pabis	-0,104766		-0,611831		0,9893	0,0394	
	Midilli	0,956630	-0,002627	0,108783	1,714577	<u>0,9953</u>	<u>0,0266</u>	
	Midilli modificado		-0,003819	0,144070	1,527285	0,9936	0,0304	
	Aproximação da difusão	68,43834	1,01427	0,61680		0,9878	0,0404	
65°C	Lewis			0,514228		0,9600	0,0771	Midilli
	Page			0,341159	1,595219	0,9952	0,0257	
	Henderson e Pabis	-0,10189		-1,08824		0,9894	0,0389	
	Midilli	0,969862	-0,001205	0,302916	1,693047	<u>0,9961</u>	<u>0,0241</u>	
	Midilli modificado		-0,001497	0,340484	1,581489	0,9954	0,0258	
	Aproximação da difusão	28,40775	0,975710	0,271090		0,9758	0,0586	
75°C	Lewis			0,540067		0,9528	0,0847	Midilli
	Page			0,354307	1,654519	0,9945	0,0276	
	Henderson e Pabis	-0,09683		-1,16484		0,9910	0,0363	
	Midilli	0,967398	-0,001605	0,310994	1,766732	<u>0,9957</u>	<u>0,0257</u>	
	Midilli modificado		-0,001497	0,340484	1,581489	0,9954	0,0258	
	Aproximação da difusão	20,31035	0,962460	0,270700		0,9719	0,0640	

Fonte: O autor.

Tabela 7 – Parâmetros dos modelos matemáticos para a secagem da biomassa obtida pela filtração (95,65%)

	Modelo	a	b	k	n	R²	SE	Melhor Modelo
45°C	Lewis			0,334851		0,9729	0,0626	Midilli
	Page			0,206779	1,441193	0,9983	0,0148	
	Henderson e Pabis	-0,115353		-0,684196		0,9821	0,0486	
	Midilli	0,983180	-0,000791	0,192663	1,474899	<u>0,9987</u>	<u>0,0138</u>	
	Midilli modificado		-0,000957	0,208178	1,423189	0,9985	0,0146	
	Aproximação da difusão	29,80447	0,97788	0,179500		0,9877	0,0409	
55°C	Lewis			0,516233		0,9831	0,0464	Midilli
	Page			0,422606	1,279498	0,9944	0,0257	
	Henderson e Pabis	-0,145178		-0,897152		0,9822	0,0473	
	Midilli	0,966760	-0,001551	0,380802	1,344777	<u>0,9957</u>	<u>0,0238</u>	
	Midilli modificado		-0,001938	0,422422	1,256477	0,9949	0,0255	
	Aproximação da difusão	31,03249	0,98182	0,300510		0,9920	0,0321	
65°C	Lewis			0,647907		0,9685	0,0661	Midilli
	Page			0,501240	1,516667	0,9955	0,0240	
	Henderson e Pabis	-0,11755		-1,24699		0,9888	0,0386	
	Midilli	0,966141	-0,000844	0,452916	1,617188	<u>0,9965</u>	<u>0,0222</u>	
	Midilli modificado		-0,001049	0,499827	1,508607	0,9956	0,0243	
	Aproximação da difusão	31,89690	0,98140	0,369820		0,9802	0,0515	
75°C	Lewis			0,888339		0,9723	0,0603	Midilli
	Page			0,807092	1,467073	0,9945	0,0268	
	Henderson e Pabis	-0,12601		-1,65472		0,9798	0,0525	
	Midilli	0,980314	-0,000608	0,777857	1,512047	<u>0,9948</u>	<u>0,0275</u>	
	Midilli modificado		-0,000713	0,804842	1,461948	0,9945	0,0281	
	Aproximação da difusão	31,60614	0,98222	0,518810		0,9824	0,0493	

Fonte: O autor.

Tabela 8 – Parâmetros dos modelos matemáticos para a secagem da biomassa obtida pela centrifugação (87,48%)

	Modelo	a	b	k	n	R²	SE	Melhor Modelo
45°C	Lewis			0,287994		0,9782	0,0549	Midilli
	Page			0,179763	1,370530	0,9968	0,0197	
	Henderson e Pabis	-0,129885		-0,538563		0,9832	0,0463	
	Midilli	0,966984	-0,000924	0,154118	1,442937	<u>0,9979</u>	<u>0,0171</u>	
	Midilli modificado		-0,001379	0,182813	1,339190	0,9971	0,0197	
	Aproximação da difusão	29,91912	0,97713	0,15030		0,9903	0,0361	
55°C	Lewis			0,406205		0,9770	0,0557	Midilli
	Page			0,274645	1,425303	0,9961	0,0221	
	Henderson e Pabis	-0,117588		-0,814133		0,9883	0,0388	
	Midilli	0,967390	-0,000416	0,239436	1,521038	<u>0,9969</u>	<u>0,0206</u>	
	Midilli modificado		-0,000568	0,275099	1,416978	0,9962	0,0223	
	Aproximação da difusão	30,57522	0,98197	0,23995		0,9863	0,0421	
65°C	Lewis			0,656311		0,9795	0,0508	Midilli
	Page			0,539772	1,416339	0,9971	0,0190	
	Henderson e Pabis	-0,12574		-1,23780		0,9851	0,0415	
	Midilli	0,975360	-0,000055	0,506318	1,483276	<u>0,9975</u>	<u>0,0179</u>	
	Midilli modificado		-0,000141	0,539577	1,415081	0,9971	0,0190	
	Aproximação da difusão	30,06809	0,98310	0,40372		0,9865	0,0402	
75°C	Lewis			0,727913		0,9689	0,0660	Midilli
	Page			0,596100	1,544935	0,9981	0,0163	
	Henderson e Pabis	-0,11272		-1,44122		0,9810	0,0499	
	Midilli	0,999688	-0,000413	0,594834	1,542738	<u>0,9981</u>	<u>0,0163</u>	
	Midilli modificado		-0,000414	0,595245	1,541925	0,9981	0,0163	
	Aproximação da difusão	31,93665	0,98214	0,42403		0,9793	0,0521	

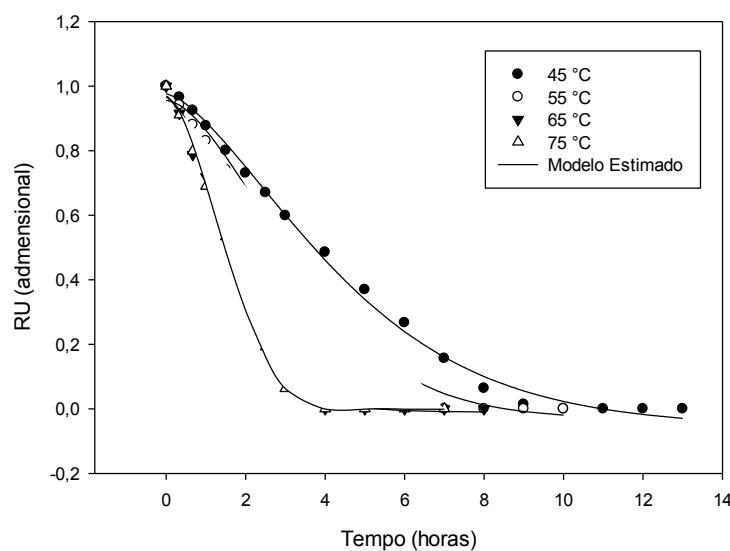
Fonte: O autor.

Adotando-se critério de SE menor que 0,1, todos os modelos propostos poderiam ser utilizados para descrever o processo de secagem, no intervalo de concentrações e temperaturas utilizados. O modelo que melhor descreve todo o processo de secagem da biomassa de microalgas foi o de Midilli, que dentre as concentrações e temperaturas utilizadas, obteve o maior R^2 . De acordo com as Tabelas 6, 7 e 8, foi observado que alguns modelos apresentaram um R^2 inferior a 0,99. O modelo de Lewis não apresentou nenhum R^2 acima de 0,99, o modelo de Henderson e Pabis apresentou apenas na temperatura de 75 °C e na floculação acima, já o modelo de aproximação da difusão apresentou valores acima de 0,99, para a filtração na temperatura de 55 °C e centrifugação na temperatura de 45 °C, porém todos os modelos podem representar satisfatoriamente o fenômeno de secagem, por apresentarem um SE menor que 0,1.

Assim, pode-se verificar que os modelos de Page, Midilli modificado e Midilli se destacam dos demais, por apresentarem sempre um R^2 maior que 0,99, sendo os mais recomendados para representar a cinética de secagem da biomassa de microalga.

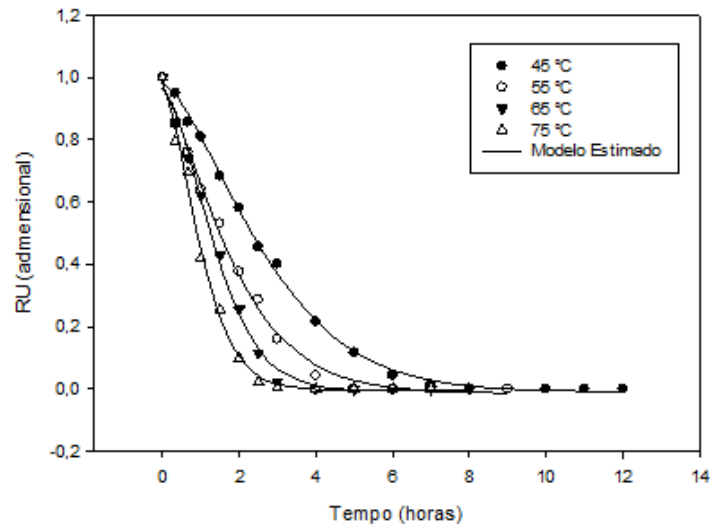
As Figura 7, 8 e 9, apresentam as curvas de secagem da biomassa de microalga com os valores observados e o modelo de Midilli, para as biomassas com 99,31; 95,65; e 87,48 % de água inicial e as temperaturas de 45, 55, 65 e 75 °C, respectivamente; onde se verifica o ajuste adequados aos dados experimentais.

Figura 7 – Valores de razão de umidade (RU) experimental e estimados pelo modelo de Midilli para a secagem da biomassa na floculação (99,31 %)



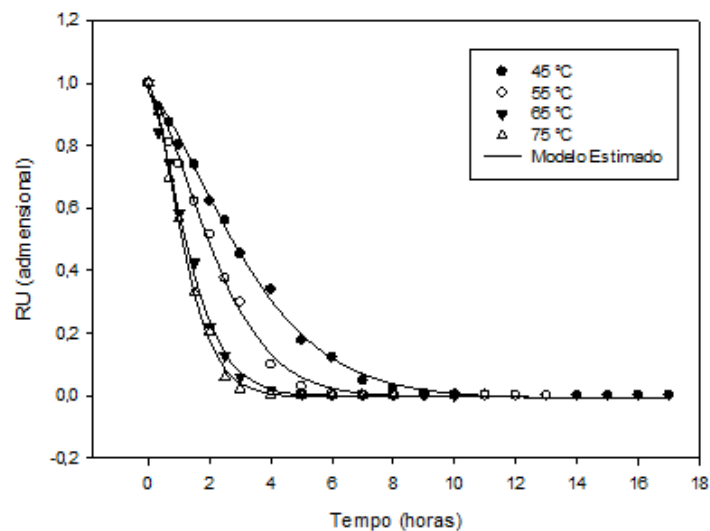
Fonte: O autor.

Figura 8 – Valores de razão de umidade (RU) experimental e estimados pelo modelo de Midilli para a secagem a biomassa na filtração (95,65 %)



Fonte: O autor.

Figura 9 - Valores de razão de umidade (RU) experimental e estimados pelo modelo de Midilli para a secagem a biomassa na centrifugação (87,48 %)



Fonte: O autor.

Na Tabela 9 são apresentadas, as equações ajustadas do modelo de Midilli para as diferentes concentrações e temperaturas.

Tabela 9 – Modelos matemáticos utilizados para prever o fenômeno de secagem

Temperatura	Equação Ajustada
Concentração inicial de Biomassa 99,31 %	
45 °C	$RU = 0,977 \times \exp(-0,091 \times t^{1,50}) - 3,37 \times 10^{-3} \times t$
55 °C	$RU = 0,957 \times \exp(-0,109 \times t^{1,71}) - 2,63 \times 10^{-3} \times t$
65 °C	$RU = 0,970 \times \exp(-0,303 \times t^{1,69}) - 1,21 \times 10^{-3} \times t$
75 °C	$RU = 0,967 \times \exp(-0,311 \times t^{1,77}) - 1,61 \times 10^{-3} \times t$
Concentração inicial de Biomassa 95,65 %	
45 °C	$RU = 0,983 \times \exp(-0,193 \times t^{1,47}) - 0,79 \times 10^{-3} \times t$
55 °C	$RU = 0,967 \times \exp(-0,381 \times t^{1,34}) - 1,55 \times 10^{-3} \times t$
65 °C	$RU = 0,966 \times \exp(-0,453 \times t^{1,62}) - 0,84 \times 10^{-3} \times t$
75 °C	$RU = 0,980 \times \exp(-0,778 \times t^{1,51}) - 0,61 \times 10^{-3} \times t$
Concentração inicial de Biomassa 87,48 %	
45 °C	$RU = 0,967 \times \exp(-0,154 \times t^{1,44}) - 0,92 \times 10^{-3} \times t$
55 °C	$RU = 0,967 \times \exp(-0,239 \times t^{1,52}) - 0,42 \times 10^{-3} \times t$
65 °C	$RU = 0,975 \times \exp(-0,506 \times t^{1,48}) - 0,06 \times 10^{-3} \times t$
75 °C	$RU = 1,000 \times \exp(-0,595 \times t^{1,54}) - 0,41 \times 10^{-3} \times t$

Fonte: O autor.

Em que,

RU é a razão de umidade (adimensional); e

t é o tempo de secagem (h);

De acordo com a Tabela 9, pode-se observar que o segundo coeficiente do modelo de Midilli, (k) é coeficiente de secagem apresentou a maior variação de magnitude em relação a variação de temperatura. O parâmetro, k, segue o mesmo princípio do modelo de Page, que tem o objetivo de relacionar o efeito da temperatura à difusividade efetiva no processo de secagem, controlada pela difusão líquida, ocorrendo uma grande influência com a elevação da temperatura (ARAUJO et al., 2017; BABALIS; BELESSIOTIS, 2004).

4.3 Curvas de equilíbrio higroscópico

Após se obter as curvas de secagem, tem-se a razão de umidade em função do tempo de secagem, para as concentrações 99,31; 95,65 e 87,48 % e temperaturas de 45, 55, 65 e 75 °C, sendo informações de troca de calor entre o produto e o ar úteis na análise do processo de secagem (SILVA et al., 2016). Com o objetivo de medir o comportamento do teor de água de equilíbrio, avaliando-se o processo da perda de água variando a sua umidade relativa, foi traçada umas isotermas de dessecção na temperatura de 65 °C devido de ser a menor temperatura com o menor tempo de secagem para chegar ao teor de água da liofilização, sendo um processo importante no processo de secagem, onde ocorre a variação da umidade relativa do ar.

A curva de equilíbrio higroscópico foi traçada, de acordo com os dados da Tabela 10, na qual apresenta a umidade relativa obtida com o sensor e o teor de água de equilíbrio do produto, seguindo a lógica, devido ao aumento da pressão de vapor da água no ar e na superfície do produto, dificultando a perda de água para o meio (COSTA; RESENDE; OLIVEIRA, 2013). Ficando explícito na solução de água deionizada, que ao apresentar uma umidade relativa com pressão de vapor da água próximo a pressão de vapor da água saturada, não perdendo água para o meio.

Tabela 10 – Umidade relativa obtidas para cada solução e sua umidade de equilíbrio

Solução	Umidade Relativa (%)	Umidade de Equilíbrio (decimal)
LiCl (Cloreto de lítio)	13,80	3,83
CH ₃ COOK (Acetato de potássio)	38,50	7,30
MgCl ₂ (Cloreto de magnésio)	50,00	7,71
Mg(NO ₃) ₂ (Nitrato de Magnésio)	77,60	12,05
NaCl (Cloreto de sódio)	73,30	14,48
KCl (Cloreto de potássio)	78,60	12,13
Água deionizada	97,30	91,74

Fonte: O autor.

A Tabela 11 apresenta os valores das constantes para cada modelo empregados na temperatura de 65°C, junto com os valores de R² e SE. Para uma análise do melhor modelo, de forma a descrever com fidelidade o processo, utilizou-se o critério do menor SE para determinar

o modelo de melhor ajuste, e o critério de um R^2 mais próximo de 1, seria adotado para descrever o processo.

Tabela 11 – Modelos matemáticos para a mesa

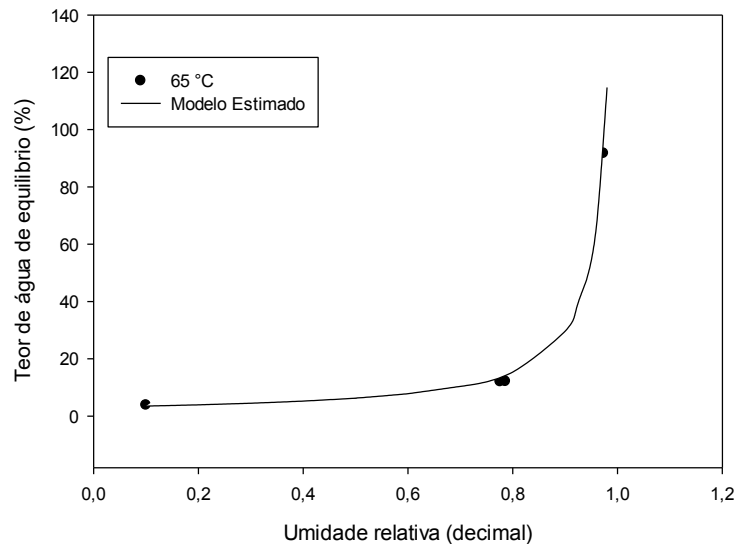
Modelo	a	b	c	R^2	SE	Melhor Modelo
Copace	721,0358	11,1648	9,4494	0,9746	4,2319	
Sigma Copace	720,1421	11,1676	3,8794	0,9787	4,0179	GAB
GAB	3,17	11914,86	0,99	0,9961	1,9189	

Fonte: O autor.

Com os dados da Tabela 11 e com o critério de menor SE e o R^2 próximo a 1, o modelo escolhido para descrever os dados de equilíbrio foi o de GAB, por apresentar o menor SE e um R^2 próximo de 1. Desta maneira, o modelo ajustou-se satisfatoriamente a umidade de equilíbrio e umidade relativa.

A Figura 7 apresenta os valores da curva de equilíbrio higroscópico com os valores observados e modelo de GAB, ficando bem evidenciado as proximidades dos valores do experimento com os valores estimados pelo modelo. Podendo ser obtido na Tabela 12, onde apresenta o modelo de GAB com os seus coeficientes.

Figura 10 – Valores do teor de água de equilíbrio obtidos e estimado pelo modelo de GAB



Fonte: O autor.

Na Figura 7 é possível observar que no início a curva segue uma tendência linear até a umidade relativa de 80 %, sendo que a partir dele ocorre maior declividade. Logo em umidades relativas acima de 80 % é constatado uma maior quantidade de água no produto, sendo observado que uma pequena variação da umidade relativa já seria possível a redução do teor de água.

Pela Figura 10 representando o ajuste na equação de GAB para 65°C relacionando o teor de água de equilíbrio com a umidade relativa.

$$U_e = \frac{3,17 \times 11914,86 \times 0,99 \times UR}{(1 - 0,99 \times UR) \times (1 - 0,99 \times UR + 11914,86 \times 0,99 \times UR)} \quad (19)$$

Em que,

U_e é o teor de água de equilíbrio em base seca (decimal); e

UR é a umidade relativa (decimal).

4.4 Balanço de energia

Na colheita do cultivo utilizou uma bomba de 0,74 kW com um fator de potência de 0,96, a vazão foi de 1,5 m³.h⁻¹ e concentração de biomassa de 0,18 g.L⁻¹, nos processos de floculação, filtração e centrifugação a concentração obtida foi de 6,9; 43,5 e 125,2 g.L⁻¹ respectivamente. Para cálculo da energia mecânica da centrifuga, utilizou-se o valor de 1 kWh.m⁻³ (MOLINA GRIMA et al., 2003). O calor específico da água foi de 4,196 J.g⁻¹.°C⁻¹ calor específico da microalga foi de 4,762 J.g⁻¹.°C⁻¹ (ALI; WATSON, 2015).

Os valores que compõem o balanço de energia para as operações unitárias de floculação, filtração e centrifugação, procedidas da secagem em temperaturas distintas, são sumarizadas na Tabela 12. Verifica que a floculação tem um alto gasto de energia térmico, devido a maior quantidade de água presente, não sendo recomendada a sua utilização, demandando, portanto mais de uma operação de concentração, podendo está ser a filtração, reduzindo o gasto em 5 vezes ou também utilizar a centrifugação que reduz em mais de 10 vezes o gasto em calor relativo a floculação, mostrando que um caminho para a redução da energia na secagem da biomassa é a utilização de métodos de concentração antes da secagem.

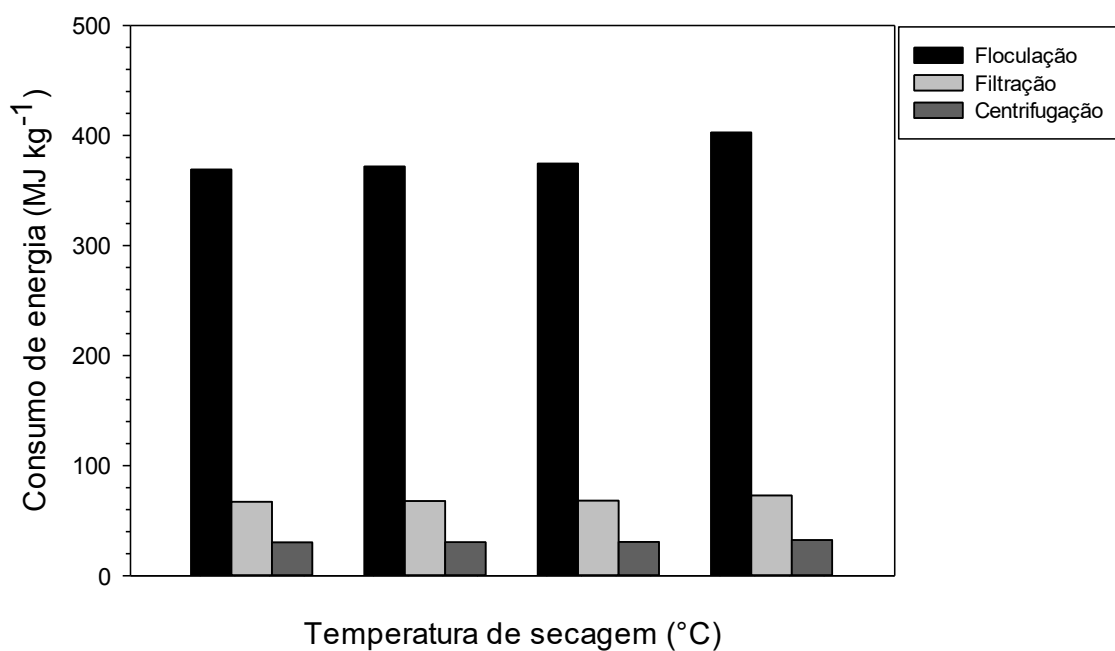
Tabela 12 – Energia gasta nos processos mecânicos e térmico

	Filtração	Floculação	Centrifugação
Energia Mecânica (MJ.kg ⁻¹)	10,28	10,28	10,36
45 °C	358,87	57,02	19,89
55 °C	361,52	57,48	20,08
65 °C	364,17	57,94	20,27
75 °C	392,49	62,58	21,99

Fonte: O autor.

A Figura 11 apresenta os dados de energia na secagem para as diferentes concentrações e temperaturas. Na biomassa com 99,31 % de água, o gasto foi 369, 372, 374 e 402 MJ.kg⁻¹ nas temperaturas de 45, 55, 65 e 75 °C, respectivamente; na biomassa com 95,65 % de água, o tempo foi 67, 68, 68 e 73 MJ.kg⁻¹ nas temperaturas de 45, 55, 65 e 75 °C, respectivamente; e na biomassa com 87,48 % de água, o tempo foi 30, 30, 31 e 32 MJ.kg⁻¹ nas temperaturas de 45, 55, 65 e 75 °C, respectivamente.

Figura 11 – Consumo de energia em cada temperatura de secagem



Fonte: O autor.

Portanto, a utilização da filtração seria o melhor meio de concentração a ser aplicado e junto com a temperatura de 65°C na secagem iria racionalizar a energia demandada. Por apresentar o menor tempo de secagem, 8 horas até atingir o equilíbrio higroscópico, inferior ao demandado pela centrifugação (10 horas, Figura 6), onde estaria gastando energia na remoção de águas junto a biomassa por força ligação (CORRÊA et al., 2005). Dessa forma, como a filtração demanda um menor gasto de energia em relação a floculação, verifica que é possível racionalizar a energia para a secagem da biomassa da microalga.

Para uma melhor análise da operação unitária de secagem, sugere a obtenção de curvas de equilíbrio nas temperaturas de 45, 55 e 75 °C, podendo-se aprimorar os cálculos da energia demandada pelo processo de concentração e secagem.

5 CONCLUSÃO

Todos os modelos testados, Lewis, Page, Henderson e Pabis, Midilli, Midilli modificado e aproximação de difusão, apresentaram ajuste para a representação de cinética de secagem da biomassa de microalga *Scenedesmus obliquus* BR003, para os teores de água inicial de 99,31; 95,65 e 87,48% e temperaturas de 45, 55, 65 e 75 °C, sendo o modelo de Midilli o que melhor se ajustou.

A umidade de equilíbrio foi diretamente proporcional à umidade relativa, sendo o modelo de GAB o que melhor descreve a curva de equilíbrio higroscópico da biomassa de *Scenedesmus obliquus* BR003.

A filtração e a centrifugação, em conjunto com a secagem, apresentaram os menores gastos de energia, sendo escolhido a filtração como a operação unitária recomendada para a concentração da biomassa de *Scenedesmus obliquus* BR003, por implicar em menor tempo de secagem a 65°C.

6 REFERÊNCIAS

- AGUIAR, A. C. de M. et al. Drying of microalga *Scenedesmus obliquus* BR003 in a gas dryer at low temperatures. **Ciência Rural**, [s. l.], v. 49, n. 7, 2019.
- ALI, M.; WATSON, I. A. Microwave treatment of wetalgal paste for enhanced solvent extraction of lipids for biodiesel production. **Renewable Energy**, [s. l.], v. 76, p. 470–477, 2015.
- AMARO, H. M.; MACEDO, Â. C.; MALCATA, F. X. Microalgae: An alternative as sustainable source of biofuels? **Energy**, [s. l.], v. 44, n. 1, p. 158–166, 2012.
- BAGCHI, S. K.; RAO, P. S.; MALLICK, N. Development of an oven drying protocol to improve biodiesel production for an indigenous chlorophycean microalga *Scenedesmus* sp. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 180, p. 207–213, 2015.
- BORGES, A. C. P. et al. Renewable energy: a contextualization of the biomass as power supply. **REDE: Revista Eletrônica do PRODEMA**, [s. l.], v. 10, n. 02, p. 23–36, 2016.
- BRENNAN, L.; OWENDE, P. **Biofuels from microalgae-A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products**, 2010.
- CARRIJO, R. dos S. et al. Determinação da concentração ótima de meio de cultura para a microalga. **Revista eletrônica de energia**, [s. l.], p. 38–47, 2016.
- CHEN, L. et al. Optimal conditions of different flocculation methods for harvesting *Scenedesmus* sp. cultivated in an open-pond system. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 133, p. 9–15, 2013.
- CORRÊA, P. C. et al. Obtenção e modelagem das isothermas de dessorção e do calor isostérico de dessorção para grãos de trigo. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, [s. l.], v. 7, n. 1, p. 39–48, 2005.
- CORRÊA, P. C. et al. Modelagem matemática e determinação das propriedades termodinâmicas do café (*Coffea arabica* L.) durante o processo de secagem. **Revista Ceres**, [s. l.], v. 57, n. 5, p. 595–601, 2010.
- COSTA, B. R. **Secagem da Microalga Spirulina em Camada Delgada Utilizando Secador com Bomba de Calor**. 2014. Universidade Federal do Rio Grande, [s. l.], 2014.
- COSTA, M. H. J. Da. **Cultivo de microalgas em efluente da piscicultura visando a obtenção de biomassa com potencial proteico para aplicação em ração animal**. 2018. Universidade Federal da Paraíba, [s. l.], 2018.
- COSTA, L. M.; RESENDE, O.; OLIVEIRA, D. E. C. De. Isothermas de dessorção e calor isostérico dos frutos de crambe. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, [s. l.], v. 17, n. 4, p. 412–418, 2013.
- COSTA, L. M.; RESENDE, O.; OLIVEIRA, D. E. C. De. Determinação das isothermas de equilíbrio higroscópico de frutos de crambe pelo método dinâmico. **Bioscience Journal**, [s. l.], v. 31, n. 2, p. 382–391, 2015.
- DE AVILA, S. R. S. A. et al. Estudo exploratório sobre dinâmica do desmatamento em assentamentos localizados no território portal da Amazônia. **Retratos de Assentamentos**, [s.

l.], v. 22, n. 1, p. 139, 2019.

DEMIRBAS, A.; FATIH DEMIRBAS, M. Importance of algae oil as a source of biodiesel. In: ENERGY CONVERSION AND MANAGEMENT 2011, **Anais...** : Elsevier Ltd, 2011.

DESHMUKH, S.; KUMAR, R.; BALA, K. **Microalgae biodiesel: A review on oil extraction, fatty acid composition, properties and effect on engine performance and emissions**, Elsevier B.V., 2019.

DITCHFIELD, C. **Estudo dos métodos para a medida da atividade de água**. 2000. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, [s. l.], 2000.

GERARDO, M. L. et al. Harvesting of microalgae within a biorefinery approach: A review of the developments and case studies from pilot-plants. **Algal Research**, [s. l.], v. 11, p. 248–262, 2015.

GONG, Y. et al. Microalgae *Scenedesmus* sp. as a potential ingredient in low fishmeal diets for Atlantic salmon (*Salmo salar* L.). **Aquaculture**, [s. l.], v. 501, p. 455–464, 2019.

HOSSEINIZAND, H.; SOKHANSANJ, S.; LIM, C. J. Studying the drying mechanism of microalgae *Chlorella vulgaris* and the optimum drying temperature to preserve quality characteristics. **Drying Technology**, [s. l.], v. 36, n. 9, p. 1049–1060, 2018.

JAPAR, A. S.; TAKRIFF, M. S.; YASIN, N. H. M. Harvesting microalgal biomass and lipid extraction for potential biofuel production: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 5, n. 1, p. 555–563, 2017.

LEE, K. S.; CHOE, Y. C. Environmental performance of organic farming: Evidence from Korean small-holder soybean production. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 211, p. 742–748, 2019.

LEITE, A. L. M. P. et al. Contração volumétrica e cinética de secagem de fatias de banana variedade Terra. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, [s. l.], v. 45, n. 2, p. 155–162, 2015.

LIMA, C. H. A. M. De. **Efeitos da cultivar e do tempo de cocção em alguns constituintes e isotermas de adsorção de farinhas de arroz**. 2009. Universidade Estadual de Goiás, [s. l.], 2009.

LU, L. et al. A comparative study on three quantitating methods of microalgal biomass. **Indian Journal of Geo-Marine Sciences**, [s. l.], v. 46, n. 11, p. 2265–2272, 2017.

MANTZOROU, A.; VERVERIDIS, F. **Microalgal biofilms: A further step over current microalgal cultivation techniques**, Elsevier B.V., 2019.

MARTINAZZO, A. P. et al. Análise e descrição matemática da cinética de secagem de folhas de capim-limão. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, [s. l.], v. 11, n. 3, p. 301–306, 2007.

MARTINAZZO, A. P. et al. Drying kinetics and microbiological quality of green onions. **Revista Ceres**, [s. l.], v. 63, n. 6, p. 769–774, 2016.

MATOS, A. T. De. **Manual de Análise de Resíduos Sólidos e Águas Residuárias**. Viçosa, MG: Editora UFV, 2015.

METTLER TOLEDO. **The Ultimate Moisture & Water Guide Proven Methods & Procedures**, 2017.

- MIDILLI, A.; KUCUK, H.; YAPAR, Z. A new model for single-layer drying. **Drying Technology**, [s. l.], v. 20, n. 7, p. 1503–1513, 2002.
- MOLINA GRIMA, E. et al. Recovery of microalgal biomass and metabolites: Process options and economics. **Biotechnology Advances**, [s. l.], v. 20, n. 7–8, p. 491–515, 2003.
- MUBARAK, M.; SHAIJA, A.; SUCHITHRA, T. V. Flocculation: An effective way to harvest microalgae for biodiesel production. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 7, n. 4, 2019.
- OLIVEIRA, G. A. et al. Comparison between coagulation-flocculation and ozone-flotation for *Scenedesmus* microalgal biomolecule recovery and nutrient removal from wastewater in a high-rate algal pond. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 259, p. 334–342, 2018.
- OLIVEIRA, G. H. H. et al. Cinética de secagem de folhas de fumo e suas propriedades termodinâmicas. **Revista Tecnologia em Marcha**, [s. l.], v. 32, p. 71–77, 2019.
- PARK, K. J. B. et al. SECAGEM: FUNDAMENTOS E EQUAÇÕES. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, [s. l.], v. 16, n. 1, p. 93–127, 2014.
- RAWAT, I. et al. Dual role of microalgae: Phycoremediation of domestic wastewater and biomass production for sustainable biofuels production. **Applied Energy**, [s. l.], v. 88, n. 10, p. 3411–3424, 2011.
- RESENDE, O. et al. Isotermas e calor isostérico de sorção do feijão. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, [s. l.], v. 26, n. 3, p. 626–631, 2006.
- RESENDE, O. K. K. et al. Cinética de secagem e avaliação físico-química de fruta-pão (*Artocarpus altissima*) variedade semínifera. **Revista de Agricultura Neotropical**, [s. l.], v. 6, n. 2358–6303, p. 74–81, 2019.
- ROCHA, D. N. et al. Combination of trace elements and salt stress in different cultivation modes improves the lipid productivity of *Scenedesmus* spp. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 289, 2019.
- RODOVALHO, R. S. **Determinação e modelagem matemática das isotermas de sorção do arroz-vermelho (*Oryza sativa* L.)**. 2008. Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 2008.
- SALIM, S. et al. Harvesting of microalgae by bio-flocculation. **Journal of Applied Phycology**, [s. l.], v. 23, n. 5, p. 849–855, 2011.
- SILVA, R. B. et al. Estudo da Cinética de Secagem de Polpa de Carambola. **Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial**, [s. l.], v. 10, n. 2, p. 2069–2080, 2016.
- SINGH, S. P.; SINGH, P. **Effect of CO₂ concentration on algal growth: A review**, Elsevier Ltd, 2014.
- SOTO-SIERRA, L.; STOYKOVA, P.; NIKOLOV, Z. L. **Extraction and fractionation of microalgae-based protein products**, Elsevier B.V., 2018.
- TIWARI, A. A Review on Solar Drying of Agricultural Produce. **Journal of Food Processing & Technology**, [s. l.], v. 7, n. 9, 2016.
- TOMÁS-ALMENAR, C. et al. *Scenedesmus almeriensis* from an integrated system waste-nutrient, as sustainable protein source for feed to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). **Aquaculture**, [s. l.], v. 497, p. 422–430, 2018.

UDUMAN, N. et al. Dewatering of microalgal cultures: A major bottleneck to algae-based fuels. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, [s. l.], v. 2, n. 1, p. 012701, 2010.

VALENTINI, S. R. de T.; CASTRO, M. F. P. M. De; ALMEIDA, F. H. De. Determinação do teor de umidade de milho utilizando aparelho de microondas. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, [s. l.], v. 18, n. 2, p. 237–240, 1998.