

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
ENGENHARIA DE PROCESSOS**

**Análise Experimental da Cinética de Secagem da Alga Marinha
Sargassum sp**

Autora: Josilene de Assis Cavalcante

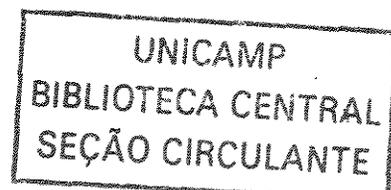
Orientadora: Prof^ª. D^{ra} Sandra Cristina dos Santos Rocha

Co-orientadora: Prof^ª. D^{ra} Meuris Gurgel Carlos da Silva

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

Campinas – SP

Março - 2003



UNIDADE	30
Nº CHAMADA	UNICAMP C314a
V	EX
TOMBO BC/	53989
PROC.	124/03
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	21/05/03
Nº CPD	

CM00152821-3

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

BIB ID 290003

C314a Cavalcante, Josilene de Assis
Análise experimental da cinética de secagem da alga marinha *sargassum* sp / Josilene de Assis Cavalcante. -- Campinas, SP: [s.n.], 2003.

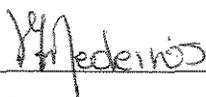
Orientador: Sandra Cristina dos Santos Rocha e Meuris Gurgel Carlos da Silva.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Secagem. 2. Alga marinha. 3. Adsorção. 4. Microscopia eletrônica de varredura. 5. Porosidade. I. Rocha, Sandra Cristina dos Santos. II. Silva, Meuris Gurgel Carlos da. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

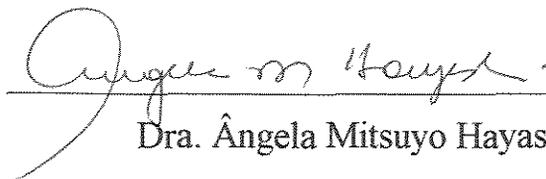
Tese de Doutorado defendida por Josilene de Assis Cavalcante e aprovada em
20 de março de 2003 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Profa. Dra. Sandra Cristina dos Santos Rocha
DTF/FEQ – UNICAMP (Orientadora)



Profa. Dra. Maria de Fátima Dantas de Medeiros
DEQ – UFRN (titular)



Dra. Ângela Mitsuyo Hayashi
CONSULTORA (titular)



Prof. Dra. Virginia Aparecida Silva Moris
CREUPI (titular)



Profa. Dra. Marisa Masumi Beppu
DTF/FEQ – UNICAMP (titular)

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química, defendida por Josilene de Assis Cavalcante e aprovada pela banca examinadora em março de 2003.



Profa. Dra. Sandra Cristina dos Santos Rocha

Orientadora

*Tudo tem o seu tempo determinado,
e há tempo para todo o propósito debaixo do céu.*

*O que é já foi,
e o que há de ser também já foi,
e Deus pede conta do que passou.*

(Eclesiastes 3:1;15)

*Aos meus pais
Ao meu Nagel com todo amor*

AGRADECIMENTOS

Está chegando ao fim mais uma etapa de minha vida. Foram quatro anos de muito aprendizado não apenas técnico-científico mas também pessoal.

Conheci muitas pessoas: simples, sofisticadas, alegres, tristes, verdadeiras, mentirosas, fiéis, falsas, de bom caráter, de caráter duvidoso mas “era preciso saber viver”, e eu aprendi a conviver com todas essas qualidades e defeitos, me detendo às qualidades, buscando a essência, o melhor de cada um. Aprendi e continuo aprendendo. A todos que me fizeram crescer e aprender o meu agradecimento sincero, em especial:

Ao meu Senhor e Deus, pois até aqui tem me ajudado; sustentando-me com a Sua mão direita e protegido-me como a menina dos Seus olhos. A Ele o meu louvor e adoração com toda a força do meu ser.

Ao meu pai José e à minha mãe Francisca que me deram a vida e todo o amor e incentivo necessários para ir em busca dos meus ideais.

Ao meu marido pelo amor dedicado, pela cumplicidade compartilhada, pelo incentivo e apoio incondicionais em todas as etapas deste trabalho e da minha vida.

À Prof^ª Dr^ª Sandra Cristina dos Santos Rocha pela orientação com o profissionalismo, a dedicação, a paciência e a competência na transmissão do saber que lhe é peculiar.

À Prof^ª Dr^ª Meuris Gurgel Carlos da Silva pela co-orientação neste trabalho e pela oportunidade do PED.

Ao senhor Levi Ismael Madeira pelo profissionalismo e competência na montagem do equipamento.

Aos técnicos: Alexandre/FEQ, Antônia/IB e Adriana/IB pelo profissionalismo e ajuda.

Ao Michael Luzio, o Maloncy, pela amizade e alegria em todos os momentos e pela ajuda competente e sempre disponível na obtenção dos dados experimentais.

À Cristiane Gonçalves Pinho pela amizade e dedicação na obtenção dos dados experimentais.

RESUMO

Os metais pesados estão entre os poluentes industriais mais preocupantes, uma vez que têm como característica principal a tendência de se acumular no ecossistema através da sua fácil assimilação na cadeia alimentar dos seres vivos. O estudo de processos alternativos para o tratamento destes metais tem sido intensificado em virtude dos altos custos dos métodos convencionais. As algas marinhas, em função de sua diversidade e abundância, são os biomateriais mais empregados no processo de bioadsorção de metais, sendo a secagem uma etapa que precede esse processo. Este trabalho analisou além da caracterização física, a cinética de secagem da alga marinha *Sargassum* sp, em função das variáveis operacionais do processo de secagem: temperaturas 40, 75 e 110° C, velocidades do ar 0,3, 0,6 e 0,9m/s e tempos de secagem 40, 80 e 120min, em um secador de bandejas, para identificar as influências das condições do processo, de modo a melhorar a capacidade de remoção do cromo em uma coluna de leito fixo e obter teores finais de umidade da alga em níveis adequados à sua conservação e manutenção. Foram obtidas as isotermas de desorção pelos métodos: estático, nas temperaturas de 25° C, 40° C e 60° C e na faixa de 10 – 85% de umidade relativa, e dinâmico, na temperatura de 25° C e na faixa de 0,0 – 90% de umidade relativa. Foi verificado que a alga marinha *Sargassum* sp pode ser conservada com maior estabilidade em ambientes com umidade relativa inferior a 60%, para temperaturas a partir de 25° C. Através da análise da cinética de secagem verificou-se que a mesma ocorre em dois períodos: a taxa constante e decrescente, evidenciando a presença de umidade superficial e interna. O período de taxa decrescente foi ajustado pelos modelos simplificado da difusão e de Page. O modelo de Page forneceu um excelente ajuste para todas as condições de secagem analisadas. A secagem, nas condições utilizadas, como preparação do bioadsorvente, não forneceu diferenças significativas no rendimento do processo de remoção do cromo, porém forneceu dados relevantes para a conservação e armazenamento do material.

ABSTRACT

Heavy metals are amongst the most harmful industrial pollutants owing to their tendency to accumulate in the ecosystem through their prompt assimilation into the food chain. As a result of the high costs of conventional treatment methods additional efforts have been put into development of alternative techniques. The diversity and availability of marine algae have sprung their use in processes of metal biosorption. Since the algae have to be dried prior to their usage, this work studied the influence of the drying conditions in the drying kinetics of marine alga *Sargassum* sp. in a tray drier, aiming to improve Chromium removal in a fixed bed biosorption process and attain final moisture contents which allow proper conservation and maintenance of the algae. Drying temperatures of 40, 75 and 110 °C, air velocities of 0,3; 0,6 and 0,9 m/s and drying times of 40, 80 and 120 min were used. Physical characterization of the algae was also performed. Desorption isotherms were determined via both static and dynamic methods, at 25, 40 and 60 °C and 10-85% relative humidity range for the first and 25 °C and 0-90% relative humidity range for the latter. The *Sargassum* sp marine algae presented higher stability when conserved at no higher than 60% relative humidity atmospheres at 25 °C. As evidenced by the drying kinetic analysis, the drying of the studied *genus* presents a constant drying rate period followed by a falling drying rate one, suggesting that the *Sargassum* sp. retains water both superficially and internally. The falling rate period was adjusted to the simplified diffusion and Page's models. The latter presented good agreement with experimental data at all conditions. The influence of the drying conditions in the process of removal of Chromium was not significant in the range studied.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1– INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2– REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
RESÍDUOS SÓLIDOS	6
TRATAMENTO PARA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS	11
<i>Bioadsorção</i>	12
Bioadsorvente	13
ALGAS MARINHAS	14
<i>Classificação das algas</i>	14
<i>Produtos de reserva</i>	15
<i>Parede das células</i>	15
<i>Habitat</i>	16
CARACTERIZAÇÃO FÍSICA	17
<i>Porosidade</i>	17
<i>Tipos de poros</i>	17
Métodos experimentais para o cálculo da porosidade	18
SECAGEM	19
<i>Métodos experimentais de curvas da cinética de secagem</i>	20
<i>Curva de secagem</i>	29
Curva da taxa de secagem	21
<i>Modelos matemáticos para a secagem</i>	23
Teoria da difusão	24
<i>Classificação de secadores</i>	27
Secadores de leito fixo	30

COMPORTAMENTO HIGROSCÓPICO	30
<i>Isotermas de sorção</i>	30
<i>Classificação das isotermas</i>	32
Histerese	33
Teorias de histerese	34
Descrição matemática de isotermas de sorção	35
ESTUDOS EXPERIMENTAIS COM ALGAS MARINHAS	37
PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO ESTATÍSTICA DE EXPERIMENTOS	40
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E METODOLOGIA	43
MATÉRIA-PRIMA	43
CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DA ALGA MARINHA <i>SARGASSUM SP</i>	44
<i>Porosimetria de mercúrio</i>	44
<i>Picnometria de gás Hélio</i>	46
<i>Análise de área específica – Método BET</i>	47
<i>Análise do material no microscópio óptico</i>	49
<i>Análise do material no microscópio eletrônico de varredura (MEV): “in natura e submetido à secagem</i>	49
ISOTERMA DE DESSORÇÃO DE UMIDADE DO MATERIAL	51
EQUIPAMENTO DE SECAGEM E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAL	53
<i>Experimentos de secagem</i>	57
PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	59
ANÁLISE DO ENCOLHIMENTO DO MATERIAL	60
PROCESSO DE BIOSSORÇÃO	61
<i>Preparação da solução de cromo</i>	61
<i>Procedimento experimental do processo bioadsorção</i>	61
<i>Análise da concentração de cromo por absorção atômica</i>	64

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	66
CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DA ALGA MARINHA <i>Sargassum</i> SP	66
<i>Porosimetria de mercúrio</i>	67
<i>Picnometria de comparação a gás hélio</i>	70
<i>Porosidade pelo método das densidades</i>	72
<i>Determinação da área superficial da alga pelo BET</i>	73
<i>Microscopia óptica</i>	74
ANÁLISE DAS ISOTERMAS DE DESSORÇÃO	75
ANÁLISE DO MATERIAL NO MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV): “IN NATURA” E SUBMETIDO À SECAGEM	80
ANÁLISE DOS DADOS DE SECAGEM ATRAVÉS DA METODOLOGIA DE SUPERFÍCIES DE RESPOSTA	92
ANÁLISE DA CINÉTICA DE SECAGEM PARA A ALGA MARINHA <i>SARGASSUM</i> SP	104
ANÁLISE DO ENCOLHIMENTO DA ALGA MARINHA <i>SARGASSUM</i> SP	120
ANÁLISE DO PROCESSO DE BIOADSORÇÃO DO CROMO NA ALGA MARINHA <i>SARGASSUM</i> SP	122
ANÁLISE DA ALGA MARINHA <i>SARGASSUM</i> SP PELO MÉTODO DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X	125
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES	127
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	130
ANEXO A	139

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1-1	Classificação de diferentes tipos de resíduos	6
Figura 2.3.2-1	Fórmula estrutural do α -D-glucopiranosose (a) e laminarina (b)	15
Figura 2.4.2-1	Representação de uma partícula porosa com diferentes tipos de poros	18
Figura 2.5.2-1	Curva de secagem convectiva típica	22
Figura 2.5.2.1-1	Curva de taxa de secagem	22
Figura 2.5.4-1	Classificação dos secadores de acordo com o método operacional	28
Figura 2.6.1-1	Isoterma de adsorção, característica de muitos produtos alimentícios desidratados	31
Figura 2.6.2-1	Tipos de isotermas de adsorção	32
Figura 2.6.2.1-1	(a) Histerese entre as isotermas de adsorção e dessorção; (b) Tipos de histerese de sorção	34
Figura 2.7-1	Taxa de secagem da <i>Ulva lactuca</i> e <i>Porphyra umbilicalis</i> secas a 25 ^o C	37
Figura 2.7-2	Efeito da secagem da <i>Plumaria elegans</i> : (a) nenhum prejuízo para a planta, (b) células mortas nas extremidades de algumas ramificações, (c) todas as células mortas nas extremidades das ramificações, (d) células mortas no interior da maioria das ramificações	38
Figura 3.2.1-1	Esquema do porosímetro de mercúrio	45
Figura 3.2.1-2	Penetrômetro e componentes	46
Figura 3.2.2-1	Diagrama esquemático de um picnômetro a gás	47
Figura 3.2.3-1	Esquema do equipamento utilizado na análise por adsorção de gás	49
Figura 3.3-1	Esquema do equipamento DVS (DVS user guide, [2000])	53
Figura 3.4-1	Esquema do sistema de secagem	54

Figura 3.4-2	Foto da câmara de secagem	55
Figura 3.4-3	Foto do secador e do sistema experimental de secagem	56
Figura 3.7.2-1	Esquema da do sistema experimental usado no processo de bioadsorção da alga marinha <i>Sargassum</i> sp	63
Figura 3.7.2-2	Foto do sistema experimental do processo de bioadsorção da alga marinha <i>Sargassum</i> sp	63
Figura 3.7.4-1	Esquema do equipamento EDX	65
Figura 4.1-1	Alga <i>Sargassum</i> sp da estação: (a) verão e (b) primavera.	67
Figura 4.1.5-1	Microscopia óptica da alga marinha <i>Sargassum</i> sp. (a) folha “in natura”, (b) folha seca, (c) receptáculo “in natura” e (d) receptáculo seco	74
Figura 4.2-1	Umidade de equilíbrio em função da umidade relativa - Isoterma de dessorção da alga marinha <i>Sargassum</i> sp a 60°C (dados experimentais)	76
Figura 4.2-2	Umidade de equilíbrio em função da umidade relativa - Isoterma de dessorção da alga marinha <i>Sargassum</i> sp a 40°C (dados experimentais)	77
Figura 4.2-3	Umidade de equilíbrio em função da umidade relativa - Isoterma de dessorção da alga marinha <i>Sargassum</i> sp a 25°C (dados experimentais)	77
Figura 4.2-4	Umidade de equilíbrio em função da umidade relativa - Efeito da temperatura na dessorção da alga marinha <i>Sargassum</i> sp	79
Figura 4.2-5	Umidade de equilíbrio em função da umidade relativa - Isoterma de dessorção da alga marinha <i>Sargassum</i> sp a 25°C pelos métodos estático e dinâmico	79
Figura 4.3-1	Partes constituintes da alga marinha <i>Sargassum</i> sp: caule, folhas e receptáculos	81
Figura 4.3-1a	Partes constituintes da alga marinha <i>Sargassum</i> sp: caule, folhas e receptáculos (em destaque)	81
Figura 4.3-2	Fotos dos ramos cilíndricos da alga obtidas pelo MEV: (a) Ensaio 1, (b) Ensaio 3, (c) Ensaio 7, (d) Ensaio 8 e (e) Ensaio 9	83

Figura 4.3-3	Fotos dos ramos cilíndricos da alga obtidas pelo MEV: (a) Alga “in natura”, (b) Ensaio 1, (c) Ensaio 3, (d) Ensaio 7, (e) Ensaio 8 e (f) Ensaio 9	84
Figura 4.3-4	Fotos dos ramos cilíndricos da alga obtidas pelo MEV: (a) Alga “in natura”, (b) Ensaio 1, (c) Ensaio 3, (d) Ensaio 7, (e) Ensaio 8 e (f) Ensaio 9	85
Figura 4.3-5	Fotos da folha da alga obtidas pelo MEV: (a) Alga “in natura”, (b) Ensaio 1, (c) Ensaio 3, (d) Ensaio 7, (e) Ensaio 8 e (f) Ensaio 9	87
Figura 4.3-6	Fotos da folha da alga obtidas pelo MEV: (a) Alga “in natura”, (b) Ensaio 1, (c) Ensaio 3, (d) Ensaio 7, (e) Ensaio 9	88
Figura 4.3-7	Fotos da folha da alga obtidas pelo MEV: (a) Alga “in natura”, (b) Ensaio 1, (c) Ensaio 3, (d) Ensaio 7 e (e) Ensaio 9	89
Figura 4.3-8	Fotos dos receptáculos da alga obtidas pelo MEV: (a) Alga “in natura”, (b) Ensaio 1, (c) Ensaio 3, (d) Ensaio 7 e (e) Ensaio 9	90
Figura 4.3-9	Fotos dos receptáculos da alga obtidas pelo MEV: (a) Ensaio 3, (b) Ensaio 7, (c) Ensaio 8 e (d) Ensaio 9	91
Figura 4.3-10	Fotos do receptáculo da alga obtidas pelo MEV: (a) Alga “in natura”, (b) Ensaio 3, (c) Ensaio 7 e (d) Ensaio 7	92
Figura 4.4-1	Umidade adimensional em função do tempo - Reprodutibilidade da cinética de secagem no ponto central na bandeja 1	94
Figura 4.4-2	Umidade adimensional em função do tempo - Reprodutibilidade da cinética de secagem no ponto central na bandeja 2	94
Figura 4.4-3	Umidade adimensional em função do tempo - Reprodutibilidade da cinética de secagem no ponto central na bandeja 3	95
Figura 4.4-4	Diagrama de Pareto (Efeitos padronizados) para a bandeja 1	96
Figura 4.4-5	Diagrama de Pareto (Efeitos padronizados) para a bandeja 2	96
Figura 4.4-6	Diagrama de Pareto (Efeitos padronizados) para a bandeja 3	97
Figura 4.4-7	Comparação entre o modelo e os dados experimentais da bandeja 1	101
Figura 4.4-8	Comparação entre o modelo e os dados experimentais da bandeja 2	101
Figura 4.4-9	Comparação entre o modelo e os dados experimentais da bandeja 3	102

Figura 4.4-10	Distribuição dos resíduos da bandeja 1	102
Figura 4.4-11	Distribuição dos resíduos da bandeja 2	103
Figura 4.4-12	Distribuição dos resíduos da bandeja 3	103
Figura 4.5-1	Umidade em função do tempo - Curvas de secagem da alga marinha <i>Sagassum</i> sp para o ensaio 5: $T = 40^{\circ}\text{C}$, $v = 0,3\text{m/s}$ e $t = 120\text{min}$	108
Figura 4.5-2	Umidade adimensional em função do tempo - Curvas de secagem parametrizadas da alga <i>Sargassum</i> sp para o ensaio 5: $T = 40^{\circ}\text{C}$, $v = 0,3\text{m/s}$ e $t = 120\text{min}$	109
Figura 4.5-3	Taxa de secagem em função do tempo - Curvas da taxa de secagem em função do tempo para o ensaio 5: $T = 40^{\circ}\text{C}$, $v = 0,3\text{m/s}$ e $t = 120\text{min}$	109
Figura 4.5-4	Taxa de secagem em função da umidade adimensional - Curvas da taxa de secagem para o ensaio 5: $T = 40^{\circ}\text{C}$, $v = 0,3\text{m/s}$ e $t = 120\text{min}$	110
Figura 4.5-5	Umidade adimensional em função do tempo - Curvas de secagem para o ensaio 1: $T = 40^{\circ}\text{C}$, $v = 0,3\text{m/s}$ e $t = 40\text{min}$	111
Figura 4.5-6	Taxa de secagem em função do tempo - Curvas da taxa de secagem em função do tempo para o ensaio 1: $T = 40^{\circ}\text{C}$, $v = 0,3\text{m/s}$ e $t = 40\text{min}$	111
Figura 4.5-7	Taxa de secagem em função da umidade adimensional - Curvas da taxa de secagem para o ensaio 1: $T = 40^{\circ}\text{C}$, $v = 0,3\text{m/s}$ e $t = 40\text{min}$	112
Figura 4.5-8	Umidade adimensional em função do tempo - Curvas de secagem para o ensaio 8: $T = 110^{\circ}\text{C}$, $v=0,9\text{m/s}$ e $t = 120\text{min}$	113
Figura 4.5-9	Taxa de secagem em função do tempo - Curvas da taxa de secagem para o ensaio 8: $T = 110^{\circ}\text{C}$, $v=0,9\text{m/s}$ e $t = 120\text{min}$	113
Figura 4.5-10	Taxa de secagem em função da umidade adimensional - Curvas da taxa de secagem para o ensaio 8: $T = 110^{\circ}\text{C}$, $v = 0,9\text{m/s}$ e $t = 120\text{min}$	114
Figura 4.5-11	Umidade adimensional em função do tempo - Influência da temperatura no perfil de umidade da alga <i>Sargassum</i> sp da bandeja 1, $v = 0,9\text{ m/s}$	115
Figura 4.5-12	Taxa de secagem em função da umidade adimensional - Influência da temperatura na taxa de secagem da alga <i>Sargassum</i> sp da bandeja 1, $v= 0,9\text{ m/s}$	115

Figura 4.5-13	Taxa de secagem em função do tempo - Influência da temperatura no perfil da taxa de secagem com o tempo para a alga <i>Sargassum</i> sp da bandeja 1, $v = 0,9$ m/s	116
Figura 4.5-14	Umidade adimensional em função do tempo - Influência da velocidade do ar no perfil de umidade da alga <i>Sargassum</i> sp da bandeja 1, $T = 110^{\circ}$ C	116
Figura 4.5-15	Taxa de secagem em função da umidade adimensional - Influência da velocidade do ar na taxa de secagem da alga <i>Sargassum</i> sp da bandeja 1, $T = 110^{\circ}$ C	117
Figura 4.5-16	Taxa de secagem em função do tempo - Influência da velocidade do ar no perfil da taxa de secagem com o tempo para a alga <i>Sargassum</i> sp da bandeja 1, $T = 110^{\circ}$ C	117
Figura 4.5-17	Umidade adimensional em função do tempo - Influência do tempo de secagem no perfil de umidade da alga <i>Sargassum</i> sp da bandeja 1, $v = 0,3$ m/s e $T = 110^{\circ}$ C	118
Figura 4.5-18	Taxa de secagem em função da umidade adimensional - Influência do tempo de secagem no perfil de taxa de secagem da alga <i>Sargassum</i> sp da bandeja 1, $v = 0,3$ m/s e $T = 110^{\circ}$ C	118
Figura 4.5-19	Taxa de secagem em função do tempo - Influência do tempo de secagem no perfil da taxa de secagem com o tempo para a alga <i>Sargassum</i> sp da bandeja 1, $v = 0,3$ m/s e $T = 110^{\circ}$ C	119
Figura 4.6-1	Foto da <i>Sargassum</i> sp antes e após a secagem nas condições experimentais do ensaio 8: $T=110^{\circ}$ C, $v=0,9$ m/s e $t=120$ min	120
Figura 4.6-2	Volume parametrizado em função do tempo – Variação do volume da alga marinha <i>Sargassum</i> sp nos ensaios 1 e 8	121
Figura 4.7-1	Concentração em função do tempo - Curva de cinética da <i>Sargassum</i> sp: $m = 4,00$ g, $pH = 2,0$, vazão = $0,015$ ml/s, $Co_1 = 848$ ppm, $Co_3 = 836$ ppm, $Co_7 = 840$ ppm, $Co_8 = 836$ ppm e $Co_9 = 840$ ppm	123
Figura 4.7-2	Concentração adimensional em função do tempo - Curva de ruptura da <i>Sargassum</i> sp: $m = 4,00$ g, $pH = 2,0$, vazão = $0,015$ ml/s, $Co_1 = 848$ ppm, $Co_3 = 836$ ppm, $Co_7 = 840$ ppm, $Co_8 = 836$ ppm e $Co_9 = 840$ ppm	123
Figura 4.7-3	Capacidade de remoção em função do tempo - Curva de cinética de bioadsorção da <i>Sargassum</i> sp: $m= 4,00$ g, $pH = 2,0$, vazão = $0,015$ ml/s, $Co_1 = 848$ ppm, $Co_3 = 836$ ppm, $Co_7 = 840$ ppm, $Co_8 = 836$ ppm e $Co_9 = 840$ ppm	124

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.7-1	Teor de umidade total perdida em %, após a secagem de acordo com as condições litorais e água total congelada a -15°C	38
Tabela 3.3-1	Sais utilizados e as respectivas umidades relativas do ambiente	52
Tabela 3.4-1	Componentes da câmara de secagem	54
Tabela 3.5-1	Variáveis de entrada e seus respectivos níveis para o planejamento experimental do processo de secagem	59
Tabela 3.5-2	Matriz de experimentos para o planejamento experimental completo	60
Tabela 3.7.3-1	Diluição das amostras de solução de cromo para análise em absorção atômica	64
Tabela 4.1-1	Ensaio de secagem usados para caracterização física da alga marinha <i>Sargassum</i> sp e suas respectivas condições operacionais	67
Tabela 4.1.1-1	Resultados da porosimetria de mercúrio da alga <i>Sargassum</i> “in natura” e liofilizada para os dois lotes, I e II	68
Tabela 4.1.1-2	Resultados da porosimetria de mercúrio da alga <i>Sargassum</i> sp do lote II seca em diferentes condições operacionais	69
Tabela 4.1.2-1	Resultados da densidade real da <i>Sargassum</i> sp fornecidos pela picnometria de comparação a gás hélio	71
Tabela 4.1.2-2	Resultados da densidade real da alga <i>Sargassum</i> sp fornecidos pela picnometria de comparação a gás hélio após os experimentos de secagem	72
Tabela 4.1.3-1	Porosidade da alga <i>Sargassum</i> sp para os lotes I e II	73
Tabela 4.1.3-2	Porosidade da alga <i>Sargassum</i> sp após os experimentos de secagem	73
Tabela 4.2-1	Dados do teor de umidade de equilíbrio da alga marinha <i>Sargassum</i> sp a 25, 40, 60 e 80°C	75

Tabela 4.3-1	Ensaio de secagem usados para análise no MEV e suas respectivas condições operacionais	81
Tabela 4.4-1	Condições experimentais e resultados obtidos para secagem da alga marinha <i>Sargassum</i> sp	93
Tabela 4.4-2	Coefficientes de regressão para a resposta X_f/X_o da bandeja 1	98
Tabela 4.4-3	Análise de variância para a variável resposta X_f/X_o da bandeja 1	99
Tabela 4.4-3a	Valores para o teste F	99
Tabela 4.4-4	Análise de variância para a variável resposta X_f/X_o da bandeja 2	99
Tabela 4.4-4a	Valores para o teste F	99
Tabela 4.4-5	Análise de variância para a variável resposta X_f/X_o da bandeja 3	100
Tabela 4.4-5a	Valores para o teste F	100
Tabela 4.5-1	Ajuste do teor de umidade parametrizada com relação à umidade inicial da alga marinha <i>Sargassum</i> sp com o tempo, utilizando o primeiro termo da equação da difusão para as três bandejas analisadas	106
Tabela 4.5-2	Ajuste do teor de umidade parametrizada com relação à umidade inicial da alga marinha <i>Sargassum</i> sp com o tempo, utilizando as equações da reta e de Page, para os períodos à taxa de secagem constante e decrescente, respectivamente para as três bandejas analisadas	107
Tabela 4.8-1	Elementos que constituem a alga <i>Sargassum</i> sp – cromo bioadsorvente	126

NOMENCLATURA

- a - atividade de um componente
- a, b - constantes empíricas
- a_1 - área do tubo (cm^2)
- a_2 - área do orifício (cm^2)
- a_w - atividade de água, adimensional
- b - pressão barométrica local (mmHg)
- C - constante de Guggenheim, adimensional
- C_o, C_l - parâmetros (Equação 2.8)
- D_{ef} - coeficiente de difusão efetivo
- F - teste F, adimensional
- f_o - fugacidade do solvente puro, adimensional
- f - fugacidade do solvente, adimensional
- G - energia livre de Gibbs
- G - vazão mássica do gás, kg/s
- H - entalpia, kJ/kg
- H_1 - calor de condensação do vapor d'água, kJ/mol
- H_m - calor de sorção da monocamada, kJ/mol
- H_n - calor de sorção da multicamada, kJ/mol
- H_s - entalpia do sólido, kJ/kg
- H_v - entalpia do vapor úmido, J/kg
- l - espessura do material, cm
- i - número de ordem

- K - constante (modelo GAB)
- k - número de variáveis independentes ou fatores
- k, n, d - constantes (Equação 3.4)
- K_i - Constante de equilíbrio para o constituinte i e j
- K_j - Constante de equilíbrio para o constituinte j
- K_0, K_1 - parâmetros (Equação 2.9)
- m - massa, g
- m(t) - massa total de sólidos úmidos em função do tempo, g
- P - pressão parcial da água na fase vapor, Pa
- P_i e P_j - pressões de vapor dos constituintes i e j
- P_1 - pressão estática na linha de ar (cmH₂O)
- P_0 - pressão de vapor da água pura, Pa
- Pr - probabilidade estatística, adimensional
- Q - vazão mássica (kg/min)
- R - coeficiente de correlação
- R - constante dos gases, J/molK
- r - raio, m
- R^2 - coeficiente de determinação
- T - temperatura, °C
- t - tempo, min
- T_g - temperatura do gás, °C
- T_s - temperatura do sólido, °C
- UR - Umidade relativa, %
- URE - umidade relativa de equilíbrio, %
- V_e, V_p - valores experimentais e preditos
- W* - taxa de secagem, min⁻¹
- X - teor de umidade, kg_{H2O}/kg_{ss} (bs)
- X(t) - teor de umidade em função do tempo, kg_{H2O}/kg_{ss} (bs)
- X_e - teor de umidade de equilíbrio, %bs
- X_f/X₀ - relação entre a umidade final e inicial do material, adimensional
- X_i - teor de umidade inicial, %bs

X_m - conteúdo de umidade equivalente para uma monocamada, %bs
 x_1, x_2, x_3 e x_4 – variáveis codificadas do planejamento experimental

subscritos

bs - base seca
bu - base úmida
cr - estado crítico
e - estado de equilíbrio
f - final
o - condição inicial
m - valor médio
ss - sólido seco

letras gregas

ρ - massa específica, g/cm^3
 ρ_s – densidade real dos sólidos
 ρ_{ef} – densidade aparente
 μ - potencial químico
 ε - porosidade
 ε - fator de compressibilidade para a placa de orifício
 Δh – queda de pressão na placa de orifício (cmH₂O)
 ΔH_C - diferença entre calores de sorção da monocamada e multicamada, kJ/mol
 ΔH_K - diferença entre calor de condensação do vapor d'água e o calor de sorção da multicamada, kJ/mol
 ΔH_t - entalpia molar total
 ΔH_v - entalpia de vaporização da água, kJ/kg

INTRODUÇÃO

A degradação ambiental causada pela crescente geração de resíduos, consequência direta do crescimento populacional e da urbanização, e a complexidade dos novos tipos de compostos industrializados (aqueles que não existem na natureza ou existiam em reduzidas quantidades), que nem sempre são biodegradáveis, tem requerido de maneira imprescindível, o desenvolvimento de tecnologias integradas a este problema, principalmente processos de tratamento que minimizem, ou até mesmo reduzam a quantidade de poluentes dispostos no meio ambiente (ROCCA, 1993).

São considerados resíduos sólidos industriais todos os resíduos no estado sólido ou semi-sólido, resultantes das atividades industriais, ficando incluídos nesta definição os lodos provenientes dos sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos, cujas particularidades tornam inviável seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos d'água, ou exijam para isso, soluções técnicas e muitas vezes economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.

A principal fonte geradora destes resíduos tem sido os processos industriais, atividade crescente devido ao intenso desenvolvimento tecnológico e científico, e cujo impacto sobre o meio ambiente é sentido através do aumento da geração de poluentes em níveis não mais assimilados pela natureza, principalmente pela quantidade excessiva com que são dispostos no meio ambiente. Este aumento de produção industrial, somado à urbanização, à explosão demográfica e a um trato inadequado dos produtos e subprodutos gerados, tendem a produzir inúmeros inconvenientes à população e à natureza, envolvidas direta e indiretamente nos ciclos de produção e consumo. O destino mais provável destes resíduos tem sido o ar, através de vapores e gases tóxicos liberados durante os processos naturais de decomposição, como também pelos processos industriais, principalmente os geradores de energia via queima de combustíveis fósseis; o solo, onde são assimilados

compostos nele aterrados ou mesmo dispostos sem um acondicionamento adequado; e finalmente a água, através da contaminação de lençóis freáticos com elementos tóxicos e não biodegradáveis, presentes em resíduos sólidos industriais, dispostos inadequadamente no solo e absorvidos pela ação de chuvas ou mesmo pelo acúmulo destes. Fica evidente que as gerações futuras serão comprometidas se não forem adotadas medidas de proteção e prevenção, de forma a preservar a integridade dos finitos recursos naturais (ROCCA, 1993).

De acordo com BRAILE e CAVALCANTI (1993), as características do efluente industrial e as concentrações de seus constituintes variam de acordo com o tipo de indústria, tendo que se levar em conta o modo de processo e os métodos empregados para controle dos despejos. Em muitos processos industriais, a água pode ser utilizada tanto como a matéria-prima ou como meio de transporte e agente de limpeza.

Segundo HAYASHI (2001), os efeitos negativos da geração de resíduos e seu lançamento indiscriminado ao meio ambiente sem tratamento prévio adequado, têm intensificado os estudos relativos ao tratamento destes agentes poluidores e ao desenvolvimento de tecnologias “limpas”. O processo de bioadsorção em algas marinhas é uma das atuais alternativas propostas para o tratamento destes efluentes industriais contendo metais pesados, e tem como objetivo, minimizar os efeitos nocivos da disposição inadequada destes elementos ao meio ambiente. Em países desenvolvidos a tecnologia de recuperação de metais pesados e tratamento de efluentes já está sendo incorporada aos processos industriais.

As algas marinhas podem ser usadas como adsorventes nos processos de remoção de metais pesados em solução, tanto na sua forma natural, quanto na forma tratada através de um processo de “crosslinking”, conferindo-lhe uma maior resistência mecânica durante o processo de adsorção dos metais (LEUSCH *et al.*, 1995).

Pesquisadores utilizam bioadsorventes mortos porque o metal recuperado é somente devido à adsorção dentro da alga através das interações com os grupos funcionais encontrados na parede das células (MAJIDI *et al.*, 1990).

De acordo com a literatura, a secagem do bioadsorvente é uma etapa que precede o ciclo de adsorção/dessorção de metais pesados (CRIST *et al.*, 1981; CRIST *et al.*, 1990; MAJIDI *et al.*, 1990; CRIST *et al.*, 1994; LEUSCH *et al.*, 1995; COSTA *et al.*, 1995;

etc.); e em geral, essa secagem é feita em estufa comum, sem nenhum tipo de estudo sobre a influência da mesma na eficiência da adsorção.

No caso das algas, a secagem da biomassa fresca natural tem como interesse primordial a preservação e o desempenho da mesma na sorção de metais (HOLAN *et al.*, 1993).

Os materiais “in natura” são muito delicados e por isso requerem extremo cuidado durante a secagem, principalmente se a temperatura for a variável que mais influencia as propriedades do material e a qualidade do produto final.

Além da secagem, outra etapa importante é a armazenagem; o material deve ser mantido em condições adequadas de forma a inibir ou evitar o crescimento de microorganismos, que podem gerar perdas de qualidade no material, inviabilizando sua utilização como bioadsorvente, sendo fundamental o conhecimento do comportamento higroscópico do mesmo. As relações existentes entre o teor de umidade de equilíbrio do material e a umidade relativa do ambiente, podem ser obtidas à temperatura constante. Para o processo de secagem as isotermas de dessorção têm maior relevância, uma vez que neste processo a umidade é removida do produto.

O objetivo geral deste trabalho é analisar experimentalmente e em escala de laboratório, o processo de secagem através da determinação de sua cinética e da análise do produto (algas) antes e após a secagem, verificando ainda a influência das condições de secagem no processo de bioadsorção, para estabelecer uma condição inicial de teor de umidade do bioadsorvente para manutenção controlada do processo.

Em função da importância e da necessidade do conhecimento do processo de secagem de algas marinhas, especificamente a alga marinha marron *Sargassum* sp, que de acordo com HAYASHI (2001) apresentou alta remoção de cromo hexavalente, foi proposto ainda para este trabalho desenvolver as seguintes etapas:

- Projetar e construir um secador de bandeja com circulação forçada, com possibilidade de trabalhar com diferentes temperaturas e velocidades do ar de secagem.

- Fazer a caracterização física da alga marinha *Sargassum* sp antes e após a secagem, através da determinação da densidade, porosidade (medida em porosímetro de mercúrio) e da área superficial (através do BET), procurando identificar modificações nestas propriedades devido ao processo de secagem, sob diferentes condições operacionais.
- Fazer um planejamento estatístico dos experimentos para a secagem, verificando a influência individual e/ou combinada, das variáveis operacionais nos teores finais de umidade da alga marinha *Sargassum* sp.
- Estudar a cinética de secagem da alga, através das curvas obtidas para diferentes condições de velocidade e temperatura do ar e tempo de processamento, com base nas condições operacionais estabelecidas no planejamento dos experimentos. Desenvolver um modelo para a secagem do material, baseado no comportamento das curvas de secagem obtidas experimentalmente.
- Obter experimentalmente isotermas de dessorção para as temperaturas de 40, 60, 80 e 110° C para conhecimento das condições adequadas de umidade e temperatura para armazenagem segura do material.
- Realizar ensaios de bioadsorção com a alga seca, nas seguintes condições:
 - condições ótimas do planejamento experimental, ou seja, nas condições que provocarem menor variação das características físicas do material;
 - condições mais drásticas do planejamento experimental, avaliando dessa maneira os efeitos da operação de secagem na bioadsorção de cromo hexavalente em algas marinhas.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo tem como objetivo a apresentação da revisão bibliográfica dos principais tópicos a serem abordados no estudo da secagem da alga marinha que é utilizada como bioadsorvente de metais pesados, especificamente o cromo.

Na primeira parte do capítulo são apresentadas a definição e classificação dos resíduos sólidos, bem como as características dos metais pesados e seus respectivos tratamentos. Em seguida são descritos a classificação, as características e aspectos relevantes da alga marinha utilizada neste estudo.

O equilíbrio higroscópico é apresentado e trata dos possíveis tipos de umidade presente no material, do fenômeno de sorção de umidade, dos métodos experimentais de obtenção das isotermas de sorção e da descrição matemática dessas isotermas por modelos existentes na literatura.

Em seguida, são abordados os conceitos de secagem e sua importância para o processamento, transporte e armazenamento de materiais biológicos com destaque para a secagem em leito fixo.

2.1 Resíduos

Os resíduos são classificados genericamente quanto à sua forma física, sua origem e quanto aos riscos que podem trazer ao ambiente, no momento de sua disposição. A Figura 2.1-1 mostra um esquema da classificação de diferentes tipos de resíduos.

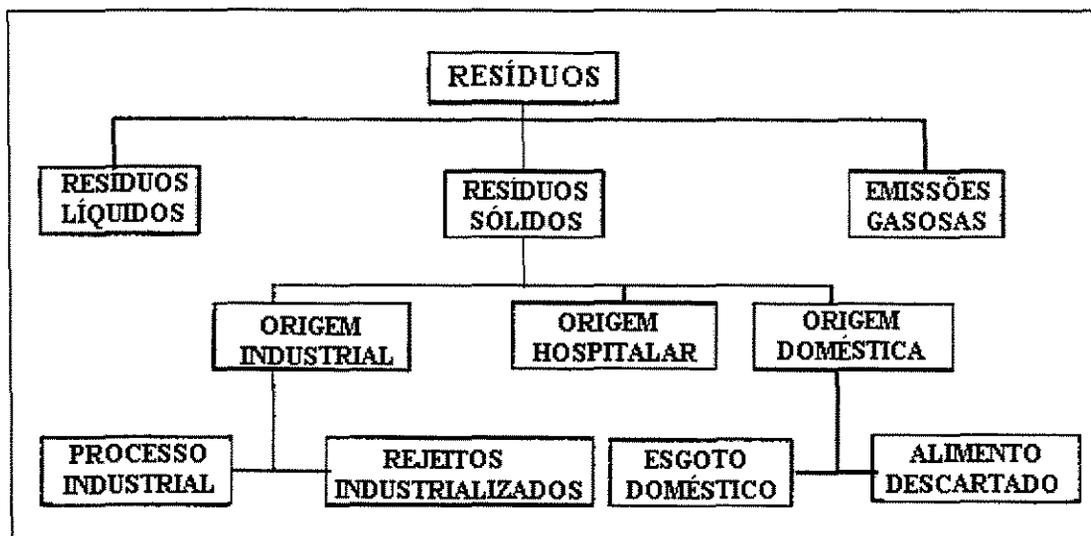


Figura 2.1-1 – Classificação de diferentes tipos de resíduos

Nos estudos relativos ao tratamento dos agentes poluidores e ao desenvolvimento de tecnologias “limpas” (técnicas empregadas com o objetivo de não gerar poluentes, paralelamente ao produto final), a definição de estratégias envolve decisões técnicas e econômicas fundamentadas na classificação dos resíduos sólidos industriais. Essa classificação em diferentes categorias é consequência direta da necessidade de caracterização dos resíduos sólidos, quanto ao seu potencial de periculosidade, investigando-se origem, composições qualitativa e quantitativa e principais efeitos e danos ao ser humano e ao meio ambiente em geral (HAYASHI, 2001). De acordo com as normas legais brasileiras, o resíduo sólido pode ser classificado em função do seu potencial de periculosidade. O Quadro 2.1-1 mostra um maior detalhamento a respeito:

Quadro 2.1-1 – Potencial de periculosidade de resíduos sólidos

Potencial de periculosidade	Características
Classe I – <i>perigosos</i>	São resíduos sólidos ou mistura de resíduos sólidos que em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, toxicidade, patogenicidade e reatividade, podem apresentar riscos à saúde, provocando ou contribuindo para um aumento de mortalidade ou de incidência de doenças, ou apresentar efeitos adversos ao meio ambiente, quando manuseados ou dispostos de forma inadequada.
Classe II – <i>não-inertes</i>	Resíduos sólidos ou mistura de resíduos sólidos que não se enquadram nas Classes I ou III.
Classe III – <i>inertes</i>	Resíduos sólidos ou mistura de resíduos sólidos que, submetidos ao teste de solubilidade, não apresentam nenhum de seus constituintes solubilizados, em concentrações superiores aos padrões definidos pela ABNT.

Fonte: NBR10004 _ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas)

Os poluentes industriais que mais preocupam são os orgânicos, especialmente os sintéticos, e os metais pesados, cujo nível de poluição é alarmante, devido à expansão das atividades industriais e dos setores de manufatura básica (BRAILE e CAVALCANTI, 1993). Os Quadros 2.1-2, 2.1-3 e 2.1-4 apresentam os principais resíduos sólidos perigosos, suas ocorrências e seus efeitos mais significativos.

Quadro 2.1-2 – Resíduos sólidos perigosos – não metais

Nome	Símbolo químico	Ocorrência	Efeito
Arsênio	As	Aditivos para metais	Cancerígeno e mutagênico.
Selênio	Se	Placas xerográficas, câmaras de TV, fotocélulas, cores magnéticas de computador, baterias solares, cerâmicos (corante de vidros), aço e cobre, agentes de vulcanização, catalisadores.	Irritações nasais e nas mucosas.

Fonte: BRAILE e CAVALCANTI (1993)

Quadro 2.1-3 – Resíduos sólidos perigosos_compostos – componentes tóxicos de resíduos sólidos

Nome	Símbolo químico	Ocorrência	Efeito
Benzeno	C_6H_6	Matéria-prima para produção de dodecilbenzeno (detergentes), ciclohexano (nylon), fenóis e anilina.	Cancerígeno, altamente tóxico e inflamável.
Etilbenzeno	$C_6H_5C_2H_5$	Intermediário na produção de estireno.	Tóxico por ingestão, inalação e absorção pela pele.
Tolueno	$C_6H_6CH_3$	Gasolina para aviação, matéria-prima para benzeno, fenóis, solvente para tintas, colas e resinas. Resinas poliuretanas e detergentes.	Cancerígeno, altamente tóxico por ingestão, inalação ou absorção pela pele. Produto inflamável.
Clorobenzeno	C_6H_5Cl	Pesticidas	Moderadamente inflamável. Tóxico por inalação.
Diclorometano	CH_2Cl_2	Removedores de tintas, solventes, agente de desidratação.	Narcótico, tóxico e cancerígeno.
Tetracloroetano	CCl_2CCl_2	Vermífugo, agente desidratante, matéria-prima de fluocarbonos.	Irritante para olhos e pele.

Fonte: BRAILE e CAVALCANTI (1993)

Quadro 2.1-4 – Resíduos sólidos perigosos – metais pesados

Nome	Símbolo químico	Ocorrência	Efeito
Bário	Ba	Lubrificante para ânodos de tubos de raio-x.	Inflamável à temperatura ambiente. Aumenta a pressão sanguínea.
Cádmio	Cd	Sistemas anti-incêndios, fósforo da tela de TV, pigmentos de cerâmicos, fungicidas, fotografias e litografias, células fotoelétricas.	Inflamável, tóxico por inalação de vapor ou fumaça.
Cromo	Cr	Usado como elemento ligante de ligas metálicas, anticorrosivo para plásticos, pigmentos inorgânicos.	Cancerígeno e corrosivo, causa irritações na pele.
Chumbo	Pb	Baterias, aditivo de gasolina, pigmento de tinta, soldas.	Tóxico por ingestão ou inalação de vapor ou fumaça.
Mercúrio	Hg	Amalgamas, catalisadores, aparatos elétricos.	Altamente tóxico quando absorvido pela pele ou inalação de vapor.
Prata	Ag	Nitrato de prata, brometo de prata, reagentes para fotografia, espelhos, células solares, amalgamas dentários.	Metal tóxico.

Fonte: BRAILE e CAVALCANTI (1993)

Os metais pesados têm como característica principal a tendência de se acumular no ecossistema através da sua fácil assimilação na cadeia alimentar dos seres vivos. Em geral, são dispostos no solo e nas águas na forma solubilizada, associados com elementos orgânicos na forma de complexos organo metálicos e na forma de colóides e suspensões, como precipitados. Quando os níveis de concentração destes metais no meio ambiente são maiores que os determinados pelos órgãos competentes, inicia-se um processo de degradação dos recursos naturais (AMORIM, 1999).

Em geral, os diferentes tipos de metais em solução estão associados a efluentes de muitas atividades industriais, principalmente os efluentes gerados em processos de galvanoplastia e indústrias mineradoras. Estes efluentes contêm poluentes insolúveis e contaminantes minerais (tratados mecanicamente); os metais e os contaminantes tóxicos são tratados quimicamente, ou por métodos físico-químicos. Para escolha e aplicação do método de tratamento mais apropriado, considera-se: o tipo de efluente e seu volume, o teor de resíduos sólidos valiosos, a toxicidade dos elementos, a possibilidade de transporte ao local de tratamento, bem como aspectos relacionados ao modo de operação, reutilização, disposição, leis e regulamentos existentes (VOLESKY, 1990).

Dentre os metais citados no Quadro 2.1-4, destaca-se o cromo, nas formas tri e hexavalente (mais comuns). Este metal na forma hexavalente é uma das espécies mais tóxicas, principalmente quando comparado ao cromo trivalente; é encontrado em muitos efluentes, tanto como matéria-prima de processos industriais quanto como produto de corrosão de instalações industriais. Daí a importância de um tratamento adequado e eficiente dos efluentes que contêm este elemento em sua composição, mesmo a baixas concentrações (HAYASHI, 2001).

2.2 Tratamentos para remoção de metais pesados

De acordo com VOLESKY (1990), para a remoção de metais pesados de efluentes industriais, pode-se utilizar os seguintes processos: neutralização, precipitação química, oxi-redução, técnicas eletroquímicas, troca iônica (utilizando solventes orgânicos ou resinas sintéticas), carvão ativado e sofisticadas tecnologias com emprego de membranas. Entretanto, estes processos apresentam altos custos e parcial eficiência quando a concentração de metais dissolvidos encontra-se na faixa de 1 a 100mg/L.

Novas tecnologias estão sendo pesquisadas, dentre elas a biotecnologia, com o intuito de amenizar a agressão ambiental, combinando baixos custos e eficiência na remoção de metais pesados (COSTA *et al.*, 1995).

Os processos de remoção de metais através de uma biomassa microbiana são citados por HAYASHI (2001):

- *Bioacumulação*: utiliza-se muito este conceito em estudos de toxicologia. Entretanto faz-se pouco uso da bioacumulação devido à necessidade de uma cultura especial para a ativação metabólica da célula a ser utilizada na remoção de metais pesados
- *Bioadsorção*: neste processo, as espécies metálicas são removidas rapidamente. Ocorre também a possibilidade de recuperação do metal e reutilização do bioadsorvente a cada ciclo.

2.2.1 Bioadsorção

Os principais metais de interesse para a bioadsorção podem ser divididos basicamente em dois grupos: o grupo que compreende os metais nobres (ouro, platina, prata) e o grupo constituído por metais tóxicos, que devem ser extraídos da solução devido à sua ação tóxica no ambiente (COSTA e LEITE, 1991).

VOLESKY (1990) define a bioadsorção como uma adsorção passiva ou complexação de íons metálicos em altas quantidades através de determinados tipos de biomassa microbiana, sendo que esta biomassa pode apresentar-se metabolicamente inativa.

A abundância de estruturas biológicas existentes no meio ambiente, como bactérias, fungos, algas e outros de maior complexidade estrutural, faz destes organismos potenciais adsorventes biológicos (COSTA *et al.*, 1995).

De acordo com a literatura, a atividade metabólica das células vivas é o processo pelo qual os íons metálicos são acumulados. Devido à sua tolerância ao metal, o microorganismo tanto pode acumular altas concentrações de metais (sem prejudicar seu metabolismo), quanto prevenir o acúmulo intracelular destes metais em seu processo metabólico. As espécies metálicas são capturadas pela parede celular ou por componentes

externos que são independentes da atividade metabólica, sendo função somente da estrutura química da camada externa protetora da célula.

A remoção físico-química passiva depende do grau de afinidade e pode ocorrer de diferentes formas, resultando em diferentes tipos de ligações entre as espécies metálicas ou formas iônicas e o sítio ativo de uma estrutura molecular particular da parede celular. A capacidade da célula em “sequestrar” metais chega ao limite quando ocorre uma série de mecanismos físico-químicos, que dependem de fatores ambientais externos tais como: tipo de metal, forma iônica do metal em solução e o tipo do sítio ativo de ligação responsável pela captura do metal (VOLESKY, 1990).

COSTA *et al.* (1995) estabeleceram uma série de requisitos para a competitividade técnica e econômica do processo: o material biológico deve ter uma capacidade de acumulação elevada, da ordem de 70mg a 100mg metal/g biomassa seca, bem como apresentar baixo custo e ser reutilizável; a bioadsorção e a dessorção devem ser rápidas e eficientes; o agente deve ser adaptável a diferentes configurações de reatores e a separação do metal captado deve ser fácil e barata.

2.2.1.1 Bioadsorvente

Tem-se da literatura que as principais características físicas de um bioadsorvente, visando sua utilização em um processo de biosorção são: dureza, área superficial específica, porosidade, tamanho das partículas, densidade, resistência a uma ampla faixa de parâmetros variáveis da solução, como temperatura e pH.

A composição química do material biológico deve ser analisada para se estabelecer os sítios ativos de adsorção, nos quais os metais são capturados.

AMORIM (1999) ressalta a eficiência da dessorção e regeneração da biomassa como importantes aspectos na exploração de materiais bioadsorventes.

As biomassas algáceas, em função de sua diversidade e abundância, são os biomateriais mais empregados nos processos de bioadsorção/bioacumulação de metais (COSTA *et al.*, 1995).

2.3 Algas marinhas

Segundo a maioria dos especialistas as algas marinhas são classificadas em 12 classes, além de vários grupos menores. As principais classes são *Chlorophyceae*, *Phaeophyceae* e *Rhodophyceae* (BONEY, 1966; BICUDO e BICUDO, 1969). A identificação das classes baseia-se nas diferenças de cores

Morfológicamente, as algas variam de unicelular, sem muita diferenciação, através de colonial, filamentosos e sifonáceos, até o talo complexo dos grandes vareques, já com tecidos especializados para o desenvolvimento de várias funções.

2.3.1 Classificação das algas

BONEY (1966) classificou as algas de acordo com seus diferentes produtos de reserva e pigmentos:

Clorofíceas (*Chlorophyceae*) - Algas Verdes – caracterizam-se pela presença nos cloroplastos dos pigmentos verdes característicos, clorofila *a* e clorofila *b*, além de xantofilas e caroteno. Têm o amido (produto de assimilação) como substância de reserva normalmente acumulada, associado à organela especializada – pirenóide, que é parte do cloroplasto; a célula mãe apresenta dois ou quatro flagelos de igual comprimento. As paredes das células contêm principalmente celulose.

Feofíceas (*Phaeophyceae*) - Algas Marrons – caracterizam-se pela predominância nos feoplastos de xantofilas (a mais importante é a fucoxantina) sobre as clorofilas *a* e *b* e carotenos. As substâncias de reserva mais comumente encontradas são a laminarina (polissacarídeo solúvel), manitol e gorduras. As células-mãe têm a forma de pera, com flagelos desiguais, inseridos lateralmente; as paredes da célula contêm alginatos, fucoidina e celulose.

Rodofíceas (*Rhodophyceae*) - Algas Vermelhas – caracterizam-se pela predominância nos rodoplastos dos pigmentos ficocromoprotéico: r. ficocianina e r. ficoeritrina (as ficobilinas) sobre clorofila *a* e *b*, xantofilas e caroteno. O amido-de-florídeas é a principal substância de reserva, acumulada sob a forma de grânulos na célula. As

paredes das células contêm ésteres poligalactose e celulose, ocasionalmente com impregnações de carbonato de cálcio.

2.3.2 Produtos de reservas

Os principais produtos de reserva nas algas marinhas são carboidratos, principalmente na forma de polímeros de glucose. O amido da Alga Verde é similar nas plantas maiores, consistindo de amilose, longa cadeia não estendida da unidade α -D-glucopiranosose - Figura 2.3.2-1a, e amilopectina, fundamentalmente da mesma unidade química básica, mas com cadeia estendida. A laminarina das Algas Marrons é outro polímero de glucose; nas plantas maiores, este é obtido sobre 25% do peso do talo em base seca. A laminarina é constituída de β -D- glucopyranose - Figura 2.3.2-1b. O amido-de-florídeas das Algas Vermelhas consiste similarmente de resíduos de glucose. Açúcares de álcool têm sido visto nas algas, sob a forma de dois isômeros: dulcitol na alga vermelha e manitol no teor da seiva da célula da alga marron.

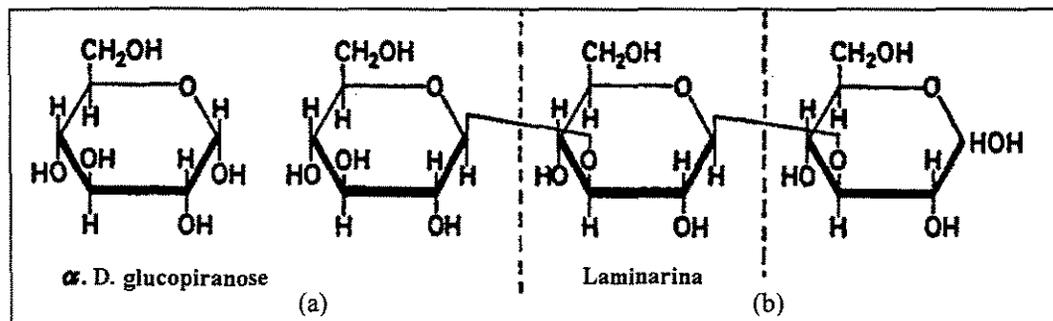


Figura 2.3.2-1 – Fórmula estrutural do α -D-glucopiranosose (a) e laminarina (b)

2.3.3 Parede das células

Os constituintes das paredes das células indicam as diferenças entre as principais classes algais. A construção das paredes das células das algas marinhas assemelha-se às plantas maiores, consistindo num sistema de duas fases: a fase contínua é amorfa com uma estrutura menor e a fase dispersa cristalina, freqüentemente como fibras finas ou microfibras; as características das mucilagens algais são derivadas da fase amorfa.

Nas plantas maiores os dois principais constituintes microfibrilar são a celulose e a lignina. A celulose é associada com a pectina das paredes das células das algas, junto com outros constituintes como alginatos, fucoidina e ésteres poligalactose-sulfato. Mais de um

tipo de celulose tem sido identificado nas paredes das células das plantas. A celulose pura como ocorre nas plantas maiores, consiste de uma cadeia longa de moléculas de unidades individuais que são resíduos de glucose; a hidrólise dessa forma de polissacarídeo produz somente glucose.

Outras formas de polissacarídeos são encontradas nas paredes das células das algas. Em muitas Algas Verdes a parte exterior da parede consiste principalmente de substâncias pécticas. A pectina é um radical monovalente (CH_3^-) derivado do ácido péctico. O ácido algínico é encontrado principalmente no centro das lamelas das Algas Marrons; cuja quantidade varia com o habitat da planta e de acordo com a temporada. Esse complexo é de considerável importância econômica. O ácido fucínico é encontrado nessas Algas Marrons.

Os polissacarídeos complexos de diferentes formas químicas constituem a mucilagem da parede celular das Algas Vermelhas. A galactose é o principal resíduo de açúcar e as mucilagens incluem, dentre outras, o ágar-ágar.

A presença de carbonato de cálcio nas paredes das células é verificada em alguns membros das Rodofíceas e Clorofíceas, mas raramente nas Feofíceas.

2.3.4 Habitat

Fatores ambientais que influenciam a vida da alga marinha variam com o tipo de habitat. Com a mudança da maré, ocorre uma variação osmótica que resulta da evaporação da água durante os períodos de exposição ao ar e dos efeitos da chuva. As flutuações diárias e relativas às estações e a temperatura do ar são importantes, assim como a intensidade e irradiação solar. Os efeitos físicos da ação das ondas e movimento da água precisam também ser considerados, assim como as flutuações na temperatura da água e variações na salinidade e nas quantidades de gases dissolvidos. As plantas do habitat sublitoral sofrem variações de leve intensidade com possível instabilidade do substrato (BONEY, 1966).

Muitas algas que crescem nos limites da maré são incapazes de sobreviver a períodos prolongados de imersão no mar. Algumas espécies apresentam uma área superficial relativamente grande, e são tão fotossinteticamente eficientes quanto outras que retêm grandes quantidades de água, mas apresentam uma menor área superficial.

2.4 Caracterização física

Para se estudar o processo de secagem de um dado material é necessário o conhecimento de algumas características físicas tais como densidade, porosidade, área superficial.

2.4.1 Porosidade

A porosidade é a fração de espaços vazios. É a relação entre o volume ocupado pelos poros e/ou vazios e o volume total da amostra.

$$\text{Porosidade da partícula } \psi_o = \frac{\text{volume dos poros abertos}}{\text{volume total da partícula}}$$

$$\text{Porosidade do leito } \varepsilon = \frac{\text{volume dos poros abertos e vazios}}{\text{volume total do leito}}$$

A porosidade pode variar de próximo de zero até perto da unidade. Por exemplo, metais e alguns tipos de pedras vulcânicas têm porosidades muito baixas, enquanto filtros fibrosos e isolantes térmicos são substâncias muito porosas.

2.4.2 Tipos de poros

De acordo com DULLIEN (1992) os poros ou espaços vazios são do tipo:

- poro interconectado ou efetivo, que forma uma fase contínua dentro do meio poroso, contribuindo para o transporte da matéria;
- poros isolados (fechados) ou não-interconectados ou vazios dispersos pelo meio. Estes poros contribuem para o transporte da matéria através do meio poroso;
- poros cegos ou “dead-end” são inter-conectados apenas por um lado. Ainda que estes possam ser penetrados por fluidos, eles contribuem muito pouco para o transporte.

Para auxiliar o estudo e a caracterização das partículas, ALLEN (1997a) propôs uma classificação dos poros conforme o tamanho:

- Macroporos - têm amplitude superior a 50 nm;

- Mesoporos - amplitude de 2 a 50 nm;
- Microporos - amplitude de 0,6 a 2 nm,
- Ultramicroporos - têm amplitude menor que 0,6 nm.

A Figura 2.4.2-1 apresenta um esquema de uma partícula porosa onde estão representados os três tipos de poros.

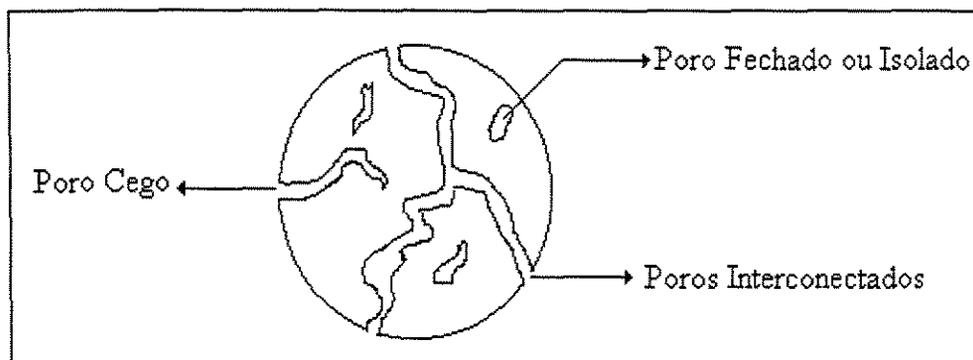


Figura 2.4.2-1 – Representação de uma partícula porosa com diferentes tipos de poros

Nos microporos, a molécula nunca escapa do campo de força da superfície sólida, mesmo quando está no centro do poro; todas as moléculas em um microporo encontram-se na fase adsorvida. Nos meso e macroporos, ao contrário, as moléculas no centro do poro não sofrem os efeitos do campo de força da superfície, portanto é razoável admitir a existência de duas fases no seu interior: a fase adsorvida na superfície e a fase de fluido livre na região central do poro. Os macroporos normalmente apresentam pouca área superficial em relação ao volume do poro e, portanto, não têm grande contribuição na capacidade de adsorção. Seu papel principal é facilitar o transporte das substâncias ao longo dos adsorventes até o sítio adsortivo propriamente dito.

2.4.2.1 Métodos experimentais para o cálculo da porosidade:

Método de Injeção de Mercúrio: Este método fornece a densidade aparente.

Método de Expansão do Gás: Este método fornece a densidade real.

Método das Densidades: Depende da determinação da densidade aparente (efetiva) e a densidade real da amostra. Desde que a massa do meio poroso resida inteiramente na matriz sólida, tem-se da Equação (2.1):

$$m = \rho_s V_s = \rho_{ef} V_T \quad (2.1)$$

onde:

m – massa da amostra

ρ_s - densidade real dos sólidos na amostra

ρ_{ef} – densidade aparente (efetiva) da amostra

V_s – volume do sólido

V_T – volume total

As densidades real e aparente são definidas de acordo com as Equações (2.2) e

(2.3):

$$\rho_s = \frac{\text{massa}}{\text{volume excluindo os poros}} \quad (2.2)$$

$$\rho_{ef} = \frac{\text{massa}}{\text{volume total}} \quad (2.3)$$

Sendo o volume total = volume do sólido + volume dos poros

Pela definição de porosidade tem-se da Equação (2.4):

$$\varepsilon = \frac{V_{poros}}{V_T} = 1 - \left(\frac{V_s}{V_T} \right) = 1 - \left(\frac{\rho_{ef}}{\rho_s} \right) \quad (2.4)$$

Este método fornece a porosidade total (DULLIEN, 1992).

2.5 Secagem

A literatura define a secagem como uma operação destinada a eliminar a água, ou qualquer outro líquido, contido em um sólido, por meio de adição de calor; este conceito é amplo e engloba outras operações unitárias de separação de líquidos, que não se enquadram no estudo da secagem (McCABE, SMITH e HARRIOTT, 1993; FOUST *et al.*, 1982; BROOKER, D. B. *et al.*, 1974; COOK e DUMONT, 1991).

Em geral, os objetivos da secagem são: preservação e redução de peso e volume para tornar o transporte e a embalagem economicamente mais vantajosos, como também

permitir uma armazenagem em longo prazo do produto, concentrando suas substâncias para mudar ou melhorar o sabor e agregar valor ao produto (COOK e DUMONT, 1991).

A secagem de um sólido utilizando ar envolve a vaporização do líquido contido no sólido seguido da remoção do vapor pela corrente de ar, envolvendo dois processos fundamentais e simultâneos: transferência de calor para evaporar o líquido e transferência de massa, na forma de líquido ou vapor no interior, e na forma de vapor a partir da superfície do sólido. A cinética de secagem do material é função das variáveis que governam a velocidade desses processos.

A pesquisa sobre a forma de secagem num sólido pode ser baseada nos mecanismos gerais da secagem, cujo controle pode se dar pelas condições internas de migração de umidade, consequência de gradientes de concentração que dependem das características do sólido, ou pela influência das condições externas sobre a velocidade de secagem do material. Nesse caso, influenciam principalmente a temperatura, umidade e fluxo do ar, se o mesmo for o agente de secagem utilizado. A secagem também é influenciada pela forma física do material e pelas condições em que se encontra o leito de sólidos no secador (FOUST *et al.*, 1982).

2.5.1 Métodos experimentais de curvas da cinética de secagem

De acordo com KEEY (1992), dois métodos podem ser utilizados para a determinação da curva de secagem de sólidos particulados:

- a) Monitoramento da perda de umidade;
- b) Pesagem direta da amostra (*in situ*).

a) Monitoramento da perda de umidade - neste método, o gás de secagem passa através da amostra, disposta na unidade experimental. A umidade do gás de secagem é monitorada na saída do equipamento; para tal é necessário um sensor de resposta rápida. Psicômetros, higrômetros de infravermelho são utilizados neste método.

b) Pesagem direta (*in situ*) - consiste no monitoramento do peso de uma amostra mantida em uma corrente de gás de secagem, através do registro em uma balança. Avanços na

tecnologia de pesagem eletrônica, têm permitido que a saída do sinal de uma moderna balança seja mandado através de uma interface (analógico-digital) apropriada para registro em um computador, que pode ser programado para fornecer diretamente a curva de secagem em um terminal gráfico.

Comumente, não se pode prever a velocidade na qual o líquido evapora de um sólido para um dado conjunto de condições. Para se verificar a influência das condições externas no processo de secagem, deve-se recorrer aos testes experimentais, para obtenção dos dados que relacionam os teores de umidade do sólido ao tempo de secagem. A partir desses dados, podem ser construídas curvas de secagem (representações gráficas do teor de umidade livre contra o tempo) e curvas de taxa de secagem (derivadas das primeiras, que indicam a variação do fluxo de água no material em função de sua umidade livre ou do tempo).

2.5.2 Curva de secagem

A Figura 2.5.2-1 apresenta uma curva típica de secagem convectiva. No período inicial da secagem, a mudança do teor de umidade do sólido com o tempo é ilustrado pelo segmento AB. Decorrido um certo tempo a relação $X = f(t)$ assume uma forma linear. Neste período, segmento BC, a taxa de secagem que corresponde à inclinação da reta, permanece constante. A diminuição linear do teor de umidade com o tempo ocorre continuamente até atingir o ponto C, chamado ponto crítico. A partir do ponto C, segmento CD, ocorre o aparecimento de uma curva que aproxima-se assintoticamente do teor de umidade de equilíbrio do material X_{eq} (STRUMILLO e KUDRA, 1986).

O período de secagem correspondente ao segmento BC da Figura 2.5.2-1 é chamado período de secagem à taxa constante. Após o ponto crítico, ponto C, inicia-se o segundo período de secagem denominado período de secagem à taxa decrescente.

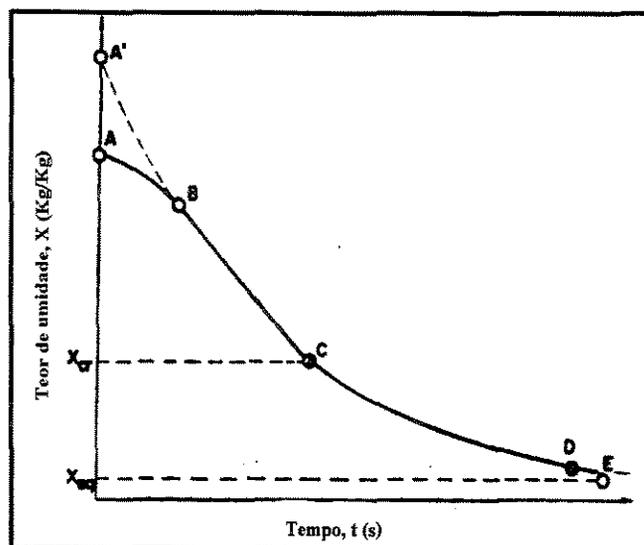


Figura 2.5.2-1– Curva de secagem convectiva típica

2.5.3 Curva da taxa de secagem

Na prática, o diagrama da taxa de secagem, curva $W = f(X)$ representada pela Figura 2.5.2.1-1, é muito útil.

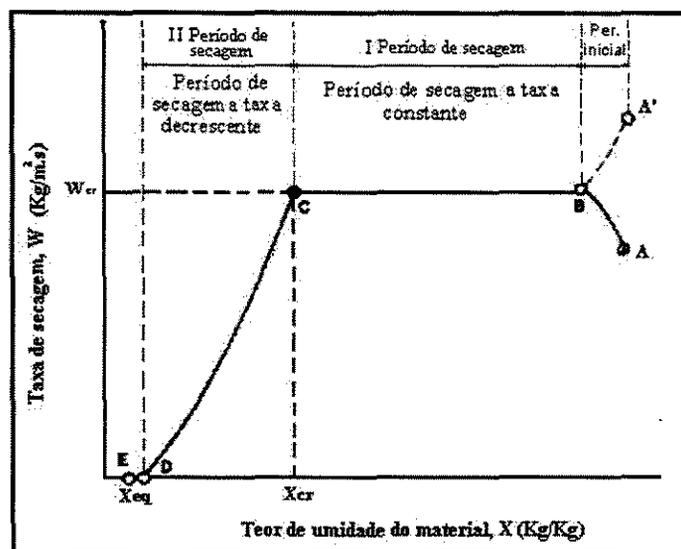


Figura 2.5.2.1-1 - Curva de taxa de secagem

A taxa de secagem é definida como sendo a quantidade de umidade removida a partir do material na unidade de tempo por unidade de superfície de secagem. A Figura 2.5.2.1-1 pode ser separada nos dois períodos característicos da secagem. A explicação da curva de secagem dessa forma está intimamente ligada aos fenômenos de transferência de calor e massa (STRUMILLO e KUDRA, 1986).

- Período inicial da secagem (AB): no período inicial da secagem, o sólido e sua superfície estão cobertos por uma camada líquida que tem uma temperatura menor que a temperatura de equilíbrio; como resultado, a taxa de secagem no intervalo entre os pontos A e B aumentará até a temperatura da superfície atingir o valor correspondente à linha BC. O período inicial da secagem é representado pelo segmento A'B, quando o secador é alimentado com material úmido que apresenta $T > T_g$ (Figura 2.5.2.1-1). Normalmente, o período de secagem inicial é curto e na prática pode ser desprezado.
- Período de secagem à taxa constante (BC): considerando a resistência à transferência de massa, os fatores limitantes da taxa de secagem são as condições externas e a camada limite gasosa. A taxa de evaporação pode ser expressa por um coeficiente de transferência de massa e um gradiente de umidade.

$$W = K(Y_g - Y) \quad (2.5)$$

onde Y_g e Y são as umidades do gás na superfície da camada líquida e a média na corrente gasosa, respectivamente.

- Período de secagem à taxa decrescente (CD), quando $X < X_{cr}$ a quantidade de umidade que chega à superfície do material decresce gradualmente. Como resultado, a pressão de vapor na superfície do material também decresce e de acordo com a Equação (2.5), a taxa de secagem também decresce. Tem-se então o período de secagem à taxa decrescente (curva CD da Figura 2.5.2.1-1). Neste período a taxa de secagem é controlada pelo transporte de umidade (condições internas) que depende do gradiente de concentração de umidade no interior do material.

O comportamento das curvas do período de secagem à taxa decrescente depende da constituição do material, enquanto que a forma das curvas de secagem no primeiro e segundo períodos de taxa de secagem, bem como as relações entre os dois períodos, dependem das condições de transferência de massa na camada limite.

2.5.4 Modelos matemáticos para a secagem

Segundo LUIKOV (1966) os mecanismos propostos para o movimento de umidade em sólidos são: difusão de líquido devido ao gradiente de concentração, difusão de

vapor devido ao gradiente de pressão, movimento de água devido às forças capilares, fluxo de líquido e vapor devido ao gradiente de pressão total, difusão superficial e fluxos provocados por evaporação e condensações sucessivas.

Diferentes teorias tentam explicar a cinética de secagem de materiais porosos. O principal objetivo é descrever como a umidade é transferida do interior do sólido para evaporar na sua superfície e qual mecanismo de transferência controla o processo de secagem. Os modelos matemáticos tradicionalmente utilizados para representar a cinética de secagem são dois: os modelos puramente convectivos e os modelos difusivos. A formulação desses modelos, desenvolvida a partir da análise do comportamento de secagem de uma única partícula, geralmente considera todos os parâmetros de transporte constantes, possibilitando uma descrição similar da taxa de secagem (MAYTA *et al.*, 1996).

2.5.4.1 Teoria da difusão

SHERWOOD (1929a, b) desenvolveu muitas pesquisas sobre a operação de secagem de sólidos, propondo que o movimento da umidade num sólido ocorre pelo mecanismo de difusão em fase líquida, e que a Lei de Fick pode ser aplicada para prever a velocidade do movimento da umidade, expressa como:

$$\frac{\partial X}{\partial r} = D_{ef} \left(\frac{\partial^2 X}{\partial r^2} + \frac{q}{r} \frac{\partial X}{\partial r} \right) \quad (2.6)$$

A Equação (2.6) apresenta várias soluções para geometrias diferenciadas: plana ($q=0$), cilíndrica ($q=1$) e esférica ($q=2$); considerando apenas o fluxo na direção radial e com as seguintes condições iniciais e de contorno:

$$\text{CI} \quad X(r, 0) = X_0 \quad (2.7)$$

$$\text{CC1} \quad \left. \frac{\partial X}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (2.8)$$

$$\text{CC2} \quad \left. \frac{\partial X}{\partial r} \right|_{r=R} = 0 \quad X(R, t) = X_e \quad (2.9)$$

Cranck (1975) apresentou as soluções analíticas para as três geometrias citadas:

Placa Plana

$$\frac{X - X_e}{X_0 - X_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(- (2n+1)^2 \pi^2 \frac{D_{ef} t}{4l^2}\right) \quad (2.10)$$

Cilindro Infinito

$$\frac{X - X_e}{X_0 - X_e} = 4 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\mu_n^2} \exp\left(- \frac{\mu_n^2 D_{ef} t}{R_p^2}\right) \quad (2.11)$$

Esfera

$$\frac{X - X_e}{X_0 - X_e} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(- \frac{n^2 \pi D_{ef} t}{R_p^2}\right) \quad (2.12)$$

Na secagem, como a transferência de massa é importante conhecer o comportamento da difusão das moléculas. Os valores do coeficiente de difusão D permitem um estudo quantitativo das características de secagem em relação a variáveis experimentais controladas tais como fluxo de ar e temperatura.

Vários estudos de secagem não consideram a umidade de equilíbrio, apenas a razão X/X_0 (HAWLADER *et al.*, 1991, OLIVEIRA, 1999; ROMERO-PEÑA, 1999).

BROOKER, BAKKER-ARKEMA e HALL (1974), na análise da secagem de grãos, realizaram uma simplificação da equação de difusão em coordenadas esféricas para prever a secagem de vários materiais, empregando somente o primeiro termo da equação para calcular a taxa de secagem dos produtos. Ainda segundo esses autores as equações de secagem baseadas na teoria da difusão não representam com precisão o comportamento da secagem de grãos devido à escolha inadequada das condições de contorno nas soluções das equações e à incorreta consideração de que a difusividade de massa e a constante de secagem são independentes do teor de umidade.

Para a solução da Equação (2.6) são assumidas várias simplificações que não condiz com a realidade, pois o sólido tem uma estrutura celular heterogênea, a transferência

não é unidirecional, a difusão pode ocorrer sob vários mecanismos (na fase gasosa, e/ou na líquida, em poros de vários tamanhos), a temperatura do material aumenta durante o processo e ocorre o encolhimento com a evaporação da água.

DINCER e DOST (1995) propuseram modelos que consideram o fenômeno do encolhimento observando as taxas de secagem de diferentes materiais.

De acordo com a literatura, uma das formas mais utilizadas para obtenção das informações sobre a taxa de secagem é através de experimentos de secagem em camada fina; nestes experimentos o ar, em condições constantes de umidade, temperatura e velocidade, escoa através de uma camada delgada de material úmido. Esses estudos isoladamente não descrevem de maneira adequada o processo de transferência de calor e massa em camadas espessas, entretanto, podem representar um elemento de volume desses leitos (BARROZO *et al.*, 1998).

Os pesquisadores BARROZO *et al.*, (1998) também ressaltam a importância do conhecimento das equações de secagem para o sucesso de projetos de secadores. O Quadro 2.5.3.1-1 apresenta algumas destas equações empíricas e/ou semi-empíricas disponíveis na literatura para descrição da cinética de secagem de materiais sólidos.

Quadro 2.5.3.1-1- Equações de secagem

Equação	nº	Referência
$XR = e^{-Kt} \quad K = a \cdot e^{\frac{-b}{T}}$	(2.5.3.1-1)	LEWIS (1921)
$XR = A \cdot e^{-Kt} \quad K = a \cdot e^{\frac{-b}{T}}$	(2.5.3.1-2)	BROOKER <i>et al.</i> (1974)
$XR = A \cdot (e^{-Kt} + 1) \cdot e^{-9 \cdot Kt} \quad K = a \cdot e^{\frac{-b}{T}}$	(2.5.3.1-3)	HENDERSON e HENDERSON (1968)
$XR = e^{-Kt^n} \quad K = a \cdot e^{\frac{-b}{T}}$	(2.5.3.1-4)	PAGE (1949)
$XR = e^{(-Kt)^n} \quad K = a \cdot e^{\frac{-b}{T}}$	(2.5.3.1-5)	OVERHULTZ <i>et al.</i> (1973)

Fonte: BARROZO *et al.* (1998)

Onde : $XR = \frac{X - X_e}{X_0 - X_e}$

A Equação 2.5.3.1-1 foi proposta por LEWIS (1921). As Equações 2.5.3.1-2 e 2.5.3.1-3 são vistas como simplificações do modelo difusivo onde são considerados um ou dois termos da série, respectivamente. De natureza essencialmente empírica, as equações 2.5.3.1-4 e 2.5.3.1-5, surgiram a partir da constatação de alguns autores de que as equações 2.5.3.1-1, 2.5.3.1-2 e 2.5.3.1-3 não descrevem adequadamente a cinética de secagem ao longo dos diversos períodos

BARROZO *et al.* (1994) concluíram que as equações de PAGE (1949) e OVERHULTZ (1973) foram as que melhor se ajustaram aos dados de secagem de soja em camada fina.

Pela análise da literatura específica, verifica-se que as equações de secagem puramente empíricas são boas opções para a predição do processo de secagem, dentro das condições operacionais para as quais foram estabelecidas. O maior problema está na correta determinação dos coeficientes de transferência de calor e massa e das propriedades físicas dos produtos a secar (FARIA, 1998).

2.5.5 Classificação de secadores

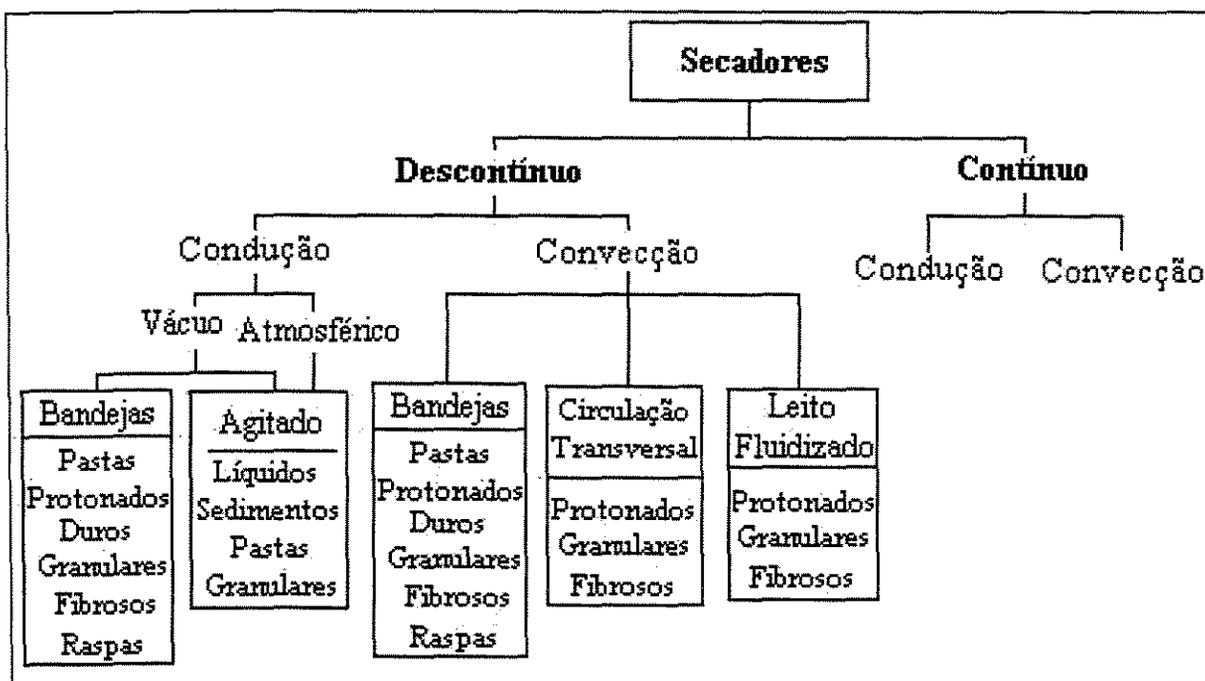
De acordo com BIAGI, VALENTINI e QUEIROZ (1992) os diversos processos de secagem dos produtos naturais podem ser enquadrados dentro de dois grupos:

- Secagem natural ou ao sol: consiste na exposição do produto úmido ao sol ou à sombra em um ambiente relativamente seco, a fim de que parte da água seja removida por evaporação. O produto pode ser colocado em terreiros de cimento (como no caso da secagem de café em fazendas) ou sobre tabuleiros perfurados e peneiras. O produto deve ser revolvido constantemente para a uniformização de sua taxa de perda de umidade. Esse método é vantajoso no que se refere ao baixo custo de instalação associado ao emprego de fonte natural de aquecimento. Por outro lado, o processo é lento e depende das condições climáticas locais e exige mão-de-obra exclusiva para as operações de revolvimento do produto.
- Secagem artificial: consiste em submeter o produto úmido, em um secador, à ação de uma corrente de ar aquecido. O aquecimento do ar é feito por uma fonte de energia térmica, resultante da queima de combustíveis sólidos ou através de resistências

elétricas. A secagem artificial é um processo dispendioso em energia térmica e mecânica, necessárias para aquecer e movimentar o ar.

A secagem artificial permite reduzir rapidamente o teor de umidade dos produtos recém colhidos, evitando alterações metabólicas e minimizando a ação de fungos e insetos. Apesar de seu custo relativo mais elevado, a secagem artificial é amplamente adotada por razões de produtividade agrícola ou de disponibilidade de mão-de-obra.

Existem no mercado diversos tipos de secadores, dos mais simples aos mais complexos. A Figura 2.5.4-1 classifica os secadores segundo o seu método operacional, enfatizando os que operam de modo descontínuo.



Fonte: NONHEBEL E MOSS (1979)

Figura 2.5.4-1- Classificação dos secadores de acordo com o método operacional

Cada secador é projetado especificamente e alguns suficientemente versáteis para secar diversos materiais úmidos. Os sistemas de secagem podem ser classificados de acordo com o modo de operar ou com o serviço requerido. Entretanto, segundo NONHEBEL e MOSS (1971) a escolha do secador para um serviço particular por parte do engenheiro se reduz a decidir por apenas três tipos, tendo em conta o rendimento e a economia de cada um deles.

Os secadores classificam-se segundo o método de operação em contínuos e descontínuos, subdividindo-se segundo a forma de transferência de calor em secadores por condução (incluindo a liofilização), convecção, radiação (incluindo secador infravermelho) e dielétrico. Com relação ao tipo de recipiente de secagem, os equipamentos ainda podem ser classificados como secadores de bandejas, tambor rotatório, leito fluidizado, de jorro, pneumático e secador atomizador. Ainda podem ser subdivididos em secadores a vácuo e atmosférico em função da pressão de operação ou ainda em relação a movimentação do material em leitos fixos e móveis.

Muitos outros tipos de secadores podem ser encontrados com detalhes na literatura (MUJUNDAR, 1987; STRUMILLO e KUDRA, 1986; KEEY, 1972; KEEY, 1992).

Para o processamento de sólidos em secadores, ensaios em planta piloto são essenciais para determinar as características de manuseio e secagem de um dado sólido, de modo que o secador em escala plena possa ser projetado. Quando isso não é possível uma alternativa é conduzir testes em escala de laboratório, onde pequenas quantidades de material úmido são necessárias. Combinando as informações obtidas nesses testes com o conhecimento científico do processo de secagem, há a possibilidade de realizar o “*scale up*” do secador em escala plena, diretamente a partir dos dados de laboratório (STRUMILLO e KUDRA, 1986).

Testes em pequena escala fornecem detalhes suficientemente precisos para refinar a seleção preliminar do secador que pode ter sido realizada com base em experiências de materiais semelhantes ou em artigo da literatura, não inteiramente relevante para a presente necessidade. Fornecem informações da cinética de secagem, propriedades físicas da alimentação e do produto, atributos de qualidade do produto, requisitos necessários para o projeto do secador (BAKER, 1997).

A Figura 2.5.4-1 detalha apenas os secadores descontínuos, uma vez que o tipo de equipamento que será empregado neste trabalho, um secador de bandejas, se enquadra nessa classificação.

2.5.5.1 Secadores de leito fixo

O leito fixo é um dos sistemas de contato sólido-fluido de concepção mais simples na área de meios porosos e um dos mais utilizados na indústria química.

Os secadores de bandejas consistem essencialmente de uma ou mais câmaras nas quais são colocadas as bandejas que contém o material a ser seco. A secagem é feita pelos gases quentes que passam sobre ou através das bandejas, que podem ser ou não perfuradas; ou pela convecção natural, sendo esse processo de remoção da água o princípio mais aplicado a biomateriais de uma maneira geral. Para o aquecimento dos gases utiliza-se o gás natural, a energia elétrica e também a energia solar. Estes secadores são caracterizados pela simplicidade de projeto e de operação e pelos baixos custos de manutenção, sendo úteis para secagem de grande variedade de produtos, em pequena e média escalas.

As condições dentro do secador variam em função da posição e do tempo, tanto do material úmido quanto do agente de secagem, o que conduz a dificuldades adicionais para a estimativa dos parâmetros de secagem durante a operação, tornando a análise mais difícil do que no processo de secagem contínua.

FARIA (1998) destaca vários modelos de secador em leito fixo (escala de laboratório).

2.6 Comportamento higroscópico

2.6.1 Isotermas de sorção

Define-se umidade de equilíbrio como sendo o teor de umidade de um material depois de exposto a m ambiente em condições de temperatura e umidade relativa controladas, após um determinado intervalo de tempo.

A isoterma de sorção de umidade de um material é a representação gráfica do seu teor de umidade de equilíbrio como uma função da umidade relativa do ambiente no qual a amostra foi inserida (ou da atividade de água), a uma determinada temperatura (LABUZA, 1968). Ela pode ser de adsorção ou de dessorção, segundo a determinação do teor de

umidade final do produto tenha sido ao longo de um processo de umidificação ou de secagem, respectivamente (TEIXEIRA NETO, 1987).

A umidade relativa do ambiente e a pressão parcial de vapor do produto estão relacionadas à atividade de água (a_w), através da Equação (2.13) (LABUZA, 1968):

$$a_w = \frac{p}{p_0} = \frac{UR}{100} \quad (2.13)$$

onde:

p = pressão parcial de vapor do produto;

p_0 = pressão parcial de vapor da água pura à mesma temperatura;

UR = umidade relativa do ambiente

O conhecimento das isotermas de sorção é muito importante na concentração, desidratação e secagem de materiais diversos, na previsão de estabilidade química, enzimática e microbiológica, na seleção de material de embalagem, bem como na determinação da qualidade e tempo de vida de prateleira de alimentos (DURAL E HINES, 1993).

De acordo com MARINOS-KOURIS e MAROULIS (1995) as isotermas são úteis para as determinações do mecanismo de sorção de umidade e do ponto final da secagem e podem fornecer informações sobre o estado da água no material.

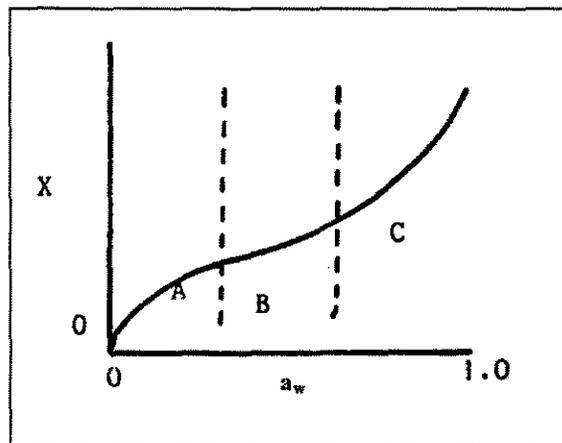


Figura 2.6.1-1 - Isoterma de adsorção, característica de muitos produtos alimentícios desidratados (MUJUMDAR e MENON, 1995).

Uma isoterma de adsorção pode apresentar três regiões dependendo da condição da água presente, Figura 2.6.1-1, de acordo com FORTES e OKOS (1980) e LABUZA (1968).

Região **A**, a água está altamente ligada a sítios individuais e não está disponível para reações. Nesta região, a curva côncava para o eixo de a_w , representa a adsorção da primeira camada de vapor de água na superfície do material adsorvente (monocamada). A energia de ligação depende da superfície do material, de sua estrutura e de seus constituintes químicos, além das propriedades físicas e químicas da água. Situa-se numa faixa de atividade de 0 e 0,35 a_w .

Região **B**, a água encontra-se mais fracamente ligada. Representa a adsorção nas camadas adicionais acima da monocamada e compreende uma faixa de 0,35 e 0, 60 de a_w . A energia envolvida é predominantemente a de condensação.

Região **C**, a água está presente em grandes capilares. Representa a região de condensação capilar, onde a umidade condensa nos poros do material, seguida pela dissolução de componentes solúveis presentes.

2.6.2 Classificação das isotermas

A Figura 2.6.2-1 apresenta os tipos de isotermas de adsorção de acordo com BRUNAUER *et al.* (1940). MARINOS-KOURIS e MAROULIS (1995) as classificam em cinco diferentes tipos.

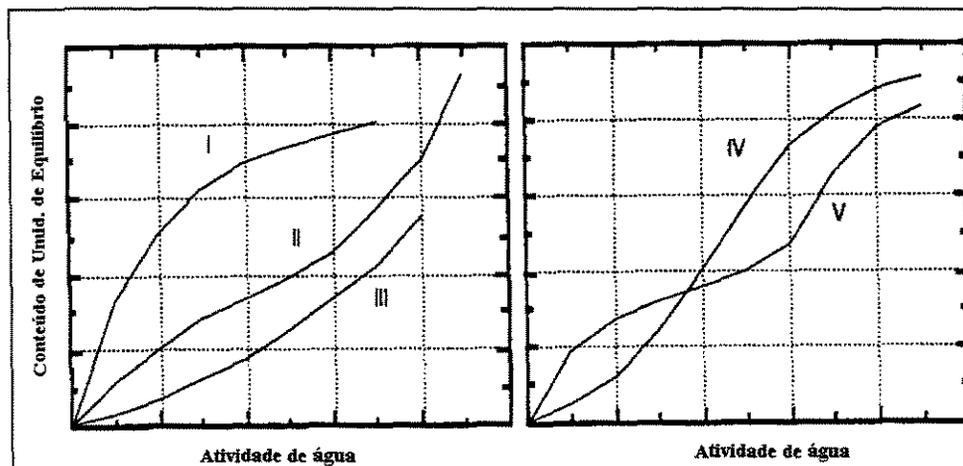


Figura 2.6.2-1 - Tipos de isotermas de adsorção (BRUNAUER *et al.*, (1940)

O tipo I é conhecido como Isoterma de Langmuir e o tipo II, Isoterma Sigmoidal (ou forma de S). Os outros três tipos não recebem nomes especiais.

As isotermas de polímeros hidrofílicos, tal como fibras naturais, e de alimentos são do tipo II. Isotermas de borracha hidrofílica, plástico, fibras sintéticas e alimentos ricos em componentes solúveis são do tipo III. Isotermas de certos materiais inorgânicos (tal como óxido de alumínio) são do tipo IV. Para muitos materiais, porém, as isotermas não podem ser classificadas dessa forma, podendo enquadrar-se em mais de um tipo.

2.6.2.1 Histerese

Seria de esperar que as isotermas de adsorção e dessorção, determinadas sob as mesmas condições de processo, apresentassem o mesmo teor de umidade de equilíbrio. No entanto, isso não ocorre e há um posicionamento da isoterma de dessorção acima da de adsorção, como mostrado na Figura 2.6.2.1-1a, caracterizando o fenômeno da histerese (KARMAS, 1980). Segundo RIZVI (1986), a histerese é uma manifestação de irreversibilidade do processo de sorção e está relacionada à natureza e ao estado dos componentes do material. Reflete a estrutura e arranjo conformacional que altera a acessibilidade de sítios polares favoráveis energeticamente impedindo assim o movimento da umidade. KAPSALIS (1981) apresenta quatro tipos de histerese mostrados na Figura 2.6.2.1-1b.

- No tipo A, o “loop” da curva ocorre sobre um intervalo limitado de umidade relativa; um exemplo é a adsorção de benzeno em sílica gel.
- No tipo B, o “loop” se estende a partir da umidade relativa de saturação até um ponto definido, característico, principalmente do tipo de vapor adsorvido; um exemplo é a adsorção de gases polares e não polares sobre certos materiais zeolíticos.
- No tipo C, o “loop” se estende sobre todo o intervalo de umidade relativa; este é o caso da adsorção de água por proteínas ou fibras celulósicas.
- No tipo D, que é uma mistura dos tipos B e C, a curva de dessorção segue da mesma forma que o tipo B, mas antes de atingir a curva de adsorção sofre um abaixamento e se estende até a umidade relativa zero, da mesma forma que o tipo C; exemplo: a adsorção de vapor em certos carvões.

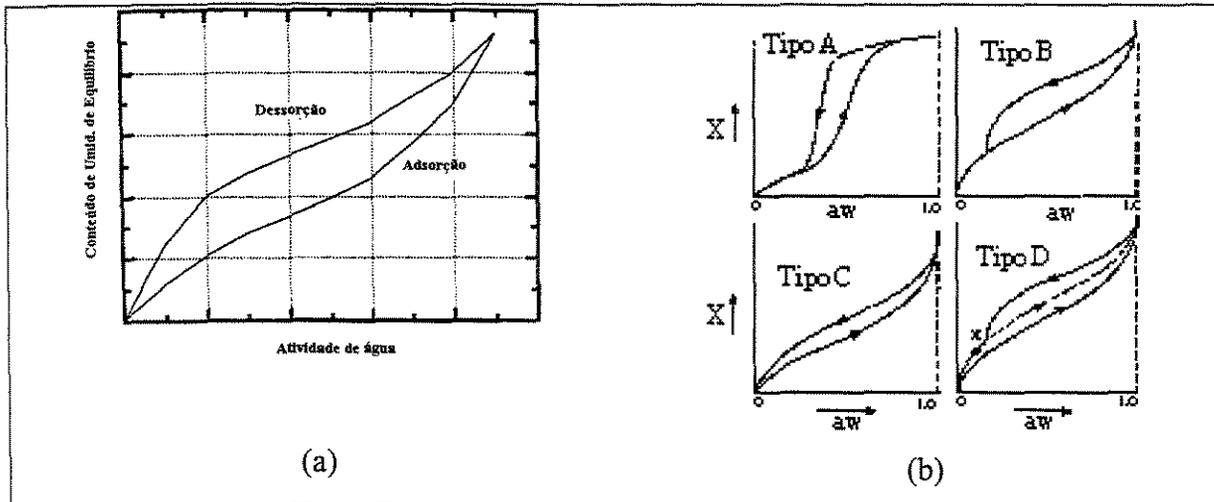


Figura 2.6.2.1-1: (a) Histerese entre as isotermas de adsorção e dessorção (MARINOS-KOURIS e MAROULIS, 1995); (b) Tipos de histerese de sorção (KAPSALIS, 1981).

Uma grande variedade de formas de “loop” de histerese pode ser observada em alimentos, dependendo do tipo do alimento e da temperatura. Certos materiais porosos podem apresentar mudança na histerese devido à ativação, compressão ou outros tratamentos. Tratamentos mecânicos podem também eliminar efeitos de histerese (KAPSALIS, 1981).

2.6.2.2 Teorias de histerese

Segundo KAPSALIS (1981) as interpretações propostas para explicar o fenômeno de histerese de sorção podem ser classificadas sob uma ou mais das seguintes categorias, baseadas na estrutura do material:

- a) Histerese em sólidos porosos: baseia-se na condensação capilar;
- b) Histerese em sólidos não porosos: baseia-se em quimissorção parcial, impurezas superficiais, ou mudança de fase;
- c) Histerese em sólidos não rígidos: baseia-se na mudança da estrutura e essas mudanças impedem a penetração e saída do adsorbato.

Os métodos para a determinação das isotermas de sorção de umidade podem ser resumidos em três categorias: gravimétrico; manométrico e higrométrico (GÁL, 1981). Uma avaliação crítica de todos esses métodos foi realizada por SPIESS e WOLF (1987).

O método gravimétrico tem sido o mais utilizado na determinação de isotermas de sorção por ser simples e fornecer resultados confiáveis (MOLNÁR, 1995). Este método exige o acompanhamento de perda de massa até peso constante. Estas mudanças podem ser determinadas continuamente ou descontinuamente; ambas, por sistema estático ou dinâmico. O sistema dinâmico emprega o uso de eletrobalanças ou balanças de quartzo. No sistema estático, a amostra é colocada em ambiente com soluções de ácido sulfúrico ou soluções salinas saturadas, sob vácuo, para a determinação da umidade relativa de equilíbrio.

2.6.2.3 Descrição matemática de isotermas de sorção

As isotermas de sorção são obtidas em forma de gráficos a partir dos dados experimentais e podem ser ajustadas por vários modelos empíricos ou teóricos. Modelos matemáticos nem sempre simples têm sido utilizados para descrever as isotermas de sorção de um grande número de produtos naturais.

Os dados experimentais de sorção de umidade têm sido analisados individualmente e o modelo que descreve o melhor comportamento é amplamente utilizado para descrever a atividade de água em função do teor de umidade de equilíbrio do material.

Desta forma, são encontradas na literatura descrições de diversos modelos matemáticos utilizados para ajustar isotermas de sorção em produtos naturais. Os trabalhos de BOQUET, CHIRIFE e IGLESIAS (1978) e de BOQUET, CHIRIFE e IGLESIAS (1979) são exemplos de descrição e avaliação detalhada de modelos matemáticos bi e tri-paramétricos, respectivamente, amplamente utilizados na literatura.

OKOS *et al.* (1992) apresentam uma lista de equações que têm sido amplamente empregadas na predição de dados de sorção de umidade.

COSTA (1999) destaca da literatura o modelo de GAB como um dos mais conhecidos, e que se ajusta bem para atividade de água compreendida na faixa de 0,0 a

0,90; este modelo é uma extensão do modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e introduz um fator de correção K que leva em conta a adsorção em multicamadas moleculares. A Equação (2.14) descreve a isoterma de GAB:

$$X = \frac{X_m C K a_w}{(1 - K a_w) [1 - K a_w (C - 1)]} \quad (2.14)$$

onde X é o teor de umidade de equilíbrio em base seca, a_w é a atividade de água e X_m representa o teor de umidade correspondente à saturação de todos os sítios primários por uma molécula de água, normalmente denominada monocamada, na teoria BET. A constante de Guggenheim C e o fator de correção das propriedades da multicamada molecular K são dados por pelas Equações (2.15) e (2.16), respectivamente:

$$C = C_o \exp C_1 = C_o \exp\left(\frac{\Delta H_C}{RT}\right) \quad (2.15)$$

$$K = K_o \exp K_1 = K_o \exp\left(\frac{\Delta H_K}{RT}\right) \quad (2.16)$$

onde C_o e K_o são constantes ajustadas aos efeitos da temperatura, T é a temperatura absoluta (K) e R a constante universal dos gases (8,314 J/mol.K). Os parâmetros ΔH_C e ΔH_K são calculados pelas Equações (2.17) e (2.18):

$$\Delta H_C = H_m - H_n \quad (2.17)$$

$$\Delta H_K = H_l - H_n \quad (2.18)$$

onde H_m e H_n são os calores de sorção de umidade na monocamada e multicamada, respectivamente. H_l corresponde ao calor de condensação do vapor d'água em função da temperatura.

Para estimativa das constantes do modelo de GAB, a partir de dados experimentais de sorção de umidade, geralmente utilizam-se os métodos direto e indireto para a análise de regressão não linear. No método direto os parâmetros X_m , C e K são estimados a cada temperatura por análise de regressão da Equação (2.14), com as constantes C_o , K_o , ΔH_C e

ΔH_K estimadas por análise de regressão, através das Equações(2.15) a (2.18). Na análise de regressão não linear pelo método direto as cinco constantes do modelo GAB (X_m , C , C_i , K_o e K_l) são estimadas pela substituição das Equações (2.15) a (2.18) na Equação (2.14).

2.7 Estudos experimentais com algas marinhas

Segundo BONEY (1966), a resistência à desidratação é uma característica da alga. Esta tolerância ecológica é devido à adaptação protoplásmica, visto que as algas do habitat intertidal e sublitoral mostram as mesmas taxas de perdas de água quando secas em condições experimentais idênticas. Alguns estudos e observações realizados pelo pesquisador:

- Os talos membranosos da *Porphyra Umbilicalis* foram secos com as mesmas taxas que os talos da *Ulva lactuca*, que possuem uma grande resistência protoplásmica à secagem. A Figura 2.7-1 mostra a taxa de secagem destes tipos de algas.

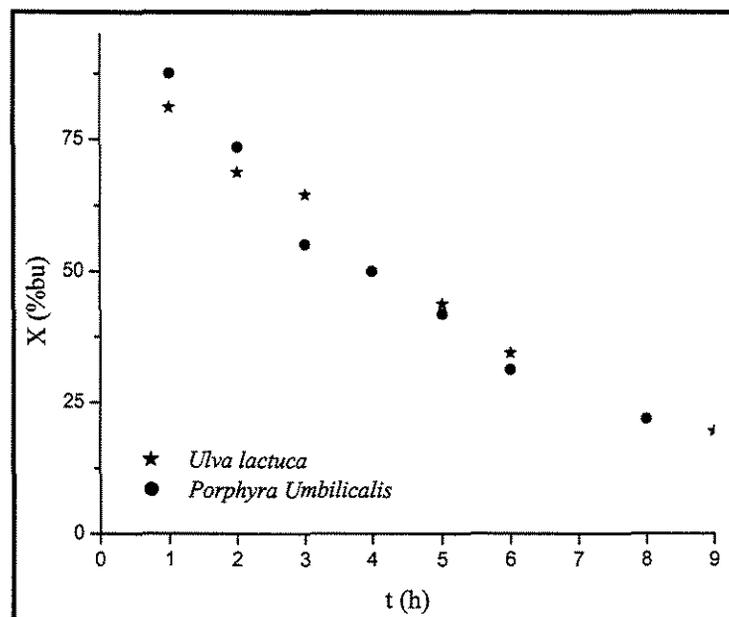


Figura 2.7-1 – Taxa de secagem da *Ulva lactuca* e *Porphyra umbilicalis* secas a 25^o C (BONEY, 1966).

- A planta *Plumaria elegans*, quando exposta diretamente ao sol, teve a taxa de desidratação medida e as condições das células observadas em diferentes intervalos de tempo. Os resultados são mostrados na Figura 2.7-2. As letras representam o

tempo em que a planta foi examinada. Estes resultados mostram que a planta pode sobreviver até seis horas, nestas condições e ainda apresenta bastante parte ileso para continuar vivendo; podendo não resistir à repetição destas condições.

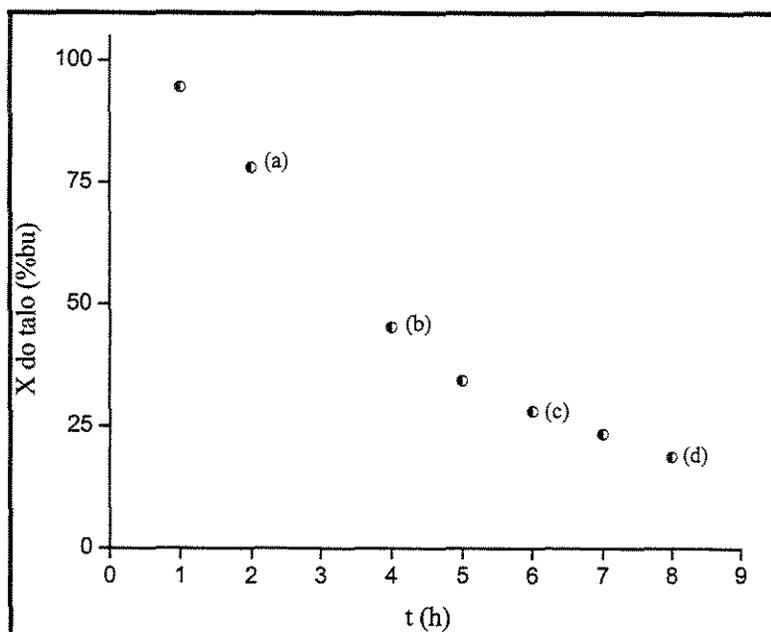


Figura 2.7-2 – Efeito da secagem da *Plumaria elegans*: (a) nenhum prejuízo para a planta, (b) células mortas nas extremidades de algumas ramificações, (c) todas as células mortas nas extremidades das ramificações, (d) células mortas no interior da maioria das ramificações (BONEY, 1966).

Os efeitos da secagem e congelamento na alga marinha têm algumas características em comum, desde que ambos os processos levam à retirada de água da célula, o protoplasma. Muitas das algas intertidal são sujeitas às condições de congelamento e plantas das águas árticas têm sido observadas embutidas no gelo. Essas são indicações que largas frações de águas nas células foram congeladas em condições naturais. Podemos observar isto na Tabela 2.7-1:

Tabela 2.7-1 - Teor de umidade total perdida em %, após a secagem de acordo com as condições litorais e água total congelada a -15°C (BONEY, 1966)

Planta	Água perdida na secagem (%)	Teor de água congelada a 15°C (%)
<i>Fucus vesiculosus</i>	91	82
<i>Ulva lactuca</i>	77	69
<i>Chondrus crispus</i>	63	74

A perda de água reduz a taxa metabólica da planta. A taxa metabólica da *Fucus vesiculosus* é reduzida para 1/6 do seu valor normal se 80% do seu teor d'água é perdida na secagem, mas aumenta quando a planta é novamente molhada. Resultados similares têm sido observados com a *Chondrus crispus* e *Ulva lactuca*.

HARD *et al.* (1977) desenvolveram um processo para reduzir o volume e o teor de água de algas marinhas marrons (*Kelps*) e aumentar suas densidades volumétrica e calórica: a alga foi tratada com CaCl_2 e pressionada para remover 75% de umidade inicialmente presentes e diminuir em 65% o seu volume. A remoção da água é feita através da ruptura da célula. Os hidrocolóides presentes nos *Kelps* não somente conferem-lhe alto grau de lisura, como também a água fortemente ligada. Concluíram que o tratamento térmico, se severo o bastante, aumenta a permeabilidade celular e também acelera o efeito de substâncias químicas adicionadas.

LIGHTFOOT e RAGHAVAN (1994) estudaram a desidratação do mesmo tipo de alga marinha marrom, utilizando uma técnica de desidratação combinada: pressão mecânica e eletro-osmose. Esta técnica reduziu de maneira significativa o volume e carboidratos disponíveis e aumentou os teores de proteína, gordura e ácido urônico. Os autores concluíram que os custos energéticos para a produção de alimento de *Kelps* secos foram significativamente menores quando a desidratação precede a secagem térmica.

Para as algas alimentares ou para fabricação de produtos alimentares à base de algas aplica-se, geralmente, a temperatura de secagem de 60⁰ C (FLAMENT et OHLOFF, 1984).

MICHEL *et al.* (1997) estudaram a secagem de dois tipos de algas alimentares com duas diferentes temperaturas para comparar a volatilidade dos compostos. A secagem foi realizada numa estufa e num secador de tambor rotativo, para as temperaturas de 60 e 150⁰ C e tempos de 2h e de 30min, respectivamente. A temperatura de 150⁰ C foi considerada adequada à secagem de algas destinadas à ração animal.

HOLAN *et al.* (1993) estudaram o desempenho da sorção de metais em biomassas algáceas, secas a diferentes temperaturas. Concluíram que as temperaturas de secagem acima de 100⁰ C não apresentam tendência a afetar consideravelmente o desempenho do biosorvente, mas temperaturas de 50⁰ C ou menores (secagem ao sol) devem ser preferidas.

De acordo com a literatura, as algas a serem utilizadas no processo de bioadsorção são secas, geralmente em estufas, às temperaturas de 60 ou 80^o C e muitas vezes também, secas ao sol (CRIST *et al.*, 1981; CRIST *et al.*, 1990; MAJIDI *et al.*, 1990; CRIST *et al.*, 1994; LEUSCH *et al.*, 1995; COSTA *et al.*, 1995). Os autores não especificam a razão pela qual utilizam essas temperaturas de secagem.

2.8 Planejamento e otimização estatística de experimentos

Um experimento é uma série de ensaios nos quais são realizadas variações nos parâmetros ou variáveis de entrada do processo ou de uma operação industrial, objetivando verificar e identificar as variações nas respostas ou variáveis de saída (COSTA, 1999).

O emprego de métodos estatísticos objetiva alcançar soluções otimizadas dos problemas experimentais, e vem se tornando cada vez mais freqüente em trabalhos envolvendo todos os tipos de materiais, principalmente os naturais (FARIA, 1998; COSTA, 1999, MEDEIROS, 2001).

Segundo BOX, HUNTER e HUNTER (1978), os métodos estatísticos suavizam as dificuldades na determinação do erro experimental, possível confusão entre correlação e complexidade dos efeitos estudados.

De acordo com CARPINETTI (1996) a análise experimental com base no planejamento estatístico, pode fornecer informações do tipo:

- quais as variáveis, ou fatores, do processo são mais influentes no(s) parâmetro(s) de resposta de interesse, o qual se constitui na variável dependente ou item de controle;
- os níveis de ajuste das variáveis do processo influentes na resposta, de modo que a variabilidade do parâmetro de resposta seja mínimo;
- os níveis de ajuste das variáveis influentes do processo, de modo que o valor do resultado seja próximo do valor nominal;
- os níveis de ajuste das variáveis influentes na resposta, de modo que o efeito das variáveis não controláveis seja reduzido.

As técnicas usuais de planejamento de experimentos e otimização de processos, amplamente utilizados em ciências e engenharia são encontradas de forma detalhada nos textos de BOX, HUNTER e HUNTER (1978); BARROS NETO, SCARMINIO e BRUNS (1995). Os Experimentos Fatoriais e os Experimentos Fatoriais Fracionários são as técnicas mais usuais no planejamento experimental, usando o quadro de análise de variância (ANOVA) para análise dos dados.

O experimento fatorial 2^k é um tipo especial de planejamento experimental, adequado ao estudo eficiente e econômico do efeito conjunto de vários fatores ou variáveis de entrada, sobre uma variável de resposta de interesse, onde cada fator está presente em apenas dois níveis. Portanto, se o número de níveis for igual a 2, uma série experimental completa se transforma em: $2_1 \times 2_2 \times \dots \times 2_k$, com 2^k experimentos, onde k é o número de variáveis de entrada (independentes). Observa-se que, trabalhando-se apenas com dois níveis de cada variável, a série experimental é reduzida substancialmente.

No projeto fatorial completo em dois níveis, pode-se trabalhar com variáveis independentes descontínuas (qualitativas) ou contínuas. Os níveis de cada variável podem ser codificados em nível baixo (-) e nível alto (+).

No método clássico de experimentos, as variáveis independentes de um determinado processo são avaliadas uma de cada vez, mantendo-se as demais constantes, sendo a resposta (variável dependente) estimada por um método de medida adequado. A abordagem dessa técnica experimental apresenta como desvantagem o fato de requerer um número grande de ensaios experimentais quando se trata de experimentos multivariados, além de apresentar limitações nas conclusões, em consequência de possíveis interações entre as variáveis estudadas TAQUEDA, COSTA e FARIA (1998)

Desta forma, o planejamento estatístico de experimentos e a análise de variância proporcionam um vantajoso método para avaliação dos efeitos e interações das variáveis operacionais mais importantes do processo em análise. Assim, para alcançar o resultado esperado (máximo ou mínimo), as variáveis operacionais devem ser cuidadosamente controladas e suas influências na variável de resposta quantificadas, sendo recomendado a utilização de experimentos estatisticamente planejados e técnicas de otimização, que são ferramentas indispensáveis de auxílio à pesquisa, pois fornecem resultados a partir de um

reduzido número de experimentos com sensível aumento na precisão das informações obtidas (BOX, HUNTER e HUNTER, 1978). Uma das técnicas mais utilizadas na otimização estatística de experimentos é a metodologia de superfícies de resposta, que implica na representação de superfícies em três dimensões, demonstrando de forma clara, uma tendência na variável de resposta que deve ser analisada criteriosamente. Após a determinação da região de interesse, busca-se um detalhamento desta área visando obter-se as condições nas quais a resposta será otimizada. Esta técnica é comumente empregada na análise de dados experimentais de secagem e assuntos correlatos, não somente minimizando o número de experimentos, em sua maioria trabalhosos e dispendiosos, como também permitindo a otimização do processo e melhorando a qualidade dos produtos finais.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E METODOLOGIA

Os materiais e equipamentos utilizados no estudo do processo da secagem de alga marinha para ser utilizada como bioadsorvente bem como a metodologia experimental desenvolvida são apresentados neste capítulo.

São descritos os procedimentos utilizados para:

- caracterização física da alga, antes e após a secagem, como: densidade, porosidade, área superficial, análise de microscopia óptica e análise de microscopia eletrônica de varredura;
- análise do comportamento higroscópico da alga marinha;
- ensaios de secagem com base no planejamento estatístico de experimentos;
- análise de encolhimento da alga;
- ensaios de bioadsorção, utilizando a alga de alguns ensaios de secagem.

3.1 Matéria prima

A alga marinha *Sargassum* sp, utilizada neste trabalho, é proveniente do litoral paulista, da praia de São Sebastião e foi cedida pelo CEBIMAR (Centro de Biologia Marinha da USP), através de convênio mantido com esta instituição. Esta espécie de alga apresentou os melhores resultados, dentre as espécies brasileiras verificadas, no processo de adsorção/dessorção do cromo hexavalente, de acordo com os resultados obtidos por (HAYASHI, 2001; AMORIM, 2000) no Laboratório de Engenharia Ambiental da FEQ/UNICAMP.

A alga marinha *Sargassum* sp foi coletada em alto mar nas estações verão e primavera, de acordo com a metodologia utilizada pela equipe do CEBIMAR, congelada em sacos plásticos e transportadas ao Laboratório de Fluidodinâmica e Secagem da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp. Para cada estudo realizado com esta alga, a mesma era descongelada à temperatura ambiente e cuidadosamente lavada com água destilada para remoção de contaminantes como pequenos animais marinhos, areia e detritos em geral.

3.2 Caracterização física da alga marinha *Sargassum* sp

Para o conhecimento de características físicas como tamanho do poro, densidade e área superficial, o material foi analisado sob duas formas: “in natura” e liofilizado.

A liofilização da alga foi realizada no Laboratório de Ciência de Alimentos da FEA/UNICAMP na fase inicial do projeto e, posteriormente, na Planta Piloto do Departamento de Tecnologia de Alimentos na FEA/UNICAMP, de acordo com a seguinte metodologia:

1. as amostras foram lavadas com água destilada e colocadas em placas de petri; estas placas foram envoltas em papel alumínio e este papel foi perfurado. As placas com as amostras foram colocadas em bandejas retangulares e estas foram congeladas a -40° C por um período de 4 horas, em uma câmara frigorífica (FRIGOSTRELLA[®]).
2. após as 4 horas, as placas com as amostras foram colocadas sobre as bandejas do liofilizador tipo armário (EDWARDS SUPER MOFULYO[®]), à temperatura de -60° C e pressão de 10^{-1} mbar, por 24 horas;
3. após a liofilização, as amostras foram colocadas em dessecador, à temperatura ambiente, para posteriores análises de caracterização.

3.2.1 Porosimetria de Mercúrio

O porosímetro de mercúrio (modelo WIN9400 Series, marca [®]Micromeritics) foi utilizado para medir o tamanho dos poros e a distribuição do tamanho de poros. Esse

equipamento considera para os cálculos que todos os poros são cilíndricos e que se esvaziam completamente quando a pressão é reduzida a zero. Na extrusão, o mercúrio não é completamente retirado do material, devido aos poros que apresentam estrangulamentos, sendo esta uma fonte de erro do equipamento.

Depois de evacuar a câmara com a amostra, a pressão hidrostática do mercúrio na câmara contendo a amostra é aumentada para um alto valor. Como resultado, o mercúrio irá entrar nos espaços dos poros e proporcionará uma pressão alta o suficiente para penetrar os poros menores. Apesar disso, a penetração nunca será completa porque ela precisa de uma penetração infinita para encher perfeitamente as bordas e os cantos dos poros. Altas pressões podem causar mudanças na estrutura porosa da amostra.

Os valores de densidade aparente (efetiva) e de densidade real também são obtidos através do porosímetro, a partir dos valores de volume aparente e absoluto, e peso da amostra. Na Figura 3.2.1-1 estão representados todos os componentes básicos de um porosímetro que emprega mercúrio. Há vários modelos comerciais, mas todos possuem a mesma estrutura básica.

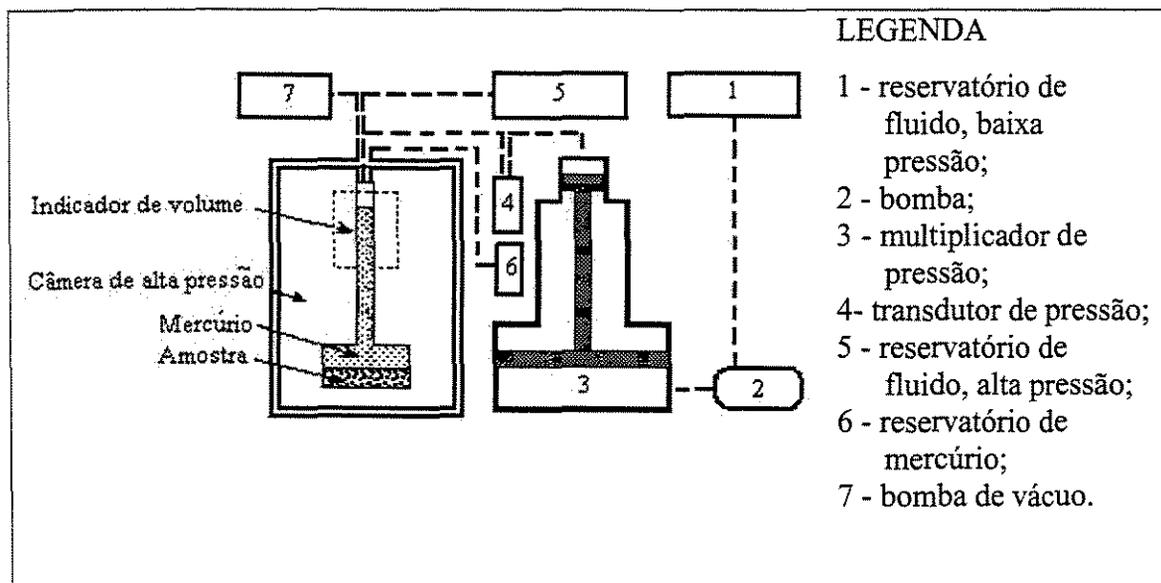


Figura 3.2.1-1– Esquema do porosímetro de mercúrio

Para a análise do material, foi utilizado o penetrômetro que está representado na Figura 3.2.1-2. Ele é formado por um capilar conectado a um compartimento maior, que recebeu a amostra. Todo o corpo do penetrômetro é de vidro, sendo que o capilar é recoberto por uma tinta metálica.

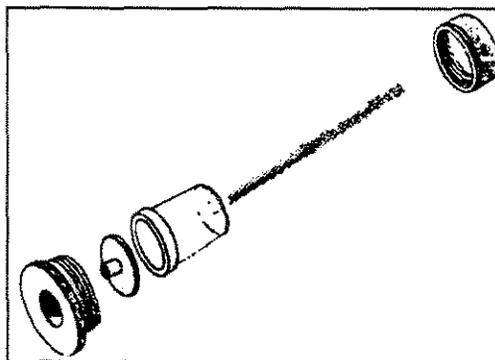


Figura 3.2.1-2 - Penetrômetro e componentes (WEBB e ORR, 1997)

3.2.2 Picnômetro de Gás Hélio

Em um picnômetro, o volume da amostra é calculado através da mudança de pressão observada no gás hélio, quando este se expande de uma câmara contendo a amostra para outra câmara sem amostra. Para materiais que apresentam poros completamente fechados, ou seja, poros sem acesso, a análise no picnômetro de hélio forneceria o valor da densidade aparente (efetiva) deste material. Para os materiais que não apresentam poros fechados, ou seja, todos os poros são acessíveis, o picnômetro fornece o valor da densidade real deste material.

O picnômetro utilizado (modelo ACCUPYC 1330, marca [®]Micromeritics) é constituído de duas câmaras, um medidor de pressão e três válvulas. Para analisar o volume da amostra, as válvulas ficam inicialmente fechadas e o sistema submetido à pressão atmosférica. A válvula 1 é aberta e a câmara 1, que contém a amostra é preenchida com o gás hélio. A pressão é elevada até um valor pré-determinado. Esta válvula é fechada e a pressão na câmara é determinada após a obtenção do equilíbrio. Em seguida, a válvula 2 é aberta, permitindo que o gás hélio se expanda para a segunda câmara. Assim, as pressões em ambas as câmaras são determinadas novamente após a obtenção do equilíbrio. A válvula 3 é aberta e o gás hélio liberado para a atmosfera. A Figura 3.2.2-1 apresenta um diagrama esquemático de um picnômetro a gás.

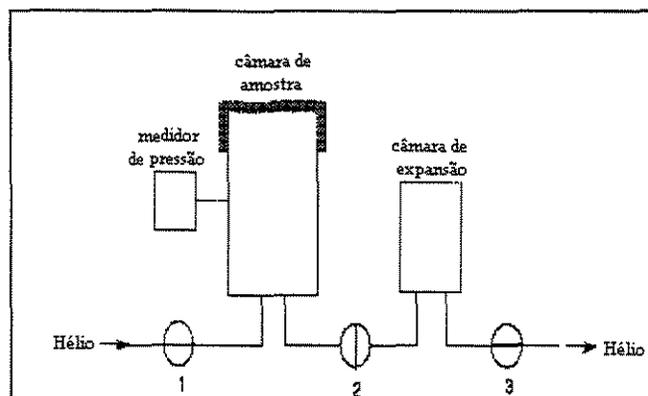


Figura 3.2.2-1 - Diagrama esquemático de um picnômetro a gás (WEBB e ORR, 1997)

Esse instrumento utiliza modelos de comparação, por isso necessita que seja realizada uma calibração periódica, ao menos uma vez por semana.

A amostra é colocada em uma câmara de volume conhecido, sob uma pressão conhecida de gás, e é conectada com uma câmara evacuada com volume conhecido. Quando as duas válvulas entre os dois vasos são abertas, o gás se expande dentro da câmara evacuada e a pressão do gás diminui. O volume real do poro (V_p) da amostra pode ser calculado pela Equação (3.1) usando a lei dos gases ideais:

$$V_p = V_B - V_a - V_b \left[\frac{P_2}{(P_2 - P_1)} \right] \quad (3.1)$$

onde:

V_B – volume aparente da amostra

V_a – volume do vaso que contém a amostra

V_b – volume do vaso evacuado

P_1 – pressão inicial

P_2 – pressão final.

3.2.3 Analisador de Área Específica – Método BET

A adsorção de gases na superfície de um sólido é utilizada para a quantificação de área superficial, geralmente expressa em unidades de área por massa de material. A adsorção depende de interações energéticas e mudanças de fases e por isso é um processo

complexo e de difícil compreensão. Desse modo, algumas simplificações são utilizadas (GOTOH, 1997).

Um método comumente utilizado na determinação da área específica, através da análise da adsorção de gases é o método de Brunauer, Emmet e Teller, conhecido como método BET. Esse método é uma extensão do método de Langmuir, corrigindo para a adsorção de mais de uma camada de moléculas de gás. Duas outras considerações são feitas: as forças responsáveis pela adsorção de mais camadas de moléculas são as mesmas que atuam na condensação do gás e a taxa de condensação e de evaporação são iguais.

Cada sistema adsorvente-gás produz uma isoterma que é denominada isoterma de adsorção. Surge então o conceito de isoterma padrão, já que isotermas de materiais de um mesmo grupo são semelhantes.

A Figura 3.2.3-1 traz um esquema do equipamento BET utilizado na análise por adsorção de gás. O equipamento (modelo 2375 V4.01, marca GEMINI) é constituído de dois sistemas idênticos. Ambos são submetidos às mesmas condições no decorrer de uma análise. Enquanto um dos lados do equipamento comporta a amostra, o outro se encontra vazio. Cada sistema possui um reservatório para o gás, um tubo e uma válvula ligando o reservatório ao tubo. Transdutores de pressão encontram-se entre os tubos e entre os reservatórios. Esse tipo de construção é feito para corrigir os erros ocasionados devido a não-idealidade do gás e ao espaço livre no tubo de amostra.

No início da análise, ambos os sistemas estão à mesma temperatura e à mesma pressão, contendo assim a mesma quantidade de gás. O gás então começa a fluir dos reservatórios aos respectivos tubos de análise a uma taxa regulada pelas válvulas. Quando gás é adsorvido pela amostra, a pressão no tubo de amostra diminui. O transdutor de pressão entre os tubos acusa esta queda de pressão e emite um sinal para que a pressão no tubo de balanço seja também reduzida. Através desta diferença de pressão e da lei dos gases ideais, calcula-se a quantidade de gás que é adsorvida. O equilíbrio é alcançado quando a passagem de gás entre o reservatório e o tubo de amostra torna-se nulo ou menor do que um valor pré-determinado. O sistema todo é então elevado a uma nova pressão e todo o processo é repetido. Toda a análise é desenvolvida em temperaturas muito baixas para que ocorresse adsorção significativa do gás. O equipamento utiliza o nitrogênio para as análises.

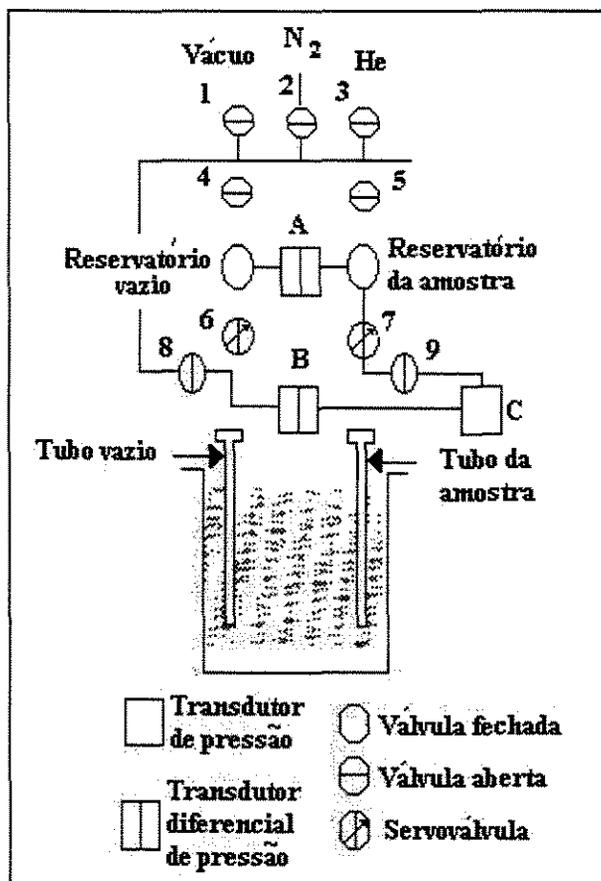


Figura 3.2.3-1 – Esquema do equipamento utilizado na análise por adsorção de gás (WEBB e ORR, 1997)

3.2.4 Análise do material no microscópio óptico

O material foi analisado no microscópio óptico que usa luz transmitida (Leica DMLM), com ampliação de 50x, instalado no Laboratório de Uso Comum da Faculdade de Engenharia Química/UNICAMP.

3.2.5 Análise do material no microscópio eletrônico de varredura (MEV): “in natura” e submetido à secagem

Para análise das amostras “in natura” no microscópio eletrônico de varredura do LME/IB/UNICAMP foi necessário um pré-tratamento, que teve como finalidade manter as características biológicas do material em estudo. A metodologia utilizada no caso das algas marinhas foi a seguinte:

1. Fixação: a amostra “in natura” foi colocada em 10ml de solução fixadora com pH 7,2 (1ml de glutaraldeído 2,5%, 5ml tampão cacodilato 0,2M e 4ml de água destilada) durante 16 horas;
2. Lavagem: foram feitas duas lavagens de 30min de duração com tampão cacodilato 0,1M;
3. Pós-fixação: após a última lavagem a amostra foi colocada em 4ml de solução (2ml de OsO₄ 1% e 2ml tampão cacodilato 0,1M);
4. Lavagem: foram feitas duas lavagens de 30min de duração com água destilada;
5. Desidratação: a desidratação da amostra foi feita em solução de etanol a 30, 50, 70 e 100% por 20min em cada solução.
6. Ponto crítico: aparelho de secagem ao ponto crítico - "Balzers CPD 030". Equipado com CO₂, permite desidratações completas de amostras biológicas sem perda da morfologia para observação ao MEV. O equipamento opera com T=±37° C e P=±70bar;
7. Montagem: as amostras foram montadas em “stubs”, pequenas peças cilíndricas de aço inoxidável que são colocadas no suporte do MEV;
8. Evaporador de metais nobres - "Sputer Coater Balzers SCD 050". Equipado com eluição de argônio 99.9%, opera com fios de carbono e de metais nobres (Au; Au/Pd) e é capaz de depositar películas de carbono e/ou metais nobres com cerca de 100 nm de espessura sobre amostras de materiais biológicos, orgânicos e minerais.
9. MEV: Microscópio Eletrônico de Varredura – MET – JEOL 5800LV [Pressão Variável (0,3-30 KV)] equipado com os seguintes acessórios instalados:
 - Detetor de elétrons BSE para operação em condição de pressão variável.
 - Câmara de raios infra-vermelho para observação de movimentos dos porta-amostras.
 - Suporte para aquisição de imagens digitalizadas (TIF; BMP).
 - Câmara fotográfica convencional de 120 mm - Video printer Sony.

Amostras da alga secas, nas condições operacionais do secador de bandejas deste trabalho, com temperaturas variando de 40 a 110⁰ C, foram acondicionadas em dessecadores após os experimentos para posterior análise no microscópio eletrônico de varredura. A metodologia empregada para estas amostras inicia-se no item 7, montagem das mesmas seguida do uso do evaporador de metais para a metalização e posterior análise no MEV.

3.3 Isotermas de dessorção de umidade do material

As isotermas de dessorção de umidade da alga marinha *Sargassum* sp foram construídas às temperaturas de 25, 40, 60 e 80⁰ C, pelo método estático, utilizando soluções salinas para controlar a umidade relativa do ambiente. A importância das isotermas de dessorção no processo de secagem está no fato de se conhecer os teores mínimos de umidade para uma dada condição a qual o material será submetido.

Fez-se uso das soluções salinas pela facilidade de manutenção da umidade relativa ambiente constante. Preparou-se estas soluções na temperatura de 100⁰ C para garantir a saturação na temperatura em que os experimentos de dessorção foram realizados.

Os sais utilizados nos experimentos de dessorção e suas respectivas umidades relativas (UR), em função da temperatura, obtidos por GREENSPAN (1977) são mostrados na Tabela 3.3-1. Em alguns casos foi necessário fazer a extrapolação dos dados de umidade relativa, pois para determinadas temperaturas os mesmos não estavam disponíveis na literatura.

Para obtenção das isotermas de dessorção pelo método estático foi utilizada a seguinte metodologia:

1. as amostras foram lavadas em água destilada e colocadas sobre papel absorvente para retirar o excesso de água; para garantir a reprodutibilidade dos dados, escolheu-se as amostras de maneira mais semelhante possível entre si, por comparação visual;
2. as amostras foram colocadas em placas de petri, previamente pesadas, sendo as pesagens realizadas em balança analítica (marca Ada, precisão 0,0001g).

As amostras tinham massa de 0,5g, aproximadamente. Os conjuntos (placas de petri e amostras) foram colocados sobre suportes de PVC dentro de frascos herméticos de vidro de 750 ml, contendo diferentes soluções salinas e estes frascos colocados na estufa com temperatura pré-estabelecida. Todos os experimentos foram realizados em duplicatas;

3. realizou-se determinações sucessivas de massa das amostras em intervalos de 48 horas até o equilíbrio, alcançado quando a massa da amostra ficou constante. Depois de alcançado o equilíbrio, o teor de umidade de equilíbrio foi determinado na estufa a vácuo por 24 horas à temperatura de 70^o C e pressão de 25,6 inHg .

Tabela 3.3-1 - Sais utilizados e as respectivas umidades relativas do ambiente GREENSPAN (1977)

Sais utilizados	UR (%) (25 ^o C)	UR (%) (40 ^o C)	UR (%) (60 ^o C)	UR (%) (80 ^o C)
Cloreto de Lítio (LiCl)	11,30	11,21	10,95	10,51
Cloreto de Magnésio (MgCl ₂)	32,78	31,60	29,26	26,05
Carbonato de Potássio (K ₂ CO ₃)	43,16	43,20 ^(*)	43,30 ^(*)	43,49 ^(*)
Nitrato de Magnésio [Mg(NO ₃) ₂]	52,89	48,42	42,40 ^(*)	36,75 ^(*)
Brometo de Sódio (NaBr)	57,57	53,17	49,66	51,43
Cloreto de Sódio (NaCl)	75,29	74,68	74,50	76,29
Sulfato de Amônio [(NH ₄) ₂ SO ₄]	80,99	79,91	78,50 ^(*)	77,10 ^(*)
Cloreto de Potássio (KCl)	84,34	82,32	80,25	78,90

^(*) dados obtidos pela extrapolação das curvas

Para efeito de comparações foram construídas as isotermas de dessorção da alga marinha *Sargassum* sp pelo método dinâmico, utilizando o equipamento DVS_Dynamic Vapour Sorption 2. Um diagrama esquemático do equipamento utilizado é apresentado na Figura 3.3-1:

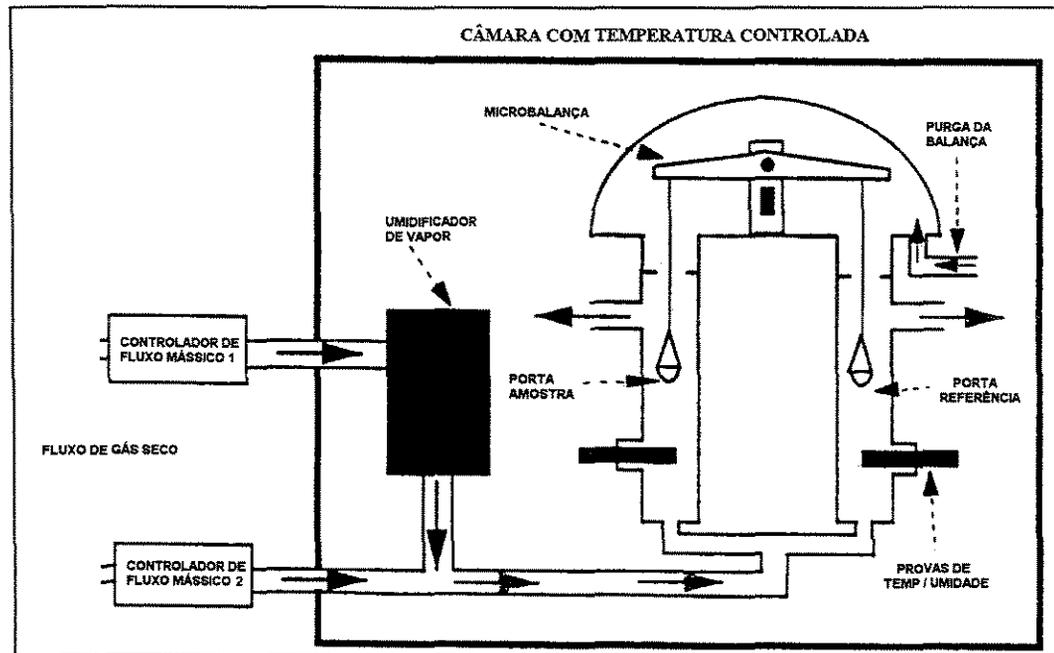


Figura 3.3-1 – Esquema do equipamento DVS (DVS user guide, [2000])

3.4 Equipamento de secagem e procedimento experimental

Para este trabalho foi projetado um secador de leito fixo com três bandejas em virtude da simplicidade do projeto.

A câmara de secagem consiste em uma seção cilíndrica construída de chapa de ferro com as características especificadas na Tabela 3.4-1. A câmara é dotada de aberturas com portas, por onde se colocam as bandejas, que permanecem sobre segmentos tronco-cônicos, soldados horizontalmente, abaixo das aberturas. Esses anéis tronco-cônicos dirigem o fluxo de ar para o fundo das bandejas e têm a finalidade de impedir a saída do mesmo quando as portas são abertas durante as pesagens. Este secador de bandejas é similar ao desenvolvido por ROMERO-PEÑA (1999). O esquema geral da montagem experimental é mostrado na Figura 3.4-1.

Tabela 3.4-1 – Componentes da câmara de secagem

Componentes	dimensões
Câmara:	
Diâmetro interno	16cm
Altura	70 cm (a câmara tem 50cm e cada cone 10cm)
Aberturas laterais	
Número	03
Distância da base	6,5 cm, 20,5 cm
Dimensões	34,5 x 6 x 20 cm
Cones internos:	
número	03
Diâmetro interno	14 cm

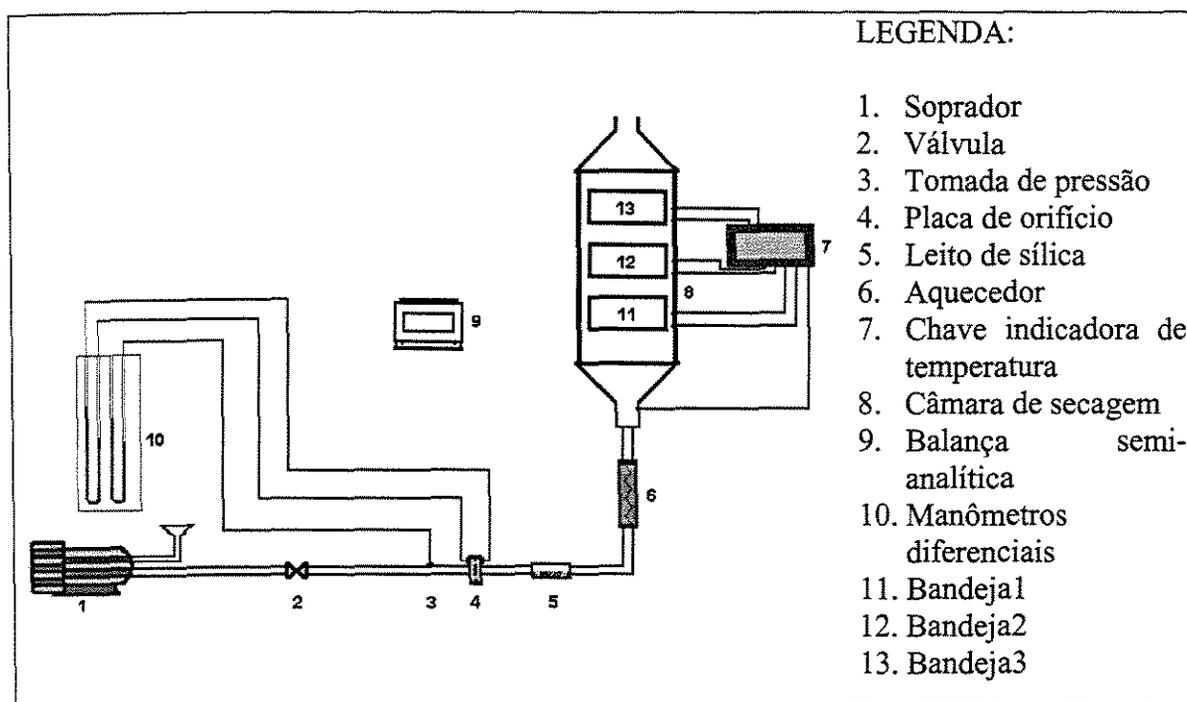


Figura 3.4-1 – Esquema do sistema de secagem

O dispositivo utilizado para a movimentação do ar foi um compressor radial CRE02-0,75cv com filtro e atenuador (1). A tubulação é de aço galvanizado de 3,175 cm; a vazão do ar foi controlada por uma válvula (2). Em (3) e (4) tinha-se pontos de tomada de pressão na linha e na placa de orifício; os valores de pressão nestes pontos foram acompanhados através dos manômetros diferenciais em forma de U (10). A vazão de ar foi obtida utilizando-se as medidas da temperatura do gás na entrada do leito, da perda de carga na placa de orifício e da pressão estática na linha de gás, através da equação de aferição de acordo com OWER e PANKHURST (1977). O ar passa por uma coluna cilíndrica de 60mm de diâmetro externo e 5mm de espessura (5), em cujas extremidades foram colocadas telas. Este leito é acoplado à linha por uniões de PVC e foi construído em acrílico para facilitar a visualização. Neste trabalho não foi utilizado este leito preenchido com gel sílica em virtude da grande perda de carga observada nos testes preliminares. Um aquecedor elétrico (6) composto por quatro resistências foi instalado logo após o leito de sílica. Em (7) e (9) tinha-se, respectivamente, um indicador digital de temperatura para termopares tipo T e uma balança semi-analítica. A câmara de secagem (8), com abertura na extremidade superior é composta por três bandejas (11), (12) e (13).

As Figuras 3.4-2 e 3.4-3 mostram as fotos da câmara de secagem e do sistema experimental de secagem, respectivamente.

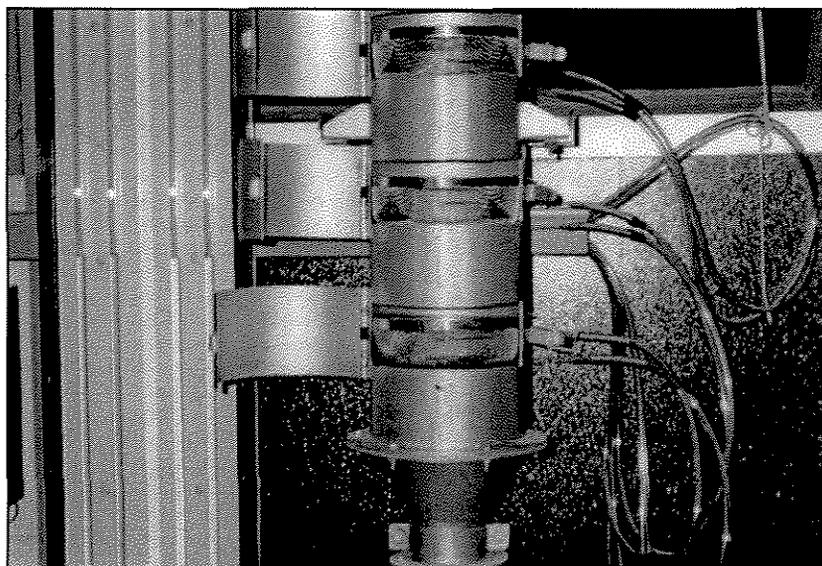


Figura 3.4-2 – Foto da câmara de secagem

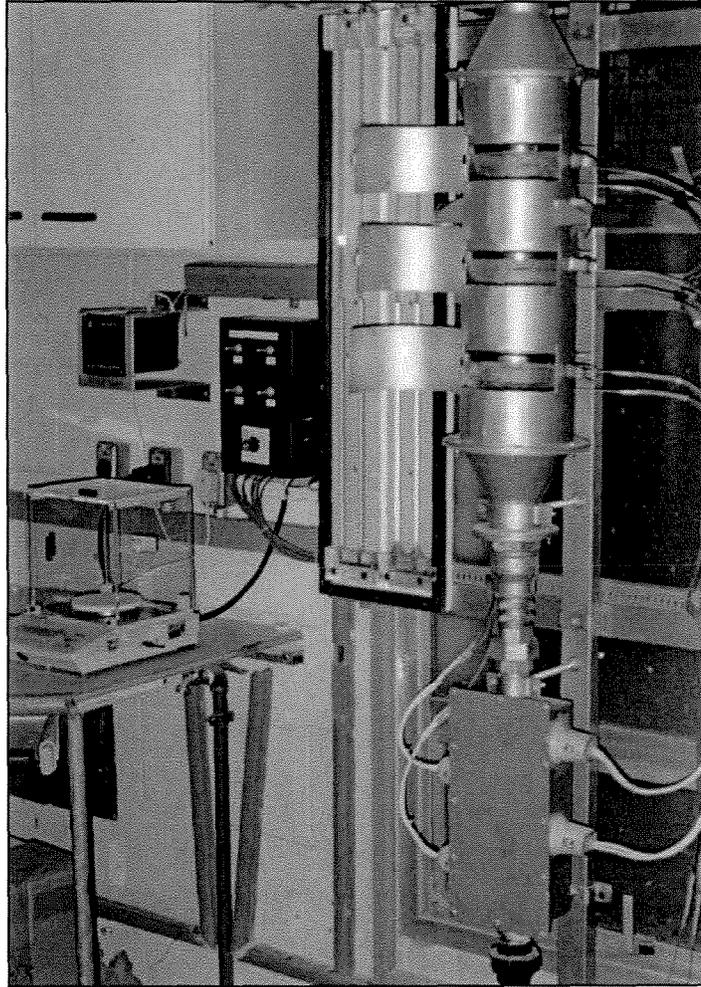


Figura 3.4-3 – Foto do secador e do sistema experimental de secagem

A vazão do ar de entrada era medida através de uma placa de orifício de 20mm de diâmetro. De acordo com OWER e PANKHURST (1977), a calibração da placa de orifício permite a obtenção da vazão do ar pela seguinte equação:

$$Q = k \varepsilon \alpha a_2 \sqrt{\frac{1}{1-m^2} (\Delta h) \frac{b}{k_1 + T}} \quad (3.2)$$

onde:

Q - vazão mássica (kg/min)

$\varepsilon = 1 - \frac{\beta \Delta h}{P_1 + b}$ (fator de compressibilidade para a placa de orifício)

P_1 - pressão estática na linha de ar (cmH₂O)

b - pressão barométrica local (mmHg)

$$\beta = 0,3041 + 0,0876m - 0,1166m^2 + 0,4089m^3$$

$$\alpha = 0,5959 + 0,0312m^{1,05} - 0,184m^4 \text{ (coeficiente de descarga)}$$

$$m = \frac{a_2}{a_1}$$

$$a_1 = \frac{\pi D^2}{4} \text{ (área do tubo, em cm}^2\text{)}$$

$$a_2 = \frac{\pi d^2}{4} \text{ (área do orifício, em cm}^2\text{)}$$

Δh - queda de pressão na placa de orifício (cmH₂O)

T - temperatura do ar na entrada do leito (°C)

Quando a temperatura e a pressão barométrica são dados em °C e mmHg, os valores de k e k_1 são 0,0573 e 273, respectivamente.

3.4.1 Experimentos de secagem

Para os experimentos de secagem fez-se uso da seguinte metodologia:

1. as algas eram lavadas com água destilada e colocadas sobre papel absorvente para retirar o excesso de água; em seguida eram pesadas e colocadas nas bandejas. Para os ensaios foram utilizadas aproximadamente 30 gramas de alga marinha em cada bandeja e um tempo de secagem variando de 40 a 120 minutos;
2. após o acionamento do compressor, regulava-se a velocidade do gás através da válvula, em seguida o aquecedor elétrico era ligado e a temperatura do ar desejada para o experimento era fixada. Esperava-se que o equilíbrio térmico fosse atingido, ou seja, que a temperatura fosse a mesma ao longo das três bandejas; a temperatura no secador era medida por 6 termopares dispostos antes e depois de cada bandeja. A potência e o número de resistências necessárias para atingir as temperaturas de trabalho desejadas foram definidas em ensaios preliminares, bem como a velocidade do ar de secagem e o tempo de secagem.

3. para o levantamento das curvas de secagem, as algas eram pesadas de 5 em 5 minutos, utilizando-se um cronômetro para medida de tempo, da seguinte maneira: no tempo zero, a primeira bandeja era colocada no secador, seguida da segunda e terceira, respectivamente; passados 5 minutos, a bandeja 1 era rapidamente retirada, pesada e recolocada no secador, de forma a promover a menor perda de temperatura e ganho de umidade possíveis pelo contato com o ar exterior, o que se repetia com as bandejas 2 e 3, sendo que o tempo do cronômetro era sempre anotado no momento de cada pesagem. A massa de sólido seco foi obtida pelo método da estufa até peso constante.

4. de posse dos dados de massa, calculava-se a umidade do material (X), incluindo a umidade inicial (X_0) e a razão X/X_0 . As curvas de secagem eram plotadas com os dados da razão X/X_0 em função do tempo, para cada temperatura e velocidade do gás. Para determinação da taxa de secagem em função do tempo, a quantificação da

derivada $\frac{d\left(\frac{X}{X_0}\right)}{dt}$ foi obtida a partir dos ajustes dos dados experimentais da curva

de secagem (X/X_0 versus t) às equações da reta, do modelo simplificado da difusão (SHERWOOD, 1929a, b) e de Page (PAGE, 1949), mostradas nas Equações (3.3), (3.4) e (3.5), respectivamente, de acordo com o comportamento linear ou não da relação entre a razão X/X_0 e o tempo de secagem. Nestas equações, a, b, K, n e d são constantes obtidas nos ajustes dos modelos.

$$\frac{X}{X_0} = a + bt \quad (3.3)$$

$$\frac{X}{X_0} = \frac{8}{\pi^2} \exp(-Kt) \quad (3.4)$$

$$\frac{X}{X_0} = K \exp(-nt^d) \quad (3.5)$$

A umidade relativa do gás e a temperatura na entrada do leito também foram acompanhadas nos experimentos por um higrômetro e termômetro, respectivamente.

3.5 Planejamento experimental

A umidade relativa do ar foi um parâmetro não controlado, sendo somente medido através de um termohigrômetro.

As variáveis operacionais controladas e analisadas na secagem do material foram temperatura e vazão mássica do ar e tempo de secagem.

A técnica de planejamento experimental fatorial e a metodologia de superfícies de resposta foram utilizadas visando a proposição de modelos estatísticos capazes de prever adequadamente os teores de umidade finais da alga *Sargassum sp* em cada bandeja do secador, em função das condições operacionais do processo de secagem em leito fixo: temperatura e velocidade do ar e o tempo de secagem.

A massa da alga analisada foi mantida constante, em 30g, em todos os experimentos e o teor de umidade inicial foi determinado após a obtenção da massa de sólido seco pelo método da estufa até peso constante.

Na Tabela 3.5-1 estão listadas as variáveis de entrada e seus respectivos níveis, utilizados na otimização do processo de secagem da alga marinha *Sargassum sp*, utilizando secador de leito fixo, com base na metodologia de superfícies de resposta.

A faixa de temperatura do ar foi determinada com base nos dados da literatura de bioadsorção. As faixas de velocidade do ar e de tempo de secagem foram definidos em ensaios preliminares.

Tabela 3.5-1 – Variáveis de entrada e seus respectivos níveis para o planejamento experimental do processo de secagem

Variáveis originais (notação)	Variáveis Codificadas	Unidades	Níveis		
			-1	0	+1
Temperatura do ar	T	^o C	40	75	110
Velocidade	v	m/s	0,3	0,6	0,9
Tempo de secagem	t	min	40	80	120

A análise fatorial completa com as três variáveis de entrada consideradas gerou $2^3 = 8$ experimentos. Uma boa estimativa dos erros experimentais e das curvaturas das superfícies é obtida com a realização de ensaios com replicatas no ponto central, que corresponde a valores médios entre os níveis inferiores e superiores das variáveis de entrada consideradas. Neste estudo foram realizados quatro experimentos nos pontos centrais, tendo um total de 12 experimentos.

Os experimentos foram realizados de forma aleatória. A matriz de experimentos está mostrada na Tabela 3.5-2.

Tabela 3.5-2 – Matriz de experimentos para o planejamento experimental completo

Experimentos	T (°C)	v (m/s)	t (min)	X _f (B1) (kg/kg)	X _f (B2) (kg/kg)	X _f (B3) (kg/kg)	Ordem randômica
1	-1	-1	-1	X _f 11	X _f 12	X _f 13	5
2	+1	-1	-1	X _f 21	X _f 22	X _f 23	2
3	-1	+1	-1	X _f 31	X _f 32	X _f 33	10
4	+1	+1	-1	X _f 41	X _f 42	X _f 43	9
5	-1	-1	+1	X _f 51	X _f 52	X _f 53	4
6	+1	-1	+1	X _f 61	X _f 62	X _f 63	6
7	-1	+1	+1	X _f 71	X _f 72	X _f 73	3
8	+1	+1	+1	X _f 81	X _f 82	X _f 83	1
9(C)	0	0	0	X _f 91	X _f 92	X _f 93	11
10(C)	0	0	0	X _f 101	X _f 102	X _f 103	7
11(C)	0	0	0	X _f 111	X _f 112	X _f 113	12
12(C)	0	0	0	X _f 121	X _f 122	X _f 123	8

A análise de variância e o gráfico de probabilidade normal são a base para a interpretação dos resultados e são gerados pelo programa STATISTICA[®], versão 5.5, após o conhecimento das variáveis de resposta, obtidas experimentalmente.

3.6 Análise do encolhimento do material

Para a análise do encolhimento da alga marinha *Sargassum* sp durante o processo de secagem fez-se uso da metodologia descrita no item 3.4.1. Após cada pesagem, as

dimensões altura e diâmetro do leito de alga eram medidas para avaliação da variação do volume do material.

3.7 Processo de Bioadsorção

3.7.1 Preparação da solução de cromo

A solução de cromo hexavalente usada nos experimentos de bioadsorção foi preparada pela dissolução do sal dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) em água destilada. De acordo com o procedimento proposto por HAYASHI (2001), 2,8291g de ($K_2Cr_2O_7$) foi transferido para um balão volumétrico de 1000ml e este preenchido com água destilada. O balão foi recoberto com papel alumínio para proteger a solução dos efeitos da luz. A partir desta solução padrão foram obtidas as soluções com as concentrações iniciais conhecidas a serem utilizadas nos ensaios de bioadsorção

3.7.2 Procedimento experimental do processo de bioadsorção

Os ensaios de bioadsorção foram realizados em coluna extratora de leito fixo, utilizando a alga seca, de acordo com a seguinte metodologia:

1. Inicialmente uma determinada quantidade de massa de alga seca foi pesada e colocada em um béquer com água destilada para promover a hidratação da mesma. Uma vez que a alga é altamente higroscópica, deve-se ter o cuidado de encharcá-la, embebendo-a em água destilada, por um período de aproximadamente 60 minutos, tempo este considerado suficiente para que toda a alga marinha tenha adsorvido a água. Este procedimento impede que durante o contato inicial da solução de cromo com a biomassa, esta adsorva a água da solução, alterando a concentração inicial do cromo;
2. após o tempo de encharcamento, escoou-se a água completamente e foi realizado o empacotamento do leito de alga na coluna extratora;
3. a solução de cromo de concentração pré-estabelecida foi injetada no leito de alga da coluna extratora, através de uma mangueira de silicone, a uma determinada vazão no sentido ascendente por uma bomba peristáltica. A solução utilizada foi preparada a partir da solução padrão, sendo o pH da mesma ajustado para 2, usando ácido

sulfúrico (H₂SO₄); este valor foi fixado a partir dos resultados obtidos por HAYASHI (2001);

4. após percorrer todo o leito de alga na coluna, na outra extremidade da mangueira de silicone, foram retiradas alíquotas de 3 ml da solução em tempos pré-determinados de 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 150 e 180 min para análise do teor de cromo total na solução. Para esta análise, fez-se uso do espectrofotômetro de absorção atômica, equipamento do Laboratório de Engenharia Ambiental do Departamento de Termofluidodinâmica da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp;
5. de posse destes resultados foram realizados os cálculos visando a determinação da quantidade removida de metal em função do tempo, através da Equação (3.6) de acordo com GASPAR (2002)

$$Q = \frac{C_0 V}{m} \int_0^t \left(\frac{1-C}{C_0} \right) dt \quad (3.6)$$

onde,

Q = quantidade de metal removido (mg metal/g de bioadsorvente)

V = vazão volumétrica (l/min)

C₀ = concentração inicial de metal na solução (mg/l)

C = concentração de metal na saída da coluna extratora (mg/l)

m = massa de bioadsorvente (g)

t = tempo (min)

Nas Figuras 3.7.2-1 e 3.7.2-2 são apresentados o esquema e a foto da coluna extratora de leito fixo e do sistema experimental, respectivamente, instalado no Laboratório de Engenharia Ambiental.

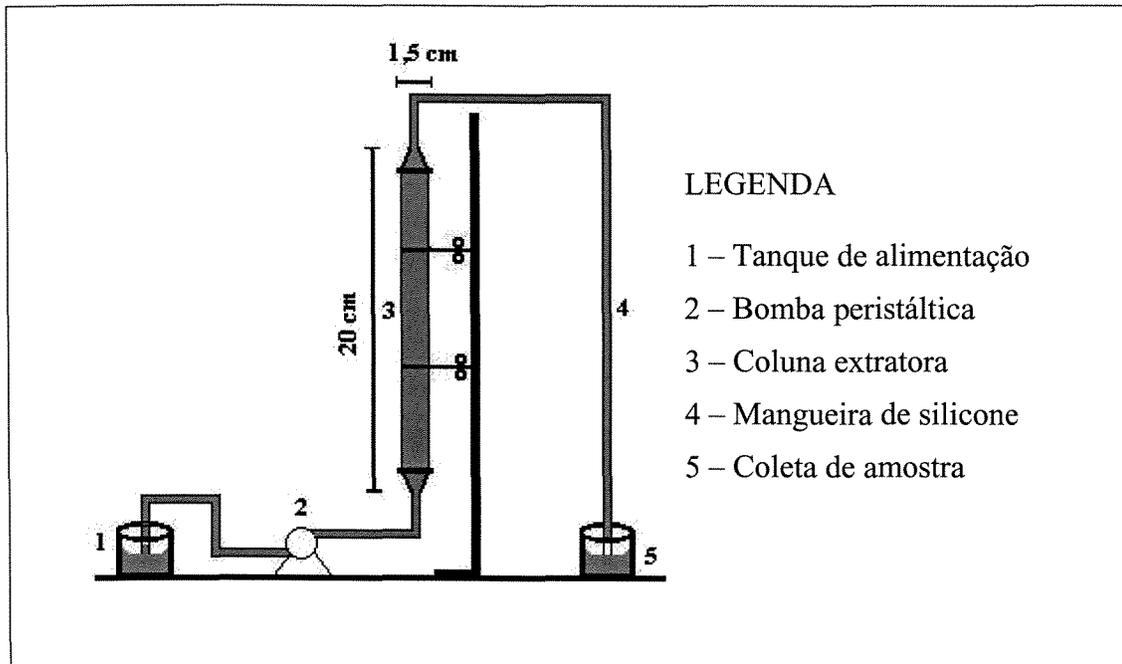


Figura 3.7.2-1 – Esquema do sistema experimental usado no processo de bioadsorção da alga marinha *Sargassum* sp

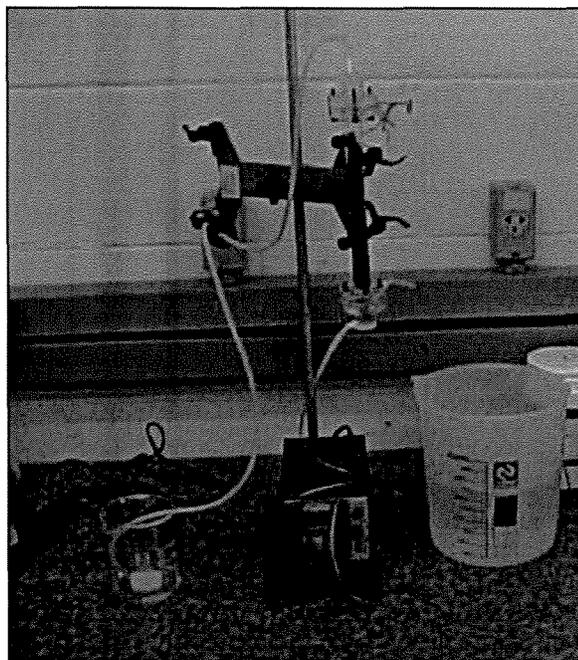


Figura 3.7.2-2 - Foto do sistema experimental do processo de bioadsorção da alga marinha *Sargassum* sp

3.7.3 Análise da concentração do cromo por absorção atômica

Para esta análise foram preparadas soluções padrão de 1, 3 e 5 mg/l para a confecção da curva de calibração. Como a leitura das concentrações das soluções deve ser na faixa correspondente à curva de calibração, foram feitas diluições para cada alíquota de acordo com a Tabela 3.7.3-1.

Tabela 3.7.3-1 – Diluição das amostras de solução de cromo para análise em absorção atômica

Concentração de cromo na amostra em ml/l		Diluição		Fator de diluição
		µl de solução	Balão (ml)	
0	5	1000	10	10
5	120	200	10	50
120	500	200	50	250
500	1000	250	100	400

Após cada ensaio, uma quantidade considerável de solução de cromo é descartada sendo estes descartes tratados de acordo com metodologia estabelecida no LEA/DTF/FEQ. A alga utilizada em cada ensaio pode ser reutilizada, após ensaios de biodessorção

3.7.4 Análise da concentração do cromo no equipamento EDX

Esta análise foi realizada no equipamento EDX acoplado ao microscópio Leica, modelo: LEO 440i, disponível no Laboratório de Uso Comum da Faculdade de Engenharia Química/UNICAMP. Um esquema do equipamento utilizado é mostrado na Figura 3.7.4-1. Após o processo de bioadsorção, as amostras foram colocadas na estufa a vácuo durante 24 horas e depois foram metalizadas de acordo com a etapa 8 do item 3.2.5. Em seguida, as amostras foram colocadas no porta-amostra do equipamento EDX para a análise, que consiste da emissão de um feixe de elétrons sobre a amostra. Os elementos que constituem a amostra são excitados pela absorção desse feixe e emitem a fluorescência característica de cada um, sendo parte dessa emissão captada no detector de raios-X e comparada com a fluorescência padrão do equipamento.

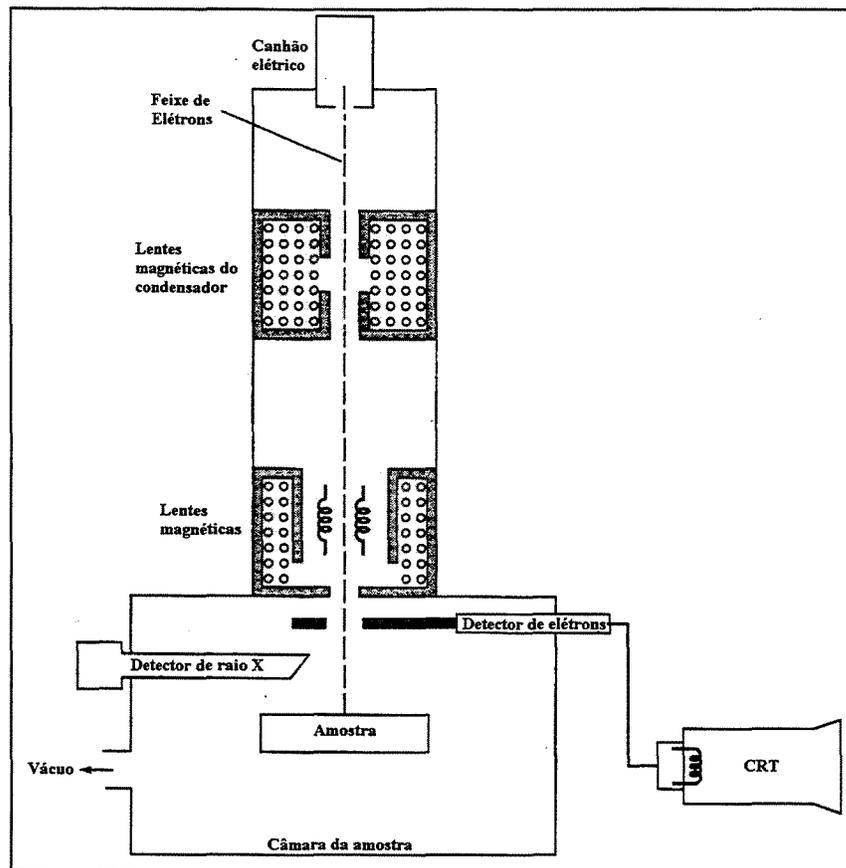


Figura 3.7.4-1 – Esquema do equipamento EDX

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos para o estudo da secagem da alga marinha *Sargassum* sp que incluem a sua caracterização física, antes e após a secagem, realizada através de diversos métodos, a análise do comportamento higroscópico, análise das curvas de secagem, análise de encolhimento, além da análise do processo de bioadsorção.

4.1 Caracterização física da alga marinha *Sargassum* sp

A alga *Sargassum* sp apresenta grande heterogeneidade na sua constituição: folhas, ramos cilíndricos e receptáculos.

Foram realizadas, inicialmente, algumas análises para a caracterização da alga “in natura”, como tamanho de poro, densidade e área superficial, porém, os valores fornecidos pelos equipamentos não foram fisicamente aceitáveis. Para análise nos equipamentos descritos no capítulo 3, a amostra deve estar isenta de água. Entretanto, era necessário fazer a caracterização da amostra preservando ao máximo suas condições naturais. Para atender essa condição, uma das alternativas propostas foi a utilização da alga após um processo de liofilização, pois este preserva a estrutura do material. A liofilização da alga foi realizada no Laboratório de Ciência de Alimentos da FEA/UNICAMP na fase inicial do projeto e posteriormente, na Planta Piloto do Departamento de Tecnologia de Alimentos na FEA/UNICAMP, de acordo com metodologia descrita no capítulo 3.

Foram analisados dois lotes diferentes da alga marinha *Sargassum* sp, coletados em diferentes estações do ano: o lote I coletado na estação verão e o lote II coletado na estação

primavera. O lote I foi utilizado nos testes preliminares e o lote II em todas as análises do trabalho desenvolvido, inclusive nos experimentos de secagem e de bioadsorção. A Figura 4.1-1 ilustra fotos da alga *Sargassum* sp da estação: (a) verão e (b) primavera.

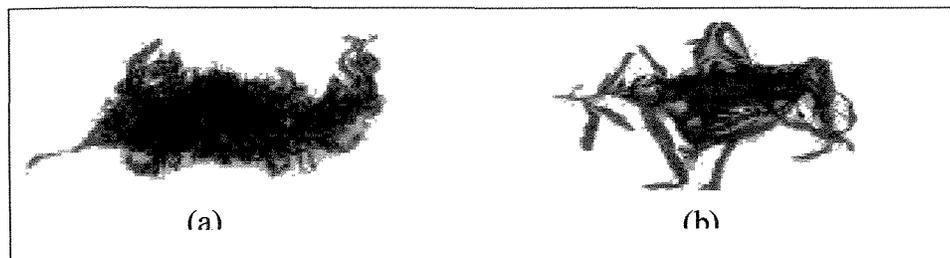


Figura 4.1-1 – Alga *Sargassum* sp da estação: (a) verão e (b) primavera.

Para a caracterização física da alga após os experimentos de secagem, os quais serão discutidos no item 4.5, foram escolhidos alguns ensaios em função das condições operacionais amenas e extremas do processo de secagem, além de uma condição central. Estes ensaios e suas respectivas condições operacionais, estão representados na Tabela 4.1-1.

Tabela 4.1-1 - Ensaios de secagem usados para caracterização física da alga marinha *Sargassum* sp e suas respectivas condições operacionais

Ensaios	Temperatura (°C)	Velocidade (m/s)	Tempo (min)
1	40	0,3	40
3	40	0,9	40
7	40	0,9	120
8	110	0,9	120
9	75	0,6	80

4.1.1 Porosimetria de mercúrio

O resumo dos resultados fornecidos pelo porosímetro de mercúrio para a alga *Sargassum* sp “in natura” e liofilizada para os dois lotes obtidos junto ao CEBIMAR são apresentados na Tabela 4.1.1-1.

Foi observado que os dados obtidos para a alga “in natura” e liofilizada do lote I são diferentes entre si, o que pode ser explicado pela presença de água nos poros da amostra “in natura” e pelo fato da limitação do equipamento de operar somente com amostras desumidificadas. Portanto, devido à não reprodutibilidade das medidas, para o lote II a análise foi realizada apenas com as amostras liofilizadas.

Tabela 4.1.1-1 - Resultados da porosimetria de mercúrio da alga *Sargassum* “in natura” e liofilizada para os dois lotes, I e II

Lotes	I		II		
	“in natura”	liofilizada	lio filizada (amostra1)	lio filizada (amostra2)	lio filizada (valor médio)
volume total de intrusão (V) (ml/g)	0,0661	0,2511	1,0608	1,1138	1,0873
área total de poros (A) (m ² /g)	14,459	33,090	100,428	93,560	96,994
diâmetro médio de poros (V) (µm)	0,0240	0,3301	0,4335	0,7177	0,5756
diâmetro médio de poros (A) (µm)	0,0092	0,0094	0,0101	0,0104	0,0103
diâmetro médio de poros (4V/A) (µm)	0,0183	0,0304	0,0423	0,0476	0,0450
densidade aparente (efetiva) (g/ml)	1,9500	1,2764	0,6606	0,6286	0,6446
densidade real (g/ml)	2,2383	1,8787	2,2081	2,0969	2,1525
porosidade (%)	12,8824	32,0561	70,0815	70,0204	70,051

Para as amostras do lote II observou-se uma boa reprodutibilidade para os resultados das duas análises em todos os itens, exceto para o diâmetro médio de poros calculado com base no volume. Entretanto, essa não é a medida de maior confiabilidade no equipamento utilizado, uma vez que qualquer fenda no material pode ser confundida com poro, ocasionando aumento no volume de intrusão, sem que esse valor indique a presença de um maior volume real de poros. Além disso, a medida mais utilizada no caso do estudo

da adsorção é o diâmetro médio de poros calculado com base na área, que é o fator que interfere diretamente no processo em questão.

Os resultados de porosidade obtidos foram elevados, entretanto, podem não refletir a realidade, devido ao fato de o porosímetro utilizado fornecer a porosidade do leito de material, sem que esse leito pudesse ser compactado, devido às limitações do equipamento.

A densidade aparente fornecida é consistente, pois sua medida é realizada à baixa pressão, não havendo risco de rompimento dos poros da partícula, portanto, o volume aparente medido apresenta confiabilidade.

A Tabela 4.1.1-2 apresenta o resumo dos resultados fornecidos pelo porosímetro de mercúrio para a alga *Sargassum* sp após os experimentos de secagem listados na Tabela 4.1-1.

Tabela 4.1.1-2 - Resultados da porosimetria de mercúrio da alga *Sargassum* sp do lote II, seca em diferentes condições operacionais

Lote	II				
	1	3	7	8	9
Ensaio Xf (bs)	0,603	0,223	0,104	0,003	0,062
volume total de intrusão (V) (ml/g)	0,0621	0,1754	0,1682	0,1826	0,1469
área total de poros (A) (m ² /g)	0,059	46,340	29,278	34,606	34,095
diâmetro médio de poros (V) (µm)	8,1165	0,0163	0,0612	0,0330	0,0198
diâmetro médio de poros (A) (µm)	2,3963	0,0088	0,0088	0,0091	0,0090
diâmetro médio de poros (4V/A) (µm)	4,2310	0,0151	0,0230	0,0211	0,0172
densidade aparente (efetiva) (g/ml)	1,3488	1,3458	1,3710	1,3430	1,4256
densidade real (g/ml)	1,4722	1,7616	1,7819	1,7794	1,8032
porosidade (%)	8,3797	23,6024	23,0602	24,5239	20,9407

A densidade aparente obtida tem a mesma ordem de grandeza em todos os ensaios, inclusive no ensaio 1, que apresentou valores diferentes nas demais propriedades. Essa diferença de resultados do ensaio 1 pode estar relacionada às condições operacionais de secagem, que são as condições amenas do processo: $T=40^{\circ}\text{C}$, $v=0,3\text{m/s}$ e $t=40\text{min}$; ou seja, a alga ainda contém muita umidade.

Os dados mostrados na Tabela 4.1.1-2, obtidos após o processo de secagem, foram menores que os dados da Tabela 4.1.1-1 para o lote II em todas as propriedades medidas, exceto para a densidade aparente que apresentou um valor duas vezes maior que o obtido para a alga liofilizada. Esses dados demonstram que houve uma modificação na estrutura do material, que após a secagem apresenta uma menor porosidade média e conseqüentemente maior densidade aparente. Verificou-se também uma modificação no valor da densidade real do material após a secagem.

Foi possível observar através dos dados fornecidos pela porosimetria de mercúrio que as diferentes condições operacionais de secagem não influenciaram na caracterização física da alga *Sargassum* sp, visto que os dados apresentaram a mesma ordem de grandeza em todas as propriedades medidas pelo equipamento, com exceção dos dados do ensaio 1, os quais foram descartados devido à condição de umidade inadequada da amostra.

4.1.2 Picnometria de comparação a gás hélio

Os dados de densidade real fornecidos pela picnometria de comparação a gás hélio apresentam boa confiabilidade, devido ao método de medida e à precisão do equipamento.

A Tabela 4.1.2-1 apresenta os resultados fornecidos pelo picnômetro de comparação a gás hélio para a alga *Sargassum*, “in natura” e liofilizada para os dois lotes analisados:

Tabela 4.1.2-1 - Resultados da densidade real da *Sargassum* sp fornecidos pela picnometria de comparação a gás hélio

Lotes	I		II		
	“in natura”	liofilizada	liofilizada (amostra1)	liofilizada (amostra2)	liofilizada (valor médio)
Densidade real (ρs) (g/ml)	1,1527	1,6667	1,1255	1,1819	1,1537
Desvio padrão (g/ml)	0,0016	0,0105	0,0056	0,0061	0,0058

Nesta análise foi possível observar que os valores da densidade real para o lote I foram diferentes, os desvios-padrão observados apresentaram-se ora baixo ora alto, fornecendo incertezas em suas determinações. No caso da alga “in natura”, essa incerteza pode estar relacionada ao elevado teor de umidade do material utilizado, que dificulta o equilíbrio na obtenção de dados, em cada corrida. Para o lote II observou-se uma boa reprodutibilidade dos dados, com baixos desvios padrão.

Comparando os resultados de densidade real para o lote II pelos dois métodos verificou-se que a densidade real média obtida pelo picnômetro de comparação a gás hélio, 1,1537g/ml, é menor que a obtida pelo porosímetro de mercúrio, 2,1525g/ml, uma vez que o volume preenchido pelo gás hélio é maior que o preenchido pelo mercúrio, devido ao tamanho de suas respectivas moléculas.

A Tabela 4.1.2-2 apresenta os resultados fornecidos pelo picnômetro de comparação a gás hélio para a alga *Sargassum* sp após os experimentos de secagem listados na Tabela 4.1-1.

Tabela 4.1.2-2 - Resultados da densidade real da alga *Sargassum* sp fornecidos pela picnometria de comparação a gás hélio após os experimentos de secagem

Lote	II				
Ensaio	1	3	7	8	9
Xf (bs)	0,603	0,223	0,104	0,003	0,062
Densidade real (ρ_s) (g/ml)	1,8152	1,7742	1,8362	1,7389	1,7034
Desvio padrão (g/ml)	0,0068	0,0094	0,0084	0,0074	0,0067

Observou-se um aumento nos valores da densidade real da alga *Sargassum* sp mostrados na Tabela 4.1.2-2 quando comparados com os valores da densidade real mostrados na Tabela 4.1.2-1 para o lote II. Entretanto, as diferentes condições operacionais do processo de secagem não tiveram influência na densidade real fornecida pela picnometria de comparação a gás hélio. Este resultado pode ser observado através dos dados mostrados na Tabela 4.1.2-2, que apresentam a mesma ordem de grandeza em todos os ensaios, inclusive no ensaio 1.

4.1.3 Porosidade pelo Método das densidades

A porosidade da alga foi calculada pelo método das densidades através da Equação (2.5), sendo as densidades efetiva e real utilizadas no cálculo obtidas pelo porosímetro de mercúrio e pelo picnômetro de comparação a gás hélio, respectivamente. Essa metodologia foi utilizada, pois os valores obtidos pelos equipamentos que fornecem as medidas mais precisas são: densidade aparente obtida pela porosimetria de mercúrio e a densidade real obtida pela picnometria de comparação a gás hélio.

A Tabela 4.1.3-1 apresenta a porosidade da alga *Sargassum* sp calculada pelo método das densidades (Equação 2.4) para os dois lotes

Tabela 4.1.3-1 – Porosidade da alga *Sargassum* sp para os lotes I e II

Lotes	I		II		
	“in natura”	liofilizada	liofilizada (amostra1)	liofilizada (amostra2)	liofilizada (valor médio)
Porosidade (%)	-69,17	23,42	41,31	46,81	44,13

No lote I, a porosidade obtida pelo método das densidades para a alga “in natura” não é fisicamente aceitável, pois a porosidade não pode ser negativa; este valor calculado confirma a inadequação da amostra “in natura” à metodologia empregada devido ao seu alto teor de umidade. Para a alga liofilizada, o valor de porosidade encontrado foi de 23,42%. Para o lote II foi obtida uma porosidade de 44,13% para o material.

A porosidade da alga *Sargassum* sp calculada pelo método das densidades, após os experimentos de secagem listados na Tabela 4.1-1, são apresentados na Tabela 4.1.3-2:

Tabela 4.1.3-2 – Porosidade da alga *Sargassum* sp após os experimentos de secagem

Lote	II				
	1	3	7	8	9
Ensaio					
Xf (bs)	0,603	0,223	0,104	0,003	0,062
Porosidade(%)	25,69	24,15	25,33	22,77	16,31

A porosidade não foi influenciada pelas diferentes condições operacionais do processo de secagem; tendo o ensaio 9 apresentado um valor menor que os demais. Os valores da porosidade da Tabela 4.1.3-2 foram menores que os da Tabela 4.1.3-1, evidenciando uma diminuição acentuada da porosidade da alga pela secagem.

Vale salientar que provavelmente ocorreu alteração nas características físicas da alga *Sargassum* sp, inclusive na porosidade, após o congelamento devido à formação de cristais. Logo, a porosidade encontrada neste trabalho provavelmente é maior que a porosidade da alga que não é congelada (alga coletada do mar).

4.1.4 Determinação da área superficial da alga pelo BET

Foram feitas tentativas de determinação da área superficial da alga *Sargassum* sp “in natura” e liofilizada, no analisador BET. No entanto, os resultados obtidos não foram

fisicamente coerentes em nenhum dos casos, uma vez que todas as análises apresentaram valores negativos de volume adsorvido, área e volume de microporos. Esse comportamento pode ser atribuído ao fato de tratar-se de um material biológico e, além disso, no caso da alga “in natura”, a dificuldade pode estar também relacionada ao seu elevado teor de umidade.

4.1.5 Microscopia óptica

Análises de micrografias ópticas foram realizadas para o reconhecimento visual da amostra antes e após a secagem. A Figura 4.1.5-1 mostra as micrografias de algumas partes da alga marinha *Sargassum*.sp. Verificou-se uma nítida mudança na coloração, bem como o encolhimento, fenômeno característico de produtos naturais e que está de acordo com a diminuição de porosidade após a secagem verificada no item anterior.

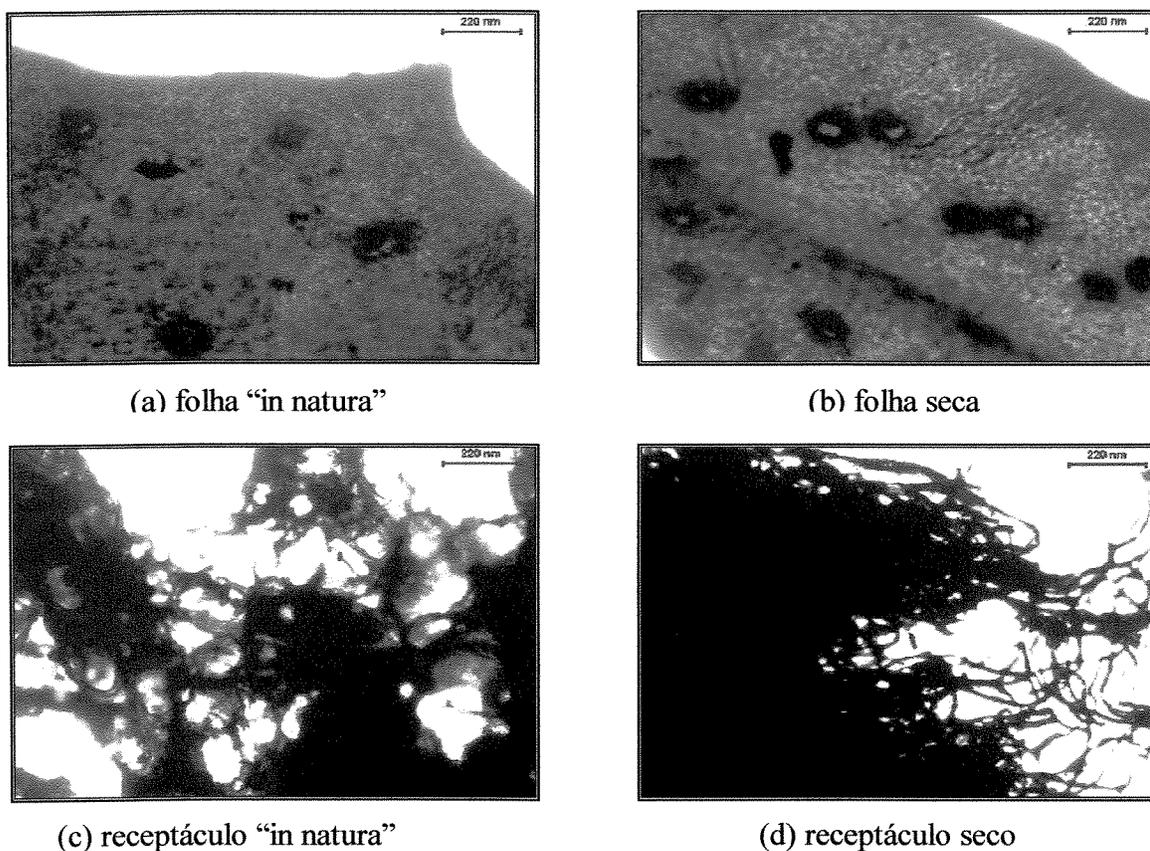


Figura 4.1.5-1- Microscopia óptica da alga marinha *Sargassum* sp. (a) folha “in natura”, (b) folha seca, (c) receptáculo “in natura” e (d) receptáculo seco

4.2 Análise das isotermas de dessorção

As isotermas de dessorção têm relevante importância no processo de secagem, pois permite o conhecimento dos teores de umidade mínimos para uma dada condição atmosférica à qual o material será submetido, seja no próprio processo de secagem e/ou no armazenamento do mesmo.

Os dados do teor de umidade de equilíbrio (X_e) da alga marinha *Sargassum* sp estão indicados na Tabela 4.2-1; esses dados foram obtidos nas temperaturas 25, 40, 60 e 80°C, com ambientes de umidades relativas constantes, gerados pelas soluções salinas, abrangendo uma faixa de 10 a 85%, de acordo com a metodologia descrita no capítulo 3.

Tabela 4.2-1– Dados do teor de umidade de equilíbrio da alga marinha *Sargassum* sp a 25, 40, 60 e 80°C

Sais	25°C		40°C		60°C		80°C	
	UR (%)	X_e (%bs)	UR (%)	X_e (%bs)	UR (%)	X_e (%bs)	UR (%)	X_e (%bs)
LiCl	11,30	24,8	11,21	5,61	10,95	2,11	10,51	6,65
MgCl ₂	32,78	24,68	31,60	15,8	29,26	2,79	26,05	2,27
K ₂ CO ₃	43,16	25,34	43,20 ^(*)	6,68	43,30 ^(*)	3,39	43,49 ^(*)	9,62
Mg(NO ₃) ₂	52,89	15,1	48,42	24,21	42,40 ^(*)	4,97	36,75 ^(*)	6,12
NaBr	57,57	22,02	53,17	26,59	49,66	7,54	51,43	7,27
NaCl	75,29	29,41	74,68	37,34	74,50	14,97	76,29	14,84
(NH ₄) ₂ SO ₄	80,99	34,44	79,91	39,96	78,50 ^(*)	15,59	77,10 ^(*)	13,55
KCl	84,34	42,08	82,32	18,07	80,25	12,45	78,90	14,33

^(*) dados obtidos pela extrapolação das curvas

Pretendia-se inicialmente determinar as isotermas de dessorção nas mesmas temperaturas dos experimentos de secagem, entretanto, observou-se no decorrer das pesagens sucessivas do material, mudança de coloração do mesmo quando os potes de ambiente salino foram submetidos à temperatura de 80° C, sendo esta mudança de

coloração mais evidente nas soluções dos sais sulfato de amônio e cloretos de sódio e de potássio. Dessa maneira, foram analisados apenas os dados experimentais obtidos a 25, 40 e 60° C.

Não foi possível construir a isoterma a 110°C, nível superior de temperatura no estudo da secagem, uma vez que já tinha ocorrido a deterioração da coloração do material na temperatura de 80°C nos ambientes salinos. Foram então construídas as isotermas de dessorção a 60, 40, e 25°C, que são mostradas nas Figuras 4.2-1, 4.2-2, e 4.2-3, respectivamente, construídas com base nos dados experimentais da Tabela 4.2-1.

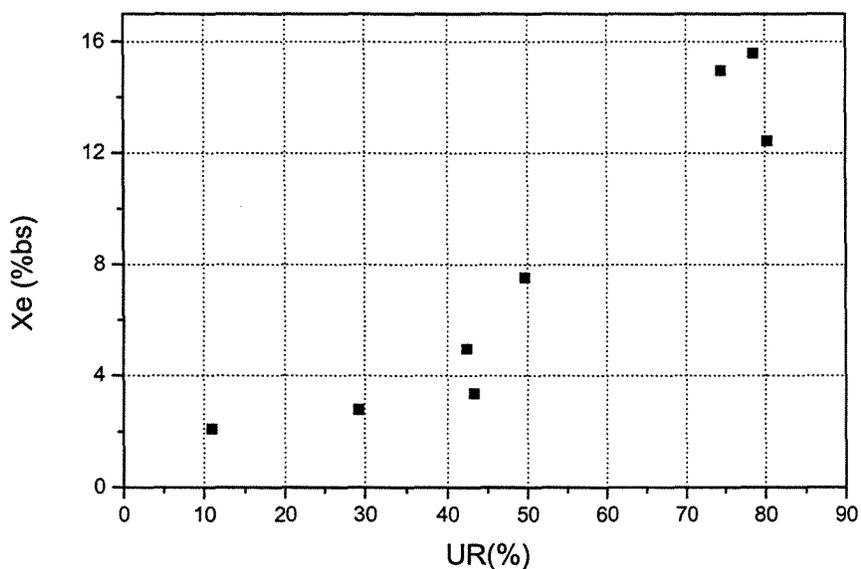


Figura 4.2-1 – Umidade de equilíbrio em função da umidade relativa - Isotherma de dessorção da alga marinha *Sargassum* sp a 60°C (dados experimentais)

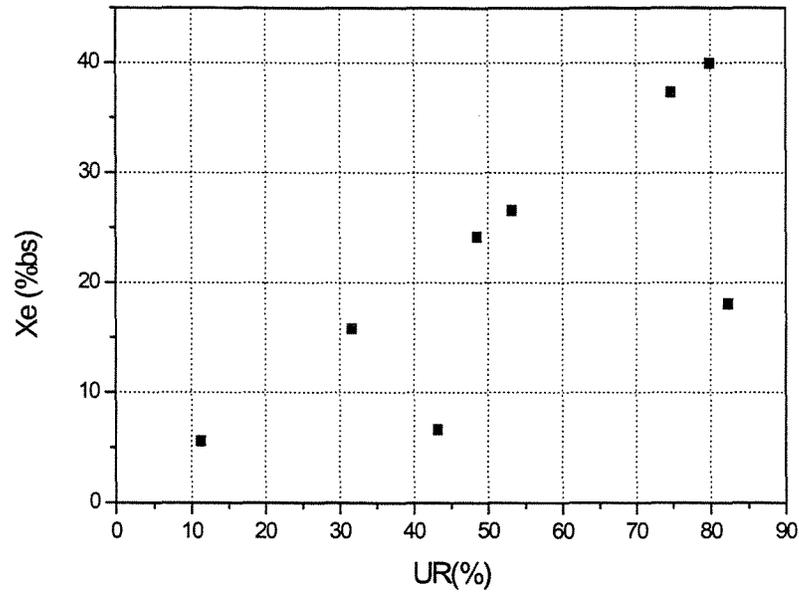


Figura 4.2-2 – Umidade de equilíbrio em função da umidade relativa - Isoterma de dessorção da alga marinha *Sargassum* sp a 40°C (dados experimentais)

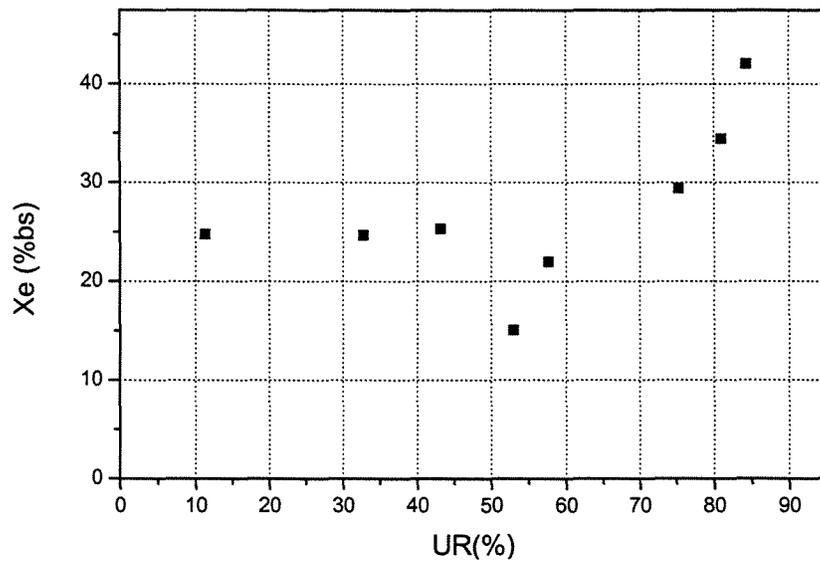


Figura 4.2-3 – Umidade de equilíbrio em função da umidade relativa - Isoterma de dessorção da alga marinha *Sargassum* sp a 25°C (dados experimentais)

As curvas de dessecção obtidas apresentaram comportamentos bem diferentes das curvas de materiais biológicos encontradas comumente na literatura, em sua maioria constituída de alimentos. Não foi encontrado nenhum trabalho sobre essa determinação para algas marinhas que permitisse comparações. Excluindo-se os pontos para atividade de água em torno de 43% e 80%, o comportamento da umidade de equilíbrio é crescente, evidenciando um aumento significativo para umidades relativas acima de 50%. Os valores inferiores de umidade de equilíbrio obtidos para umidades relativas dos ambientes salinos de carbonato de potássio e nitrato de magnésio podem ser um indicativo de que, nos outros ambientes, o equilíbrio não foi atingido.

Na Figura 4.2-3 foi observado um comportamento exponencial da curva, a partir de valores de umidade relativa 60% ou de atividade de água 0,6; isto indica que um pequeno aumento na umidade relativa do ambiente propicia um considerável acréscimo na umidade de equilíbrio da alga, ou seja, ocorre alteração significativa na qualidade do produto armazenado em locais com umidade relativa além desse limite, pois o valor da atividade igual a 0,6 é suficiente para inibir todo crescimento biológico e ainda manter as condições de umidade desejáveis no produto (FENNEMA, 1993).

Apesar das curvas de dessecção da alga marinha *Sargassum* sp apresentarem comportamentos diferentes, foi possível observar uma tendência para a influência da temperatura no processo de dessecção de umidade. Nota-se através da Figura 4.2-4 que quando a temperatura aumenta, a um valor de umidade relativa constante, a tendência é o decréscimo no teor de umidade de equilíbrio. Este é um comportamento típico de muitos produtos de origem vegetal (MAROULIS, TSAMI, MARINOS-KOURIS, 1988, SANCHES *et al.*, 1996, FARIAS, 1998, COSTA, 1999). Vale salientar que estes autores trabalharam com frutas, vegetais e sementes.

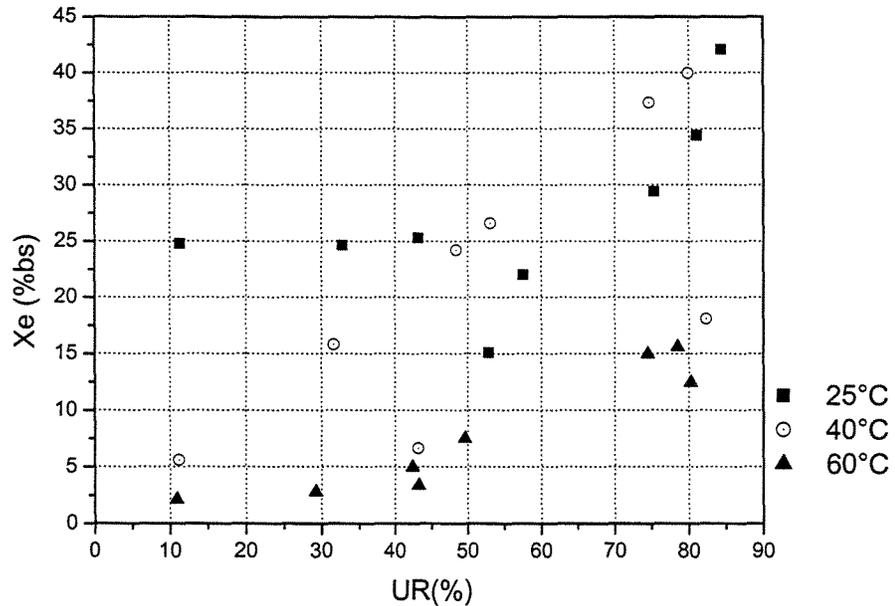


Figura 4.2-4 - Umidade de equilíbrio em função da umidade relativa - Efeito da temperatura na dessorção da alga marinha *Sargassum* sp

Para efeito de comparação foi construída a isoterma de dessorção da alga marinha *Sargassum* sp pelo método dinâmico à temperatura de 25° C. Os resultados são mostrados na Figura 4.2-5, juntamente com os dados obtidos pelo método estático.

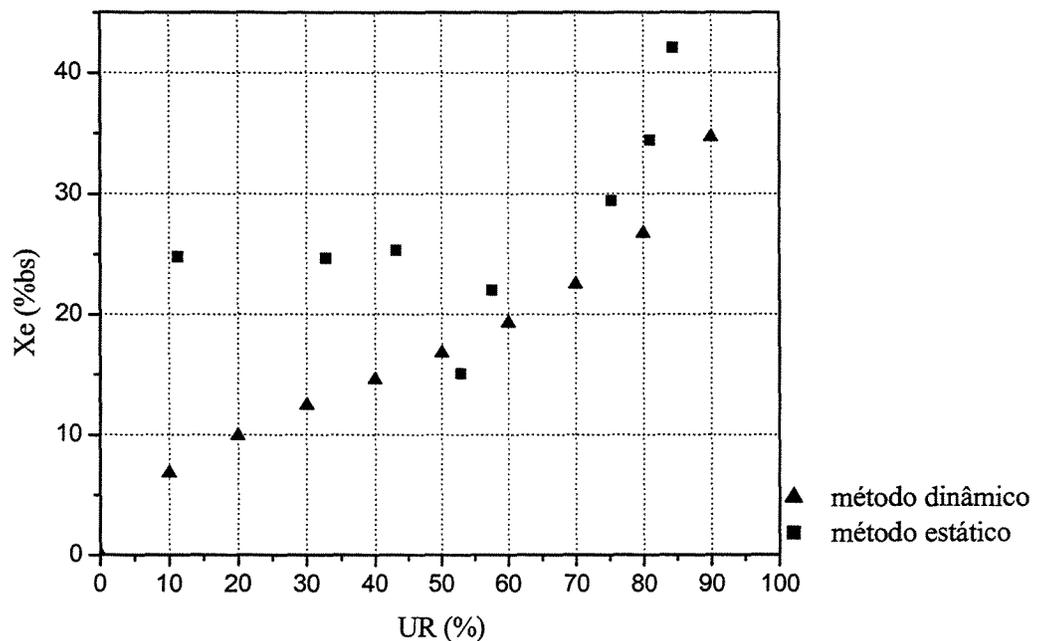


Figura 4.2-5 – Umidade de equilíbrio em função da umidade relativa - Isotherma de dessorção da alga marinha *Sargassum* sp a 25°C pelos métodos estático e dinâmico

Através da Figura 4.2-5 observou-se que os valores da umidade de equilíbrio têm crescimento exponencial para umidade relativa acima de 60%, o mesmo comportamento foi observado na isoterma de dessorção à 25°C pelo método estático. Entretanto para umidade relativa menor que 60%, a umidade de equilíbrio obtida pelo método dinâmico decresce linearmente; já na isoterma do método estático, os valores de umidade de equilíbrio para umidades relativas menores que 50% foram bastante superiores, indicando que realmente o equilíbrio não havia sido atingido.

Não foi possível construir as isotermas pelo método dinâmico nas demais temperaturas, usadas no método estático, devido às limitações do equipamento utilizado.

A discrepância dos resultados pode ser explicada pela heterogeneidade do material, como conformação e estrutura. Pelo comportamento obtido na Figura 4.2-5, pode-se concluir que um limite seguro para o armazenamento da alga marinha *Sargassum* sp é 60% de umidade relativa ambiente, para temperatura a partir de 25° C.

4.3 Análise do material no microscópio eletrônico de varredura (MEV): “in natura” e submetido à secagem

Esta análise foi realizada através do microscópio eletrônico de varredura (MEV), de acordo com a metodologia descrita no capítulo 3.

As análises têm como objetivo o conhecimento da estrutura interna do material, uma vez que esse conhecimento tem relevante importância para as aplicações em adsorção a que se destinam o material. Foi feito o acompanhamento visual das amostras após serem submetidas ao processo de secagem, nas condições amenas e extremas do processo, e em uma condição central, observando possíveis alterações com relação à amostra da alga “in natura”. Os ensaios de secagem, escolhidos para esta análise, e suas respectivas condições operacionais, são os mesmos ensaios da caracterização física e estão representados na Tabela 4.3.1:

Tabela 4.3-1 - Ensaios de secagem utilizados para análise no MEV e suas respectivas condições operacionais

Ensaio	Temperatura (°C)	Velocidade (m/s)	Tempo (min)
1	40	0,3	40
3	40	0,9	40
7	40	0,9	120
8	110	0,9	120
9	75	0,6	80

As partes da alga analisadas pela microcopia eletrônica são as mesmas usadas em todas as análises de caracterização e nos processos de secagem e de bioadsorção: ramos cilíndricos, folhas e receptáculos (onde se encontram as estruturas reprodutivas), ilustrados na Figura 4.3-1. Os caules e os receptáculos estão em destaque na Figura 4.3-1a.



Figura 4.3-1 – Partes constituintes da alga marinha *Sargassum* sp: caule, folhas e receptáculos



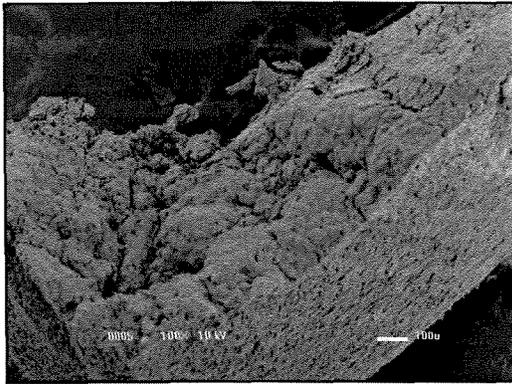
Figura 4.3-1a – Partes constituintes da alga marinha *Sargassum* sp: caule, folhas e receptáculos (em destaque)

As figuras a seguir mostram as fotos obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV) para as amostras “in natura” e amostras submetidas a diferentes condições de secagem.

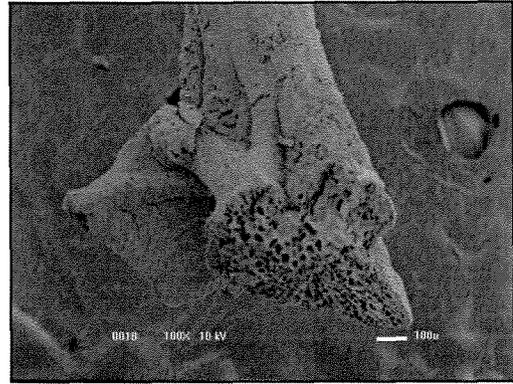
As Figuras 4.3-2 a 4.3-4 mostram fotos das amostras dos ramos cilíndricos da alga com ampliação de 100, 400 e 3000 vezes, respectivamente; as Figuras 4.3-5 a 4.3-7 mostram fotos de amostras da folha da alga com ampliação de 100, 3000 e 7000 vezes, respectivamente e as Figuras 4.3-8 a 4.3-10 mostram fotos dos receptáculos com ampliação de 100, 300 e 3000 vezes, respectivamente.

O ramo cilíndrico da alga “in natura”, Figura 4.3-2(a), apresentou um aspecto esponjoso, com estrutura altamente porosa e cilíndrica (fibrosa) na parte lateral, sendo que na parte superior apresentou certas irregularidades. Os poros e os cilindros (fibras) têm grande variação de tamanho e extensa intercomunicação, que pode ser confirmado pelas demais fotos da Figura 4.3-2.

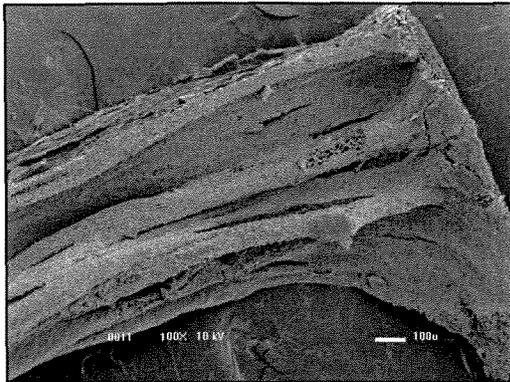
Foi observado visualmente que a secagem teve influência significativa na estrutura do ramo cilíndrico, entretanto essa influência não pode ser quantificada, uma vez que não se dispõe de equipamento apropriado. Em todos os experimentos de secagem, exceto o experimento em condições amenas, ensaio 1, observou-se fissuras e rachaduras, características de materiais que são submetidos ao processo de secagem.



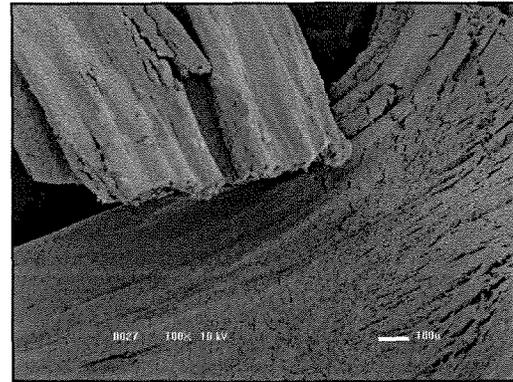
(a) Alga “in natura”



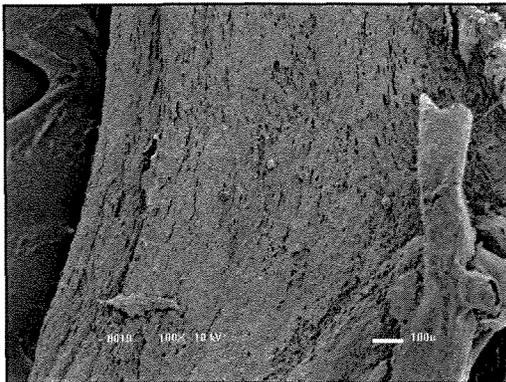
(b) Ensaio 1



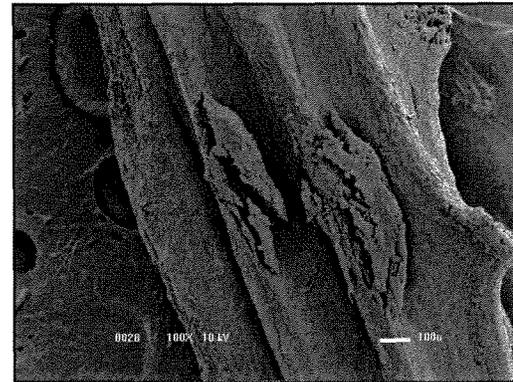
(c) Ensaio 3



(d) Ensaio 7

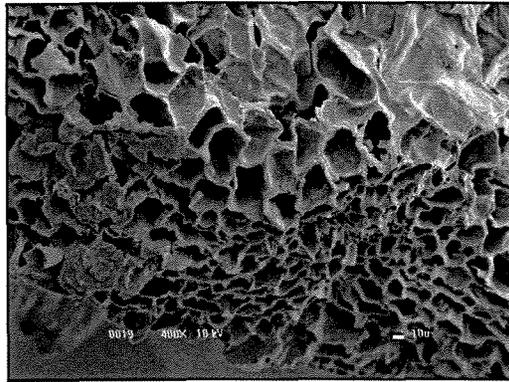


(e) Ensaio 8

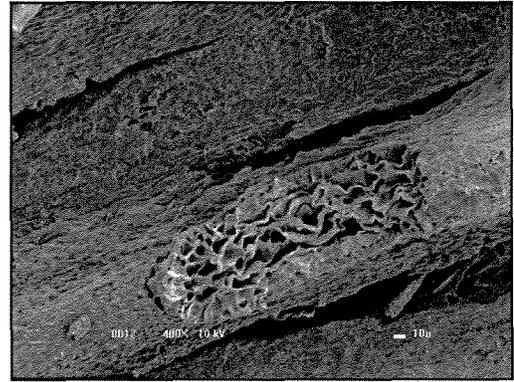


(f) Ensaio 9

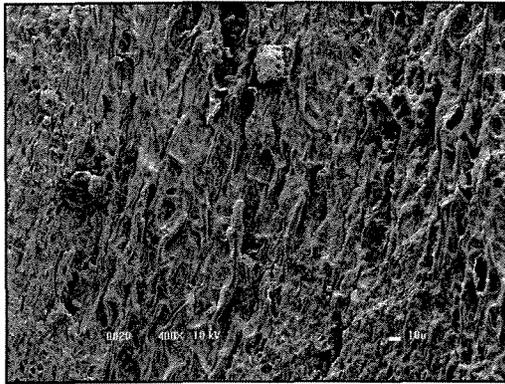
Figura 4.3-2 - Fotos dos ramos cilíndricos da alga obtidas pelo MEV: (a) Alga “in natura”, (b) Ensaio 1, (c) Ensaio 3, (d) Ensaio 7, (e) Ensaio 8 e (f) Ensaio 9



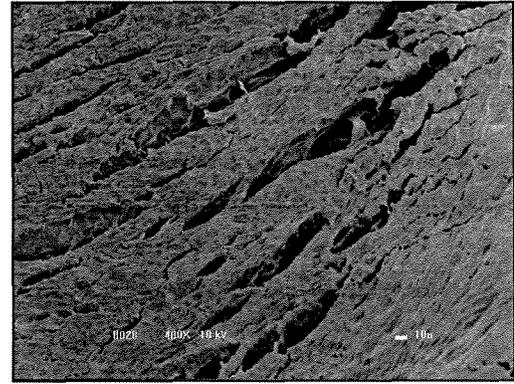
(a) Ensaio 1



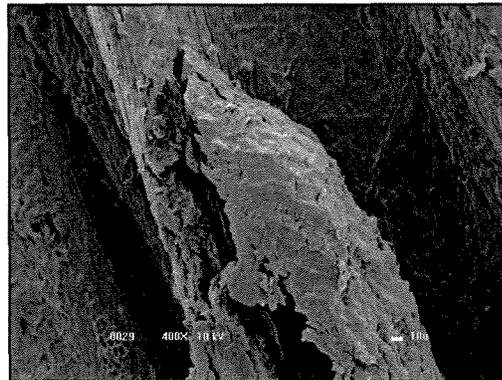
(b) Ensaio 3



(c) Ensaio 7

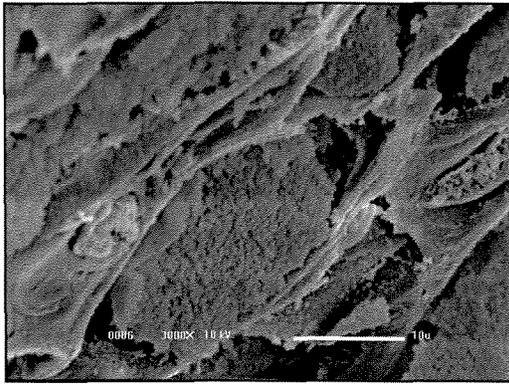


(d) Ensaio 8

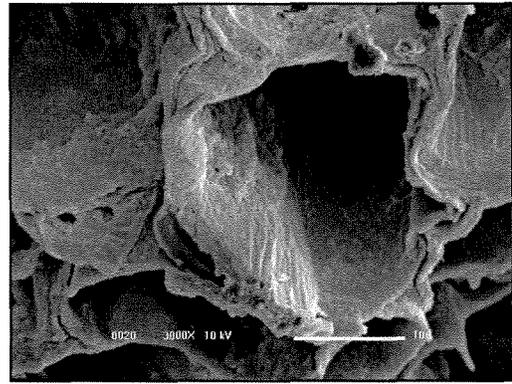


(e) Ensaio 9

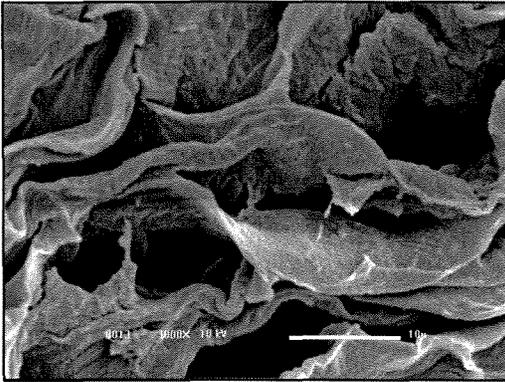
Figura 4.3-3 – Fotos dos ramos cilíndricos da alga obtidas pelo MEV: (a) Ensaio 1, (b) Ensaio 3, (c) Ensaio 7, (d) Ensaio 8 e (e) Ensaio 9



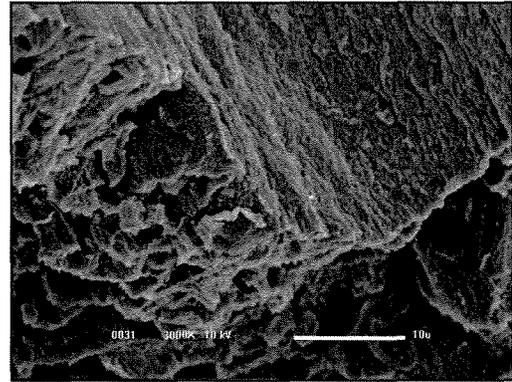
(a) Alga “in natura”



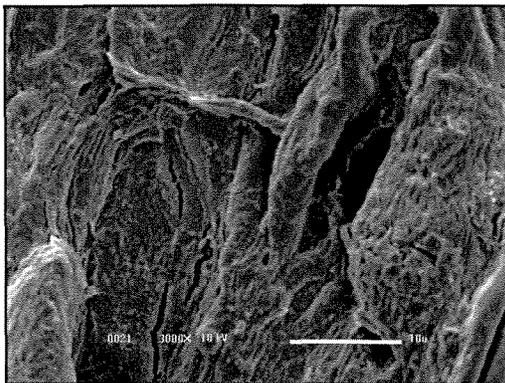
(b) Ensaio 1



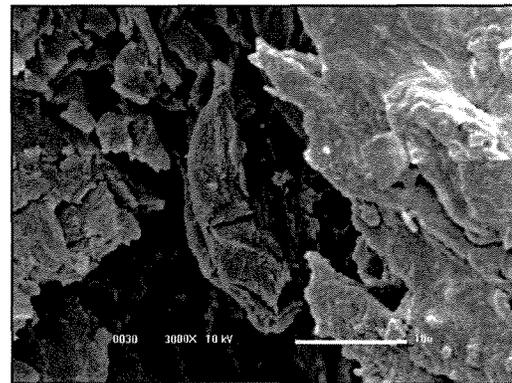
(c) Ensaio 3



(d) Ensaio 7



(e) Ensaio 8



(f) Ensaio 9

Figura 4.3-4 - Fotos dos ramos cilíndricos da alga obtidas pelo MEV: (a) Alga “in natura”, (b) Ensaio 1, (c) Ensaio 3, (d) Ensaio 7, (e) Ensaio 8 e (f) Ensaio 9

A Figura 4.3-4(a), alga “in natura”, apresenta cavidades (poros) cheias de material celular enquanto que as figuras que representam os ensaios de secagem não apresentam esse material. Nas condições amenas de secagem, Figura 4.3-4(b) - ensaio 1, as cavidades não são alteradas. Pela ausência do material celular, as cavidades apresentam uma tendência de aderência entre si até o completo colapso, Figuras 4.3-4(c a f), caracterizando o encolhimento.

As Figuras 4.3-5 a 4.3-7 mostram fotos da superfície da folha da alga. O arranjo estrutural da folha da alga *Sargassum* sp difere do arranjo do seu ramo cilíndrico.

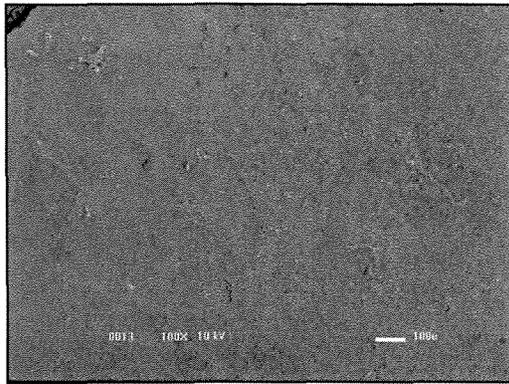
Foi possível observar através destas fotos algumas rachaduras nas folhas bem como pequena variação na coloração das amostras submetidas à secagem, o que também pode ser proveniente da incidência de luz do MEV e não devido à secagem, não sendo portanto, conclusiva.

Na Figura 4.3-6(d), no canto inferior direito da foto foi observado uma diatomácea e na Figura 4.3-6(e) aparecem três diatomáceas (microalgas que crescem na superfície de outras algas), segundo PAULA (2002).

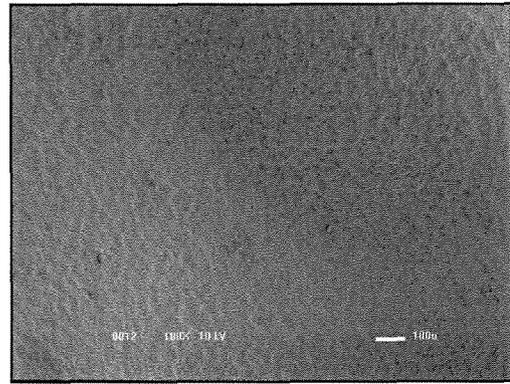
As Figuras 4.3-8 a 4.3-10 mostram fotos das estruturas de reprodução, denominadas receptáculos. As elevações que lembram verrugas, com poros são “conceptáculos” (onde são encontradas as estruturas reprodutivas). As fotos (a) e (b) da Figura 4.3-9 apresentaram algumas rupturas, porém não se pode afirmar que foram devidas à secagem, uma vez que este comportamento estrutural é comum nos receptáculos envelhecidos (PAULA, 2002).

Através da análise das Figuras 4.3-2 a 4.3-10 ficou evidente os diferentes arranjos para as diferentes partes: ramos cilíndricos, folhas e receptáculo que constituem a alga marinha *Sargassum* sp.

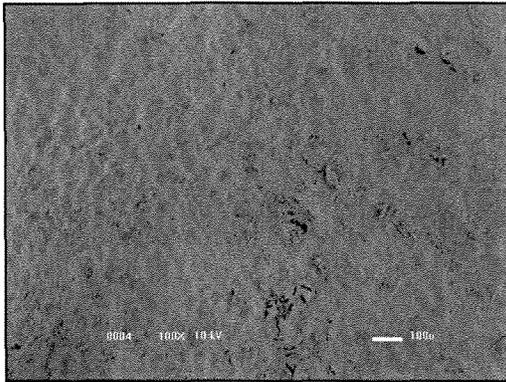
Apesar desta análise não apresentar resultados estruturais conclusivos sobre as variações ocorridas devido às condições operacionais de secagem, ela apresenta uma contribuição referente ao conhecimento da estrutura interna da alga *Sargassum* sp.



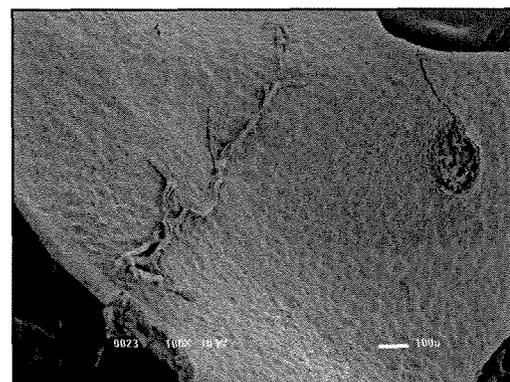
(a) Alga “in natura”



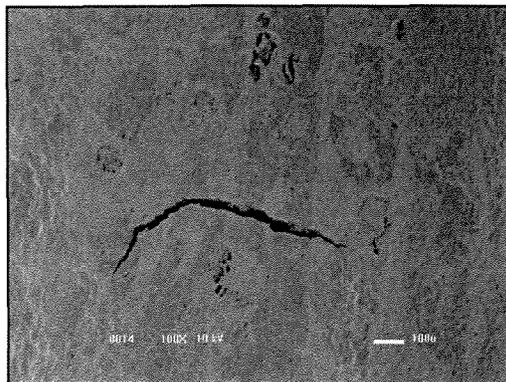
(b) Ensaio 1



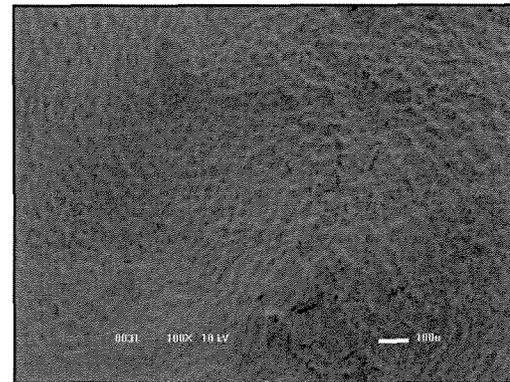
(c) Ensaio 3



(d) Ensaio 7

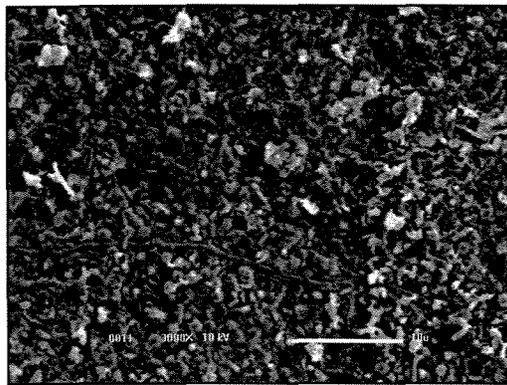


(e) Ensaio 8

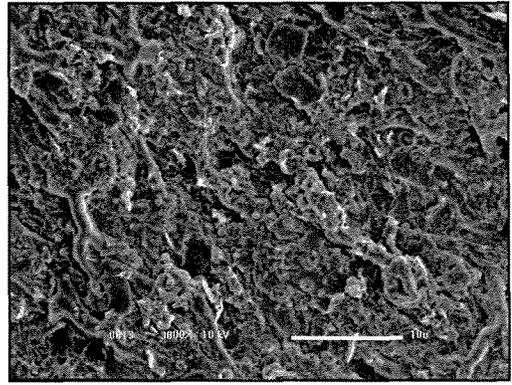


(f) Ensaio 9

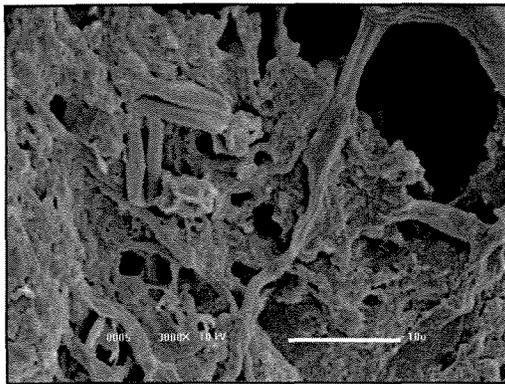
Figura 4.3-5 - Fotos da folha da alga obtidas pelo MEV: (a) Alga “in natura” , (b) Ensaio 1, (c) Ensaio 3, (d) Ensaio 7, (e) Ensaio 8 e (f) Ensaio 9



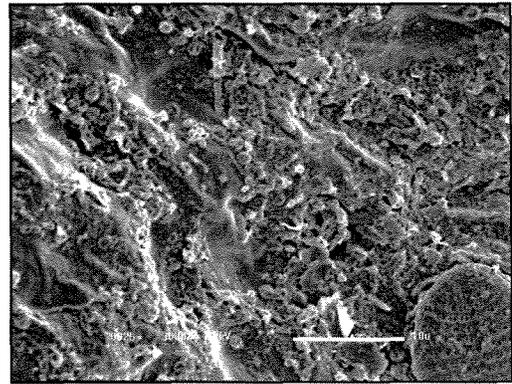
(a) Alga “in natura”



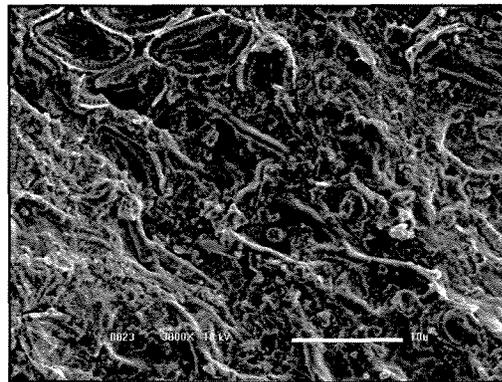
(b) Ensaio 1



(c) Ensaio 3

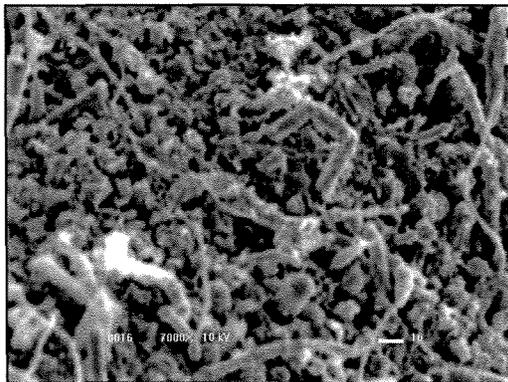


(d) Ensaio 7

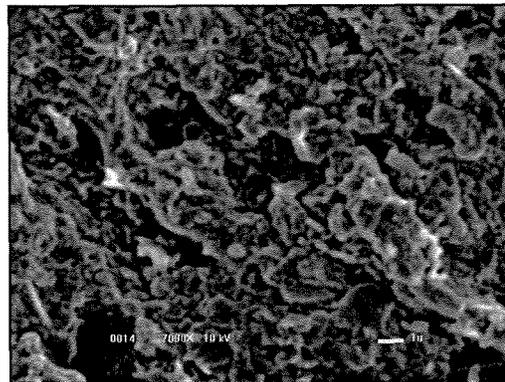


(e) Ensaio 9

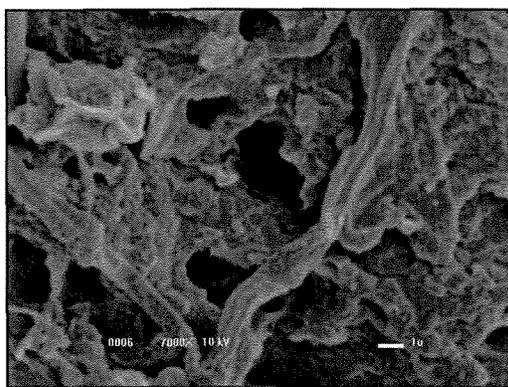
Figura 4.3-6 - Fotos da folha da alga obtidas pelo MEV: (a) Alga “in natura” , (b) Ensaio 1, (c) Ensaio 3, (d) Ensaio 7, (e) Ensaio 9



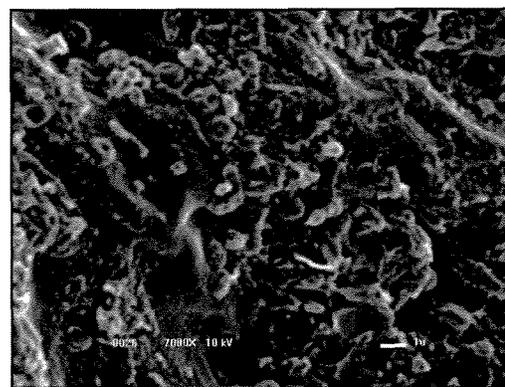
(a) Alga “in natura”



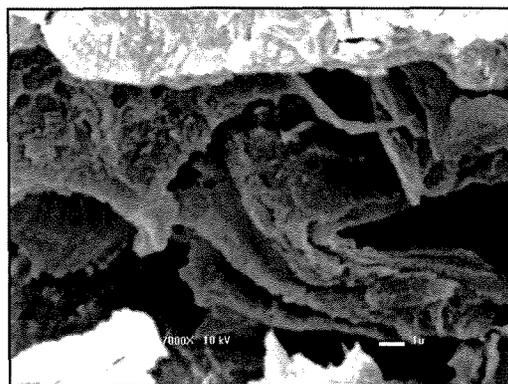
(b) Ensaio 1



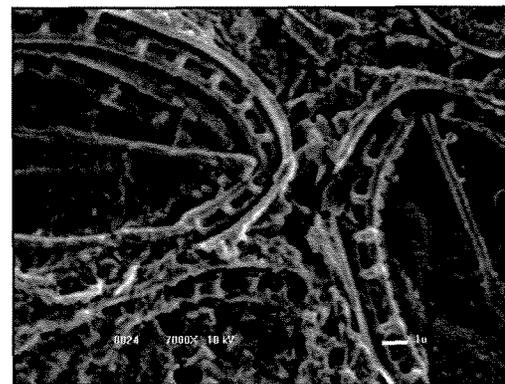
(c) Ensaio 3



(d) Ensaio 7

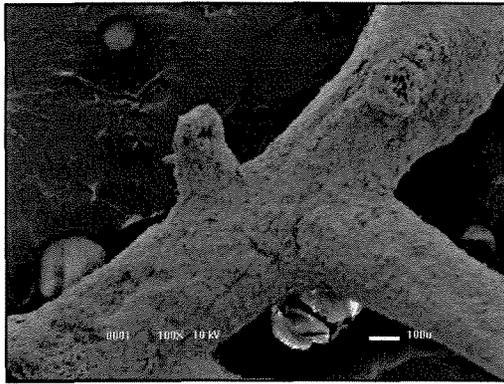


(e) Ensaio 8

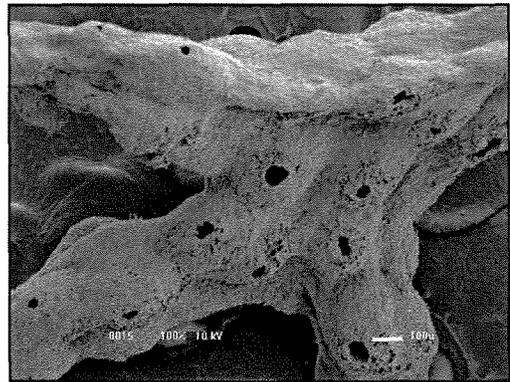


(f) Ensaio 9

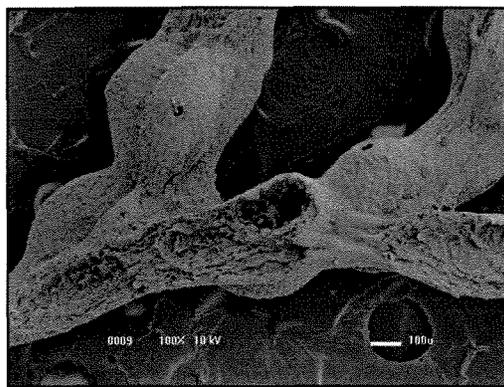
Figura 4.3-7 - Fotos da folha da alga obtidas pelo MEV: (a) Alga “in natura” , (b) Ensaio 1, (c) Ensaio 3, (d) Ensaio 7 e (e) Ensaio 9



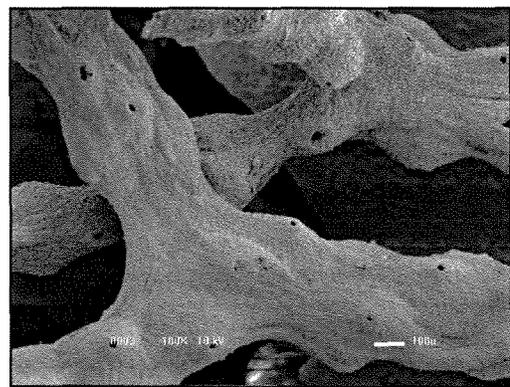
(a) Alga “in natura”



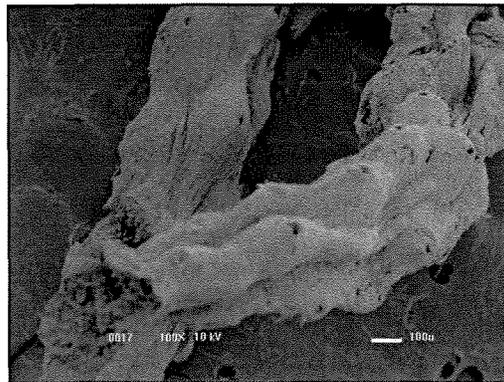
(b) Ensaio 1



(c) Ensaio 3



(d) Ensaio 7

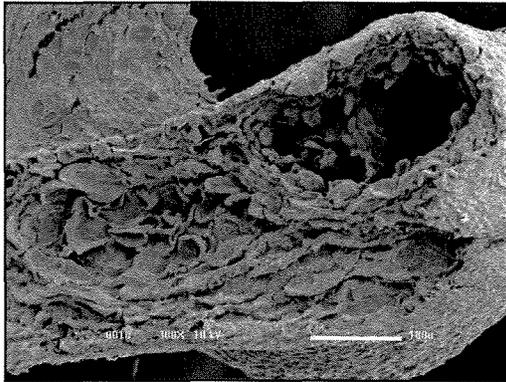


(d) Ensaio 8

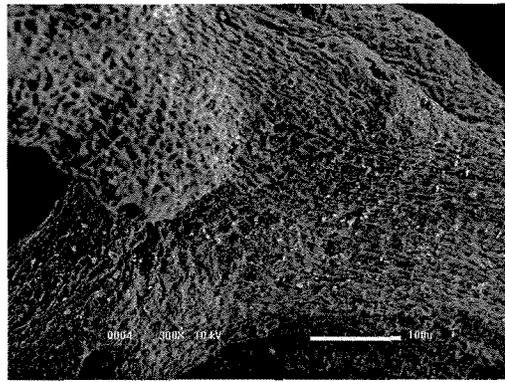


(e) Ensaio 9

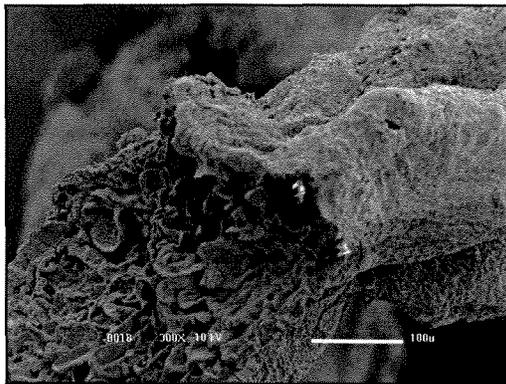
Figura 4.3-8 - Fotos dos receptáculos da alga obtidas pelo MEV: (a) Alga “in natura”, (b) Ensaio 1, (c) Ensaio 3, (d) Ensaio 7 e (e) Ensaio 9



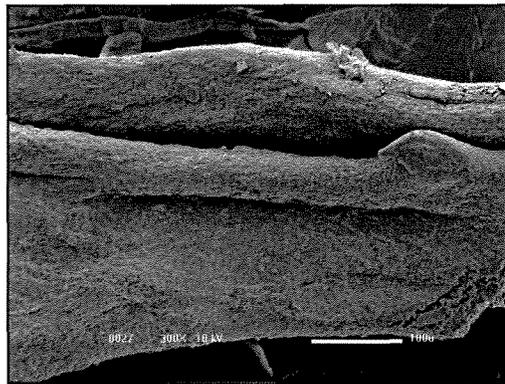
(a) Ensaio 3



(b) Ensaio 7

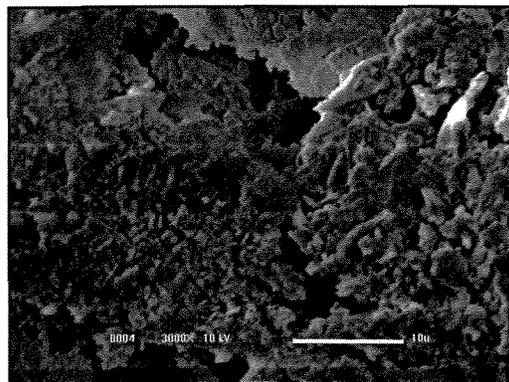


(c) Ensaio 8

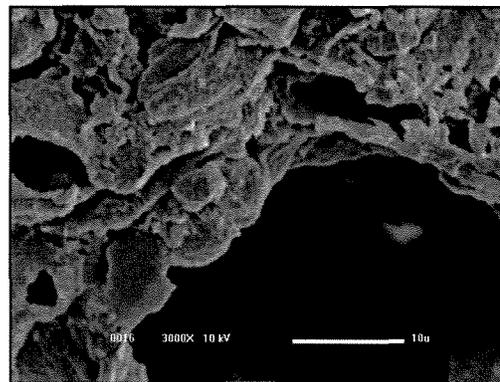


(d) Ensaio 9

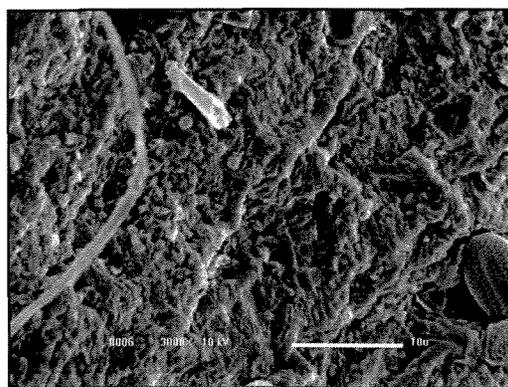
Figura 4.3-9 - Fotos dos receptáculos da alga obtidas pelo MEV: (a) Ensaio 3, (b) Ensaio 7, (c) Ensaio 8 e (d) Ensaio 9



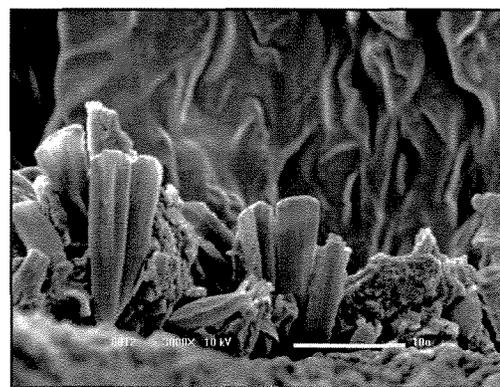
(a) Alga “in natura”



(b) Ensaio 3



(c) Ensaio 7



(d) Ensaio 7

Figura 4.3-10 - Fotos do receptáculo da alga obtidas pelo MEV: (a) Alga “in natura”, (b) Ensaio 3, (c) Ensaio 7 e (d) Ensaio 7

4.4 Análise dos dados de secagem através da Metodologia de Superfícies de Resposta

Os níveis e suas respectivas variáveis originais, com os valores das respostas obtidas nos experimentos planejados da secagem da alga marinha *Sargassum* sp estão representados na Tabela 4.4-1.

Tabela 4.4-1 – Condições experimentais e resultados obtidos para secagem da alga marinha *Sargassum* sp

Ensaio	Níveis			Variáveis originais			Variáveis de resposta		
	T (°C)	v (m/s)	t (min)	T (°C)	v (m/s)	t (min)	$\frac{X_f}{X_o}$ (B1)	$\frac{X_f}{X_o}$ (B2)	$\frac{X_f}{X_o}$ (B3)
1	-1	-1	-1	40	0,3	40	0,078	0,187	0,402
2	+1	-1	-1	110	0,3	40	0,002	0,005	0,008
3	-1	+1	-1	40	0,9	40	0,035	0,059	0,061
4	+1	+1	-1	110	0,9	40	0,000	0,000	0,001
5	-1	-1	+1	40	0,3	120	0,016	0,014	0,015
6	+1	-1	+1	110	0,3	120	0,003	0,001	0,002
7	-1	+1	+1	40	0,9	120	0,013	0,014	0,012
8	+1	+1	+1	110	0,9	120	0,001	0,001	0,003
9(C)	0	0	0	75	0,6	80	0,01	0,009	0,01
10(C)	0	0	0	75	0,6	80	0,008	0,009	0,008
11(C)	0	0	0	75	0,6	80	0,006	0,006	0,009
12(C)	0	0	0	75	0,6	80	0,007	0,001	0,009

A umidade final (X_f) em cada bandeja está parametrizada com relação à umidade inicial (X_o), em virtude da variabilidade da umidade inicial em cada experimento.

O valor da umidade final obtido na bandeja 2 do ensaio 12 não apresentou similaridade com os demais, possivelmente em virtude da ocorrência de erros experimentais. Sendo assim, foi realizada uma análise de variância para determinar a significância estatística dos efeitos das variáveis de entrada na resposta teor de umidade final da alga marinha *Sargassum* sp, considerando apenas os onze primeiros experimentos.

Para o acompanhamento da reprodutibilidade da cinética de secagem no ponto central do planejamento experimental foram construídas as Figuras 4.4-1, 4.4-2 e 4.4-3, que

mostram os perfis dos teores de umidade adimensional *versus* tempo de secagem, obtidos experimentalmente, para as três bandejas. São quatro repetições no ponto central do planejamento experimental utilizado para o estudo do processo de secagem da alga marinha *Sargassum* sp.

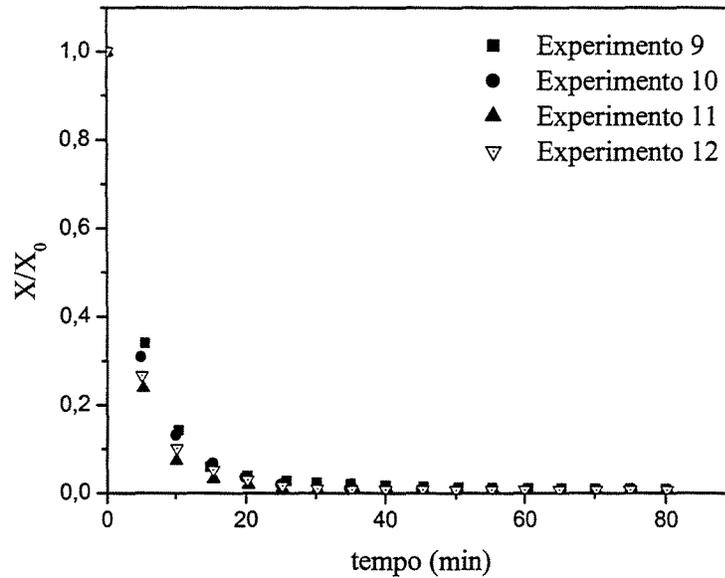


Figura 4.4-1 – Umidade adimensional em função do tempo - Reprodutibilidade da cinética de secagem no ponto central na bandeja 1

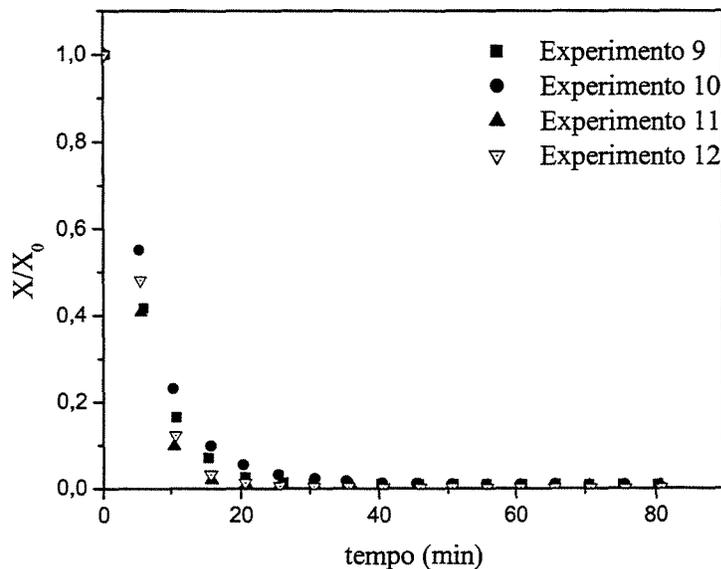


Figura 4.4-2 – Umidade adimensional em função do tempo - Reprodutibilidade da cinética de secagem no ponto central na bandeja 2

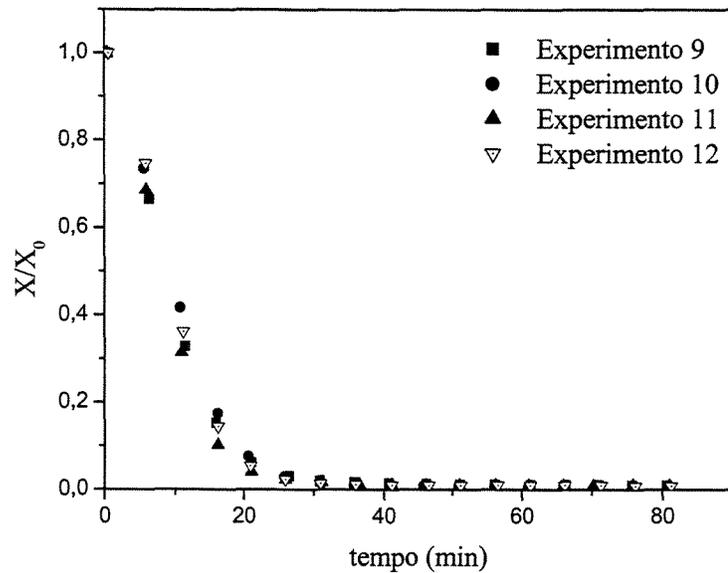


Figura 4.4-3 – Umidade adimensional em função do tempo - Reprodutibilidade da cinética de secagem no ponto central na bandeja 3

Observou-se através das Figuras 4.4-1, 4.4-2 e 4.4-3 que existe boa reprodutibilidade no comportamento da secagem no ponto central, onde as variáveis de entrada têm os valores indicados na Tabela 4.4-1, correspondentes ao nível zero do planejamento experimental.

A influência das variáveis investigadas sobre a umidade final da alga *Sargassum* sp das três bandejas foi analisada estatisticamente através do programa STATISTICA®, versão 5.5, que forneceu, dentre outras análises, o diagrama de Pareto para as três bandejas em estudo, conforme ilustrado nas Figuras 4.4-4, 4.4-5 e 4.4-6. Esse diagrama indica a significância dos efeitos individuais e combinados das variáveis independentes, onde os efeitos estatisticamente significativos para a variável resposta X_f/X_0 estão à direita da reta vertical indicativa do limite de rejeição da hipótese nula.

Neste caso analisado, todos os efeitos, inclusive as combinações duplas e tripla são estatisticamente significativos para a variável resposta X_f/X_0 das três bandejas, para um nível de confiança de 95%.

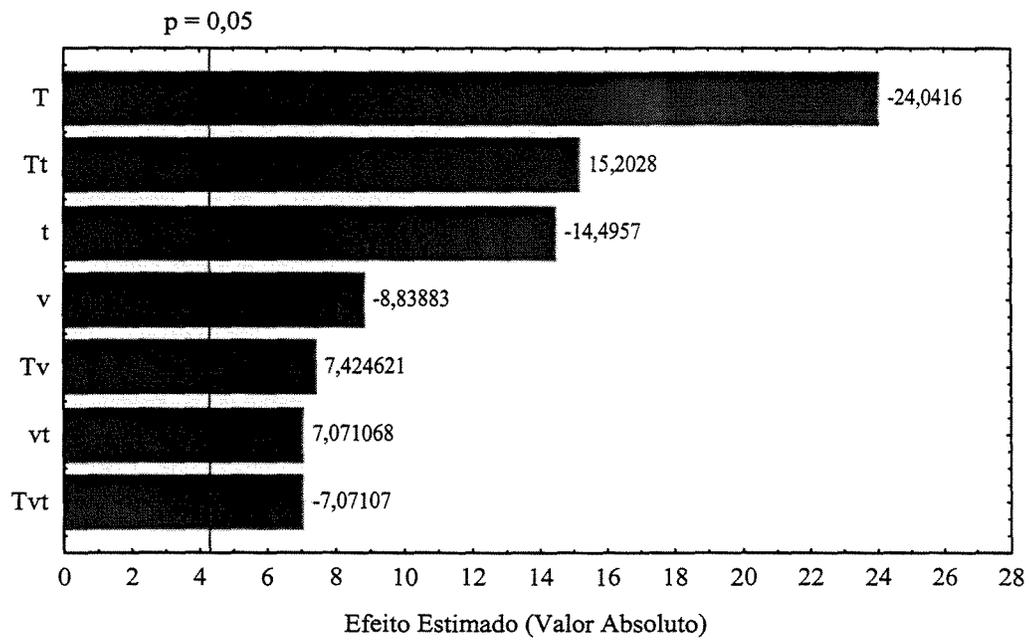


Figura 4.4-4 – Diagrama de Pareto (Efeitos padronizados) para a bandeja 1

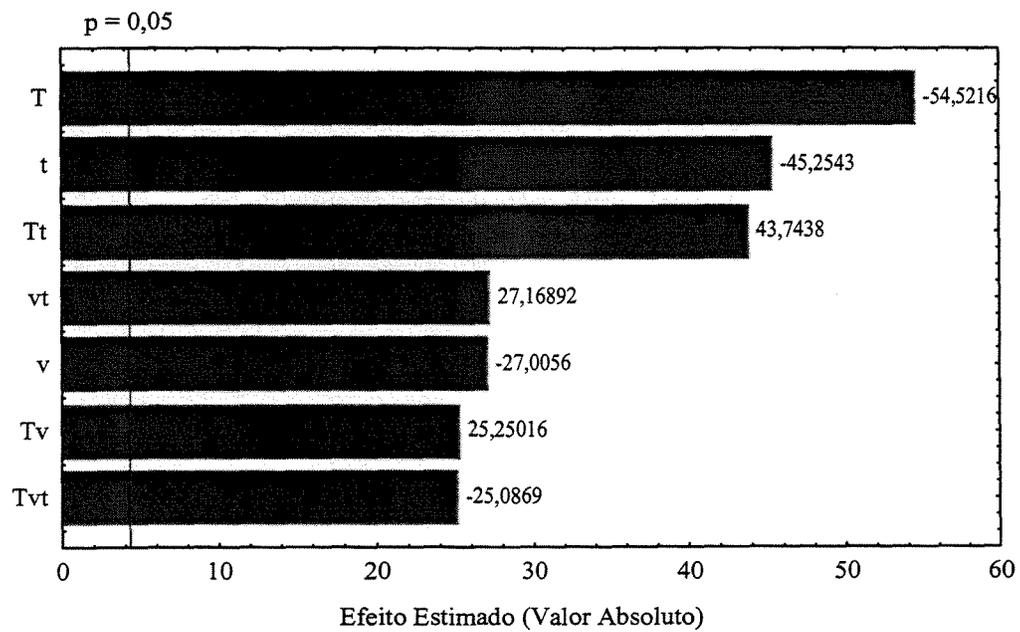


Figura 4.4-5 – Diagrama de Pareto (Efeitos padronizados) para a bandeja 2

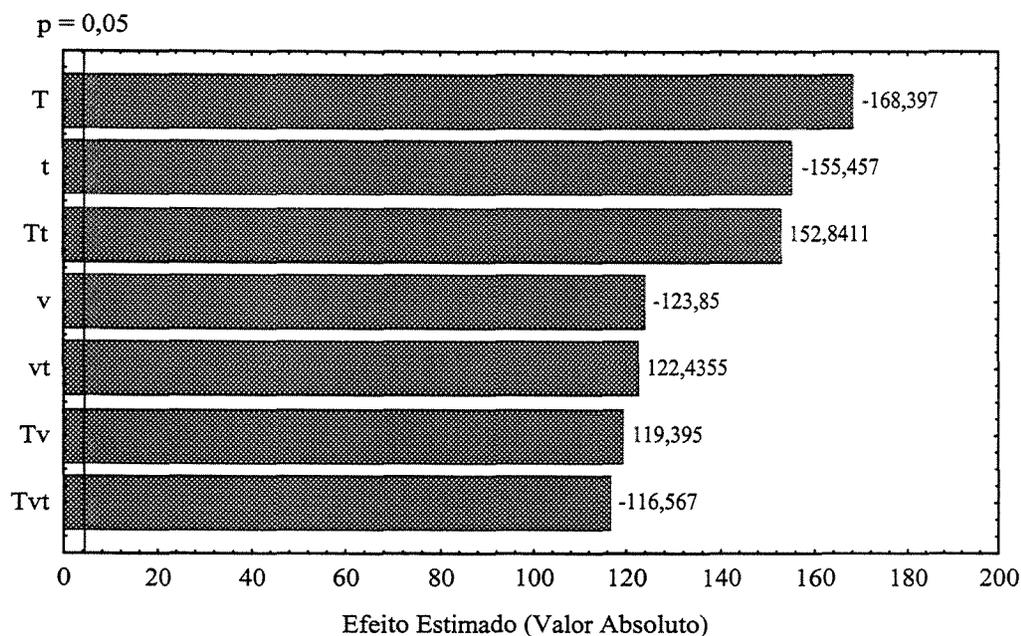


Figura 4.4-6 – Diagrama de Pareto (Efeitos padronizados) para a bandeja 3

Através das Figuras 4.4-4, 4.4-5 e 4.4-6 observou-se comportamento semelhante das variáveis de entrada e suas combinações na resposta X_f/X_o para as três bandejas. As variáveis T(temperatura do ar) e t (tempo de secagem) foram as que apresentaram efeitos mais significativos para a resposta, diminuindo o valor de X_f/X_o . O efeito da variável v (velocidade do ar) na resposta é similar ao da temperatura e do tempo, ou seja, aumentando-se a velocidade, diminui-se o valor de X_f/X_o ; indicando que a secagem é parcialmente controlada por condições externas, mostrando a existência de umidade superficial no material estudado. Os efeitos significativos de T e v indicam que a secagem ocorre a taxas constante (convecção da umidade superficial) e decrescente (difusão da umidade interna).

Verificou-se a grande influência da temperatura para a bandeja 1, em relação às outras variáveis, onde o ar está mais quente e seco. À medida que o ar é resfriado e umidificado, quando passa de uma bandeja para outra, a importância relativa da temperatura diminui e o tempo e a velocidade passam a ter mais importância na variável resposta X_f/X_o . O efeito entre as bandejas seria correspondente ao efeito em um leito fixo espesso.

O programa utilizado gerou um modelo estatístico baseado nas variáveis mais influentes para a variável resposta X_f/X_o , apresentado na Equação (4.1), em função dos coeficientes de regressão apresentados na Tabela 4.4-2. O modelo apresentado na Equação (4.1), para exemplificar, é o da bandeja 1

Tabela 4.4-2 – Coeficientes de regressão para a resposta X_f/X_o da bandeja 1

Variáveis independentes	Coefficiente de regressão	Desvio padrão
Média	0,015636	0,000603
T	-0,017000	0,000707
v	-0,006250	0,000707
t	-0,010250	0,000707
Tv	0,005250	0,000707
Tt	0,010750	0,000707
vt	0,005000	0,000707
Tvt	-0,005000	0,000707

$$\begin{aligned}
 X_f / X_o = & 0,015636 - 0,017T - 0,00625v - 0,01025t + 0,00525Tv \\
 & + 0,01075Tt + 0,005vt - 0,005Tvt
 \end{aligned}
 \tag{4.1}$$

Para que uma análise seja estatisticamente significativa e útil para fins preditivos é necessário que o valor da razão entre a média quadrática da regressão e a média quadrática dos resíduos (MQ_R/MQ_F), que corresponde ao F calculado, seja no mínimo de quatro a cinco vezes maior que o valor de F tabelado, obtido da Tabela ANOVA. É necessário também avaliar as falhas que o modelo estatístico pode apresentar ao predizer as respostas observadas, através do teste F da razão entre a média quadrática da falta de ajuste e média quadrática do erro puro (MQ_{faj}/MQ_{ep}) sendo que valores altos desta razão significarão muita falta de ajuste (BARROS NETO *et al.*, 1996).

Nas Tabelas 4.4-3, 4.4-4 e 4.4-5 são mostradas as análises de variância para as bandejas 1, 2 e 3; sendo esses valores gerados pela tabela ANOVA do programa STATISTICA[®], enquanto que os valores calculados e tabelados para o teste F estão nas Tabelas 4.4-3a, 4.4-4a e 4.4-5a.

O valor do coeficiente de determinação R^2 das bandejas 1, 2 e 3 indica que a percentagem obtida de variância é explicada pela regressão de um máximo de percentagem de variação explicável, obtida em função das médias quadráticas totais e da falta de ajuste.

Tabela 4.4-3 – Análise de variância para a variável resposta X_f/X_o da bandeja1

Fonte de variação	Soma Quadrática	Nº de G.L.	Média Quadrática
Regressão	0,00501	7	0,0007157
Resíduos	0,000249	3	0,000083
Falta de ajuste	0,000241	1	0,000241
Erro puro	0,000008	2	0,000004
Total	0,005259	10	-

$$R^2 = 0,9527$$

Tabela 4.4-3a – Valores para o teste F

	F calculado	F tabelado
MQ_R / MQ_r	8,62	8,89
MQ_{faj} / MQ_{ep}	60,25	18,51

% de variação explicada: 95,27

% máxima de variação explicável: 99,85

Tabela 4.4-4 – Análise de variância para a variável resposta X_f/X_o da bandeja 2

Fonte de variação	Soma Quadrática	Nº de g. l.	Média Quadrática
Regressão	0,029005	7	0,0041436
Resíduos	0,001610	3	0,0005367
Falta de ajuste	0,001604	1	0,001604
Erro puro	0,000006	2	0,000003
Total	0,030615	10	

$$R^2 = 0,9474$$

Tabela 4.4-4a – Valores para o teste F

	F calculado	F tabelado
MQ_R / MQ_r	7,72	8,89
MQ_{faj} / MQ_{ep}	534,67	18,51

% de variação explicada: 94,74

% máxima de variação explicável: 99,98

Tabela 4.4-5 – Análise de variância para a variável resposta X_f/X_o da bandeja 3

Fonte de variação	Soma Quadrática	Nº de g. l.	Média Quadrática
Regressão	0,134058	7	0,019151
Resíduos	0,006355	3	0,002118
Falta de ajuste	0,006353	1	0,006353
Erro puro	0,000002	2	0,000001
Total	0,140413	10	-

$$R^2 = 0,9547$$

Tabela 4.4-5a – Valores para o teste F

	F calculado	F tabelado
MQ_R / MQ_r	9,04	8,89
MQ_{faj} / MQ_{ep}	6353,0	18,51

% de variação explicada: 95,47

% máxima de variação explicável: 100

De acordo com os dados obtidos das Tabela 4.4-3a, 4.4-4a e 4.4-5a, os modelos propostos não são estatisticamente significativo e também não são úteis para fins preditivos, uma vez que o F calculado da razão MQ_R/MQ_r é aproximadamente igual ao F tabelado; existindo também muita falta de ajuste, pois o F calculado da razão MQ_{faj}/MQ_{ep} é muito maior que o F tabelado, por isso os modelos estatísticos gerados para as bandejas 2 e 3 não foram apresentados.

As Figuras 4.4-7, 4.4-8 e 4.4-9 ilustram a comparação entre os valores experimentais e calculados através do modelo proposto para X_f/X_o para as bandejas 1, 2 e 3, respectivamente. Foi observado o mesmo comportamento nas três bandejas, apresentando uma distribuição tendenciosa em torno da reta.

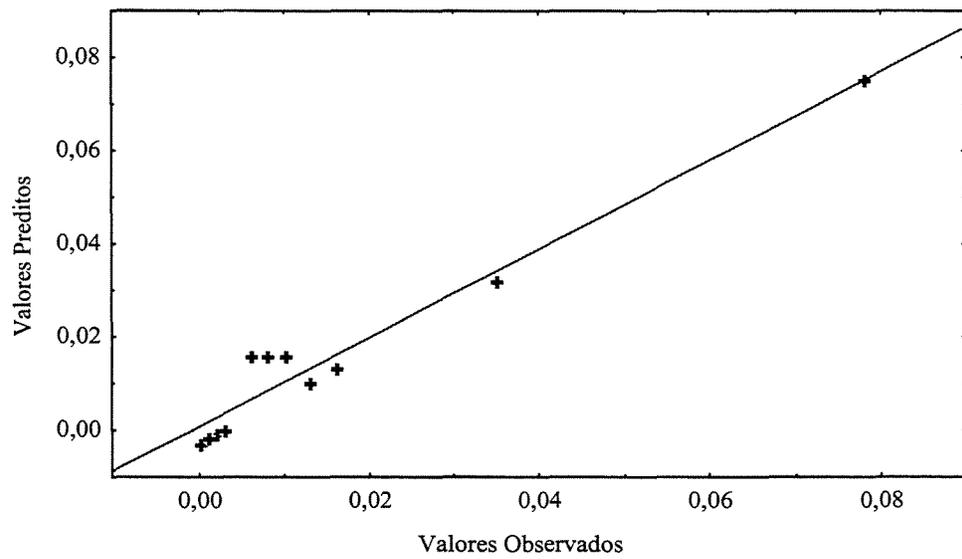


Figura 4.4-7 – Comparação entre o modelo e os dados experimentais da bandeja 1

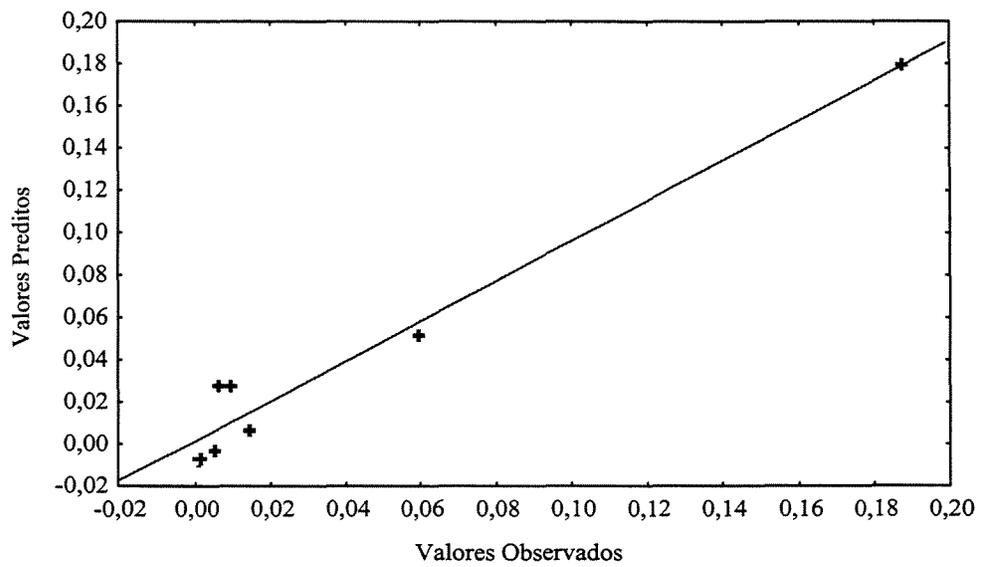


Figura 4.4-8 – Comparação entre o modelo e os dados experimentais da bandeja 2

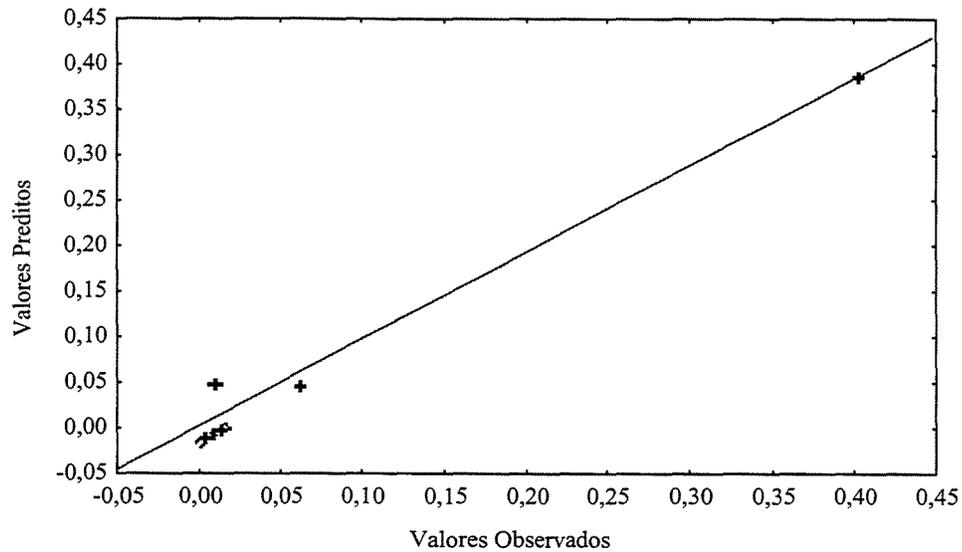


Figura 4.4-9 – Comparação entre o modelo e os dados experimentais da bandeja 3

As Figuras 4.4-10, 4.4-11 e 4.4-12, apresentam a distribuição dos resíduos das bandejas 1, 2 e 3, respectivamente. Nas três figuras analisadas verificou-se uma distribuição tendenciosa dos resíduos, indicando que o modelo proposto para a variável resposta X/X_0 não é estatisticamente preditivo, pois a distribuição deve ser aleatória.

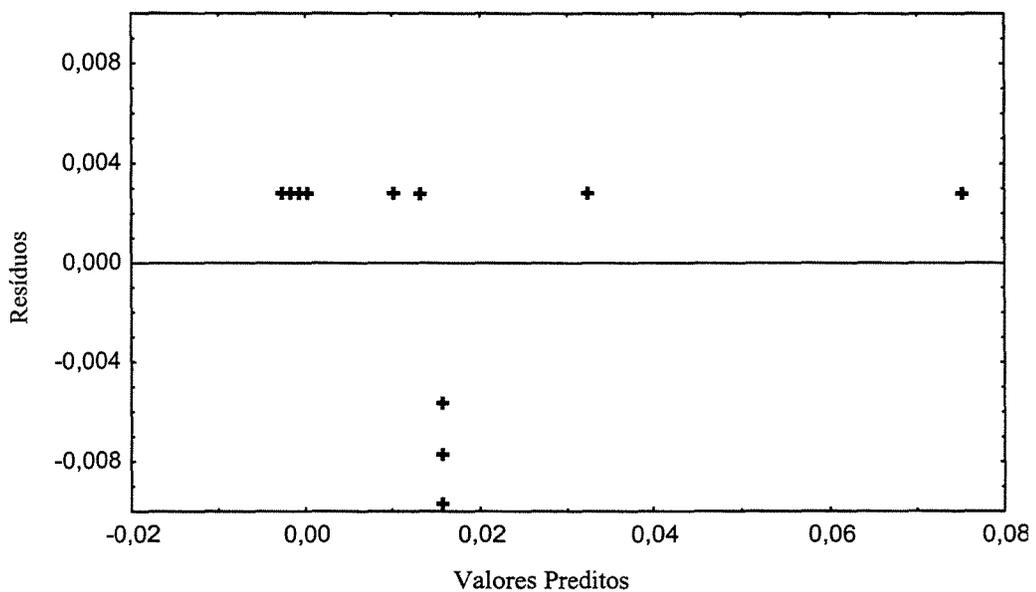


Figura 4.4-10 – Distribuição dos resíduos da bandeja 1

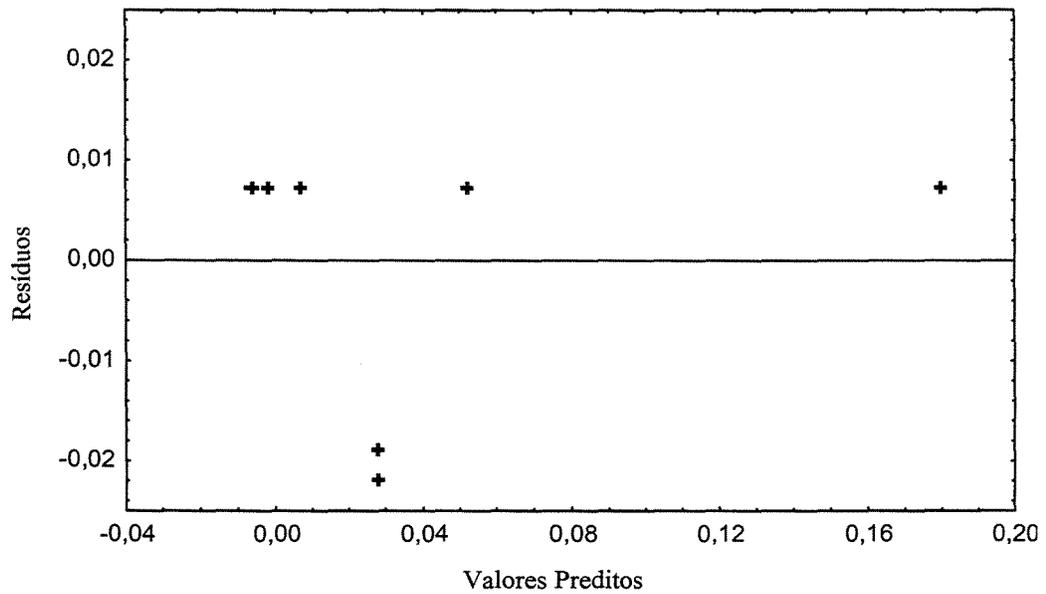


Figura 4.4-11 – Distribuição dos resíduos da bandeja 2

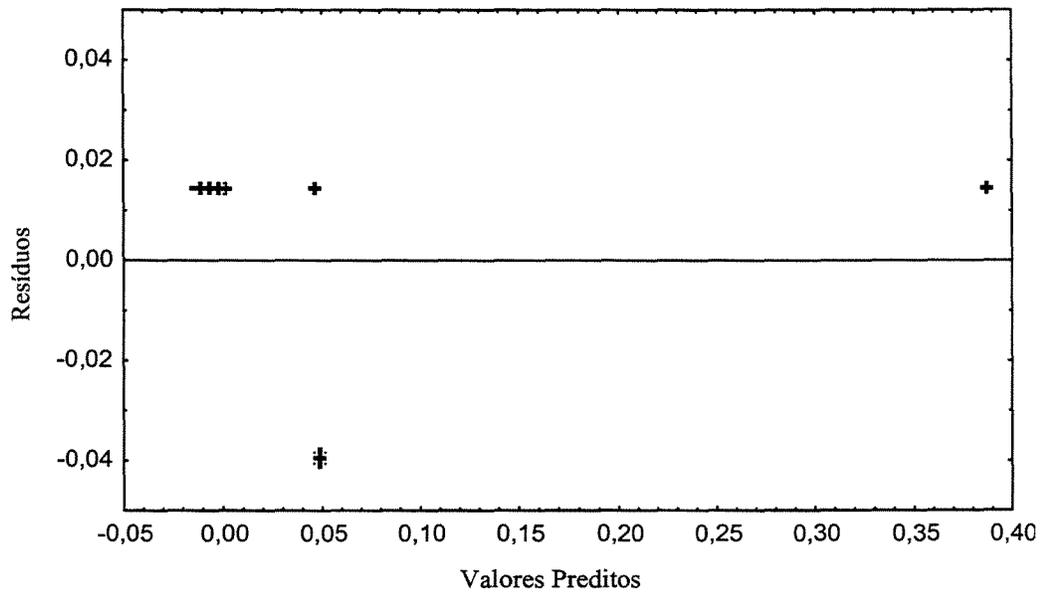


Figura 4.4-12 – Distribuição dos resíduos da bandeja 3

Para a resposta X_f/X_o , nas três bandejas, foi observado que o modelo estatístico proposto não é adequado para a descrição do processo de secagem convectiva em leito fixo, mesmo apresentando altos valores do coeficiente de determinação R^2 .

Apesar do modelo estatístico não ser preditivo é possível a análise da tendência da resposta baseada nos efeitos significativos encontrados.

A não inclusão de algumas variáveis no planejamento experimental, como por exemplo: umidade relativa do ar e umidade inicial do material, bem como a faixa dos valores obtida para resposta ser muito pequena são as possíveis causas para a não predição do modelo.

4.5 Análise da cinética de secagem para a alga marinha *Sargassum* sp.

De acordo com o planejamento estatístico foram realizados os experimentos de secagem para obtenção de dados experimentais da cinética e da taxa de secagem para a alga marinha *Sargassum* sp, representadas no anexo A pelas Figuras A1 a A12, e nos dados das Tabelas A1 a A12.

Não foi possível relacionar os experimentos de secagem com o teor de umidade de equilíbrio da alga marinha *Sargassum* sp visto que esta propriedade do material não foi determinada para as temperaturas adotadas nos experimentos . A faixa do teor de umidade final na bandeja 1 foi de 0,000 a 0,603 $\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{ss}}$, na bandeja 2: 0,000 a 1,425 $\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{ss}}$ e na bandeja 3: 0,005 a 2,995 $\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{ss}}$. Para os teores de umidade muito alto obtidos, o que prejudica a segura armazenagem do material, os valores das variáveis operacionais devem ser modificados, para que sejam atingidos teores de umidades finais mais baixos, com o devido cuidado para não promover perdas que venham a comprometer a viabilidade do processo de bioadsorção.

Para o ajuste não linear dos dados experimentais da cinética de secagem são usados os modelos empíricos: simplificado da difusão, representado na Equação 3.3 e o de Page, dado pela Equação 3.4.

Os valores das constantes K e dos coeficientes de correlação R^2 , obtidos no ajuste não linear pelo modelo simplificado da difusão aplicado para a razão X/X_o da alga marinha *Sargassum* sp em função do tempo estão indicados na Tabela 4.5-1, que também mostra os coeficientes de difusão efetivos, D_{ef} , para cada experimento de secagem. O modelo simplificado da difusão deve ser usado apenas para ajustar os dados experimentais do

período de taxa decrescente, porém neste trabalho, os dados experimentais dos dois períodos, taxas constante e decrescente, foram ajustados por esse modelo. Em virtude disso, os valores dos coeficientes de correlação são apenas razoáveis, principalmente para a bandeja 3 do ensaio 1, que apresentou apenas o período de taxa constante. Assim o coeficiente de difusão efetivo, D_{ef} , da bandeja 3 do ensaio 1 não tem significado físico.

Na Tabela 4.5-2 são apresentados os valores das constantes e dos coeficientes de correlação, obtidos nos ajustes linear e não linear pelo modelo de Page para a razão X/X_0 da alga marinha *Sargassum* sp com o tempo, nos períodos de secagem à taxa constante e decrescente. Para estes ajustes foram descartados os dados experimentais que correspondiam ao período de acomodação.

Através dos coeficientes de correlação de ambos os modelos, verificou-se um razoável ajuste do modelo simplificado da difusão e um excelente ajuste do modelo não linear de Page aos pontos experimentais correspondentes ao período de taxa decrescente. Os métodos de otimização usados para o ajuste dos modelos citados foram o Quasi-Newton e simplex Quasi-Newton, com 1000 iterações e tolerância de 0,0001.

Tabela 4.5-1 - Ajuste do teor de umidade parametrizada com relação à umidade inicial da alga marinha *Sargassum* sp com o tempo, utilizando o primeiro termo da equação da difusão para as três bandejas analisadas

$$\frac{X}{X_0} = \frac{8}{\pi^2} \exp(-Kt) \quad (3.3)$$

Ensaio	Bandejas	K	R ²	D _{ef} × 10 ³ (cm ² /s)
1	1	0,05	0,97071	0,13
	2	0,03	0,92080	0,07
	3	0,01	0,75073	0,03
2	1	0,17	0,97879	0,44
	2	0,12	0,96508	0,31
	3	0,08	0,95692	0,21
3	1	0,11	0,97471	0,29
	2	0,07	0,95790	0,18
	3	0,04	0,91733	0,12
4	1	0,26	0,97793	0,68
	2	0,26	0,96193	0,68
	3	0,17	0,95983	0,44
5	1	0,05	0,98335	0,13
	2	0,03	0,95738	0,08
	3	0,02	0,92497	0,06
6	1	0,23	0,98123	0,60
	2	0,13	0,97026	0,33
	3	0,07	0,94301	0,19
7	1	0,08	0,98366	0,21
	2	0,07	0,96826	0,18
	3	0,04	0,95152	0,11
8	1	0,46	0,98073	1,22
	2	0,25	0,94004	0,65
	3	0,17	0,93430	0,44
9	1	0,16	0,97980	0,42
	2	0,13	0,97360	0,35
	3	0,08	0,95768	0,22
10	1	0,18	0,98001	0,49
	2	0,11	0,97144	0,29
	3	0,08	0,95400	0,20
11	1	0,23	0,98038	0,61
	2	0,16	0,97162	0,41
	3	0,09	0,95529	0,23
12	1	0,21	0,97983	0,55
	2	0,14	0,96989	0,36
	3	0,08	0,94788	0,21

Tabela 4.5-2 - Ajuste do teor de umidade parametrizada com relação à umidade inicial da alga marinha *Sargassum* sp com o tempo, utilizando as equações da reta e de Page, para os períodos à taxa de secagem constante e decrescente, respectivamente para as três bandejas analisadas

Ensaio	B	$\frac{X}{X_0} = a + bt \quad (3.2)$			$\frac{X}{X_0} = k \exp(-nt^d) \quad (3.4)$			
		<i>a</i>	<i>b</i>	R ²	<i>k</i>	<i>n</i>	<i>d</i>	R ²
1	1				1,00	0,07	0,95	0,99945
	2	0,99	-0,02	0,99901	1,86	0,10	0,85	0,99998
	3	1,08	-0,02	0,99719				
2	1				1,00	0,27	0,84	0,99999
	2				1,02	0,09	0,24	0,99971
	3				1,04	0,08	1,08	0,99270
3	1				1,00	0,22	0,79	0,99856
	2				1,02	0,05	1,16	0,99632
	3	1,09	-0,04	0,99945	1,63	0,09	0,98	0,99634
4	1				1,00	0,53	0,68	0,99999
	2				1,02	0,12	1,59	0,99982
	3				1,03	0,08	1,46	0,99998
5	1	0,97	-0,04	0,98863	4,55	0,80	0,42	0,99977
	2	1,01	-0,02	0,99906	1,61	0,06	0,98	0,99634
	3	1,07	-0,02	0,99678	2,48	0,05	1,00	0,99534
6	1				1,00	0,41	0,76	0,99984
	2				1,01	0,05	1,50	0,99995
	3				1,04	0,02	1,68	0,99811
7	1				1,00	0,13	0,90	0,99908
	2				1,01	0,03	1,35	0,99840
	3	1,04	-0,03	0,99782	3,66	0,23	0,76	0,98767
8	1				1,00	1,20	0,48	0,99997
	2				1,56	0,63	0,86	0,99991
	3				1,17	0,13	1,39	0,99971
9	1				1,00	0,26	0,84	0,99884
	2				1,03	0,12	1,14	0,99945
	3				1,01	0,02	1,59	0,99909
10	1				1,00	0,37	0,72	0,99971
	2				1,03	0,09	1,17	0,99905
	3				1,01	0,02	1,64	0,99973
11	1				1,00	0,38	0,81	0,99972
	2				1,01	0,07	1,47	0,99971
	3				1,01	0,02	1,75	0,99935
12	1				1,00	0,43	0,71	0,99976
	2				1,00	0,05	1,54	0,99987
	3				1,04	0,03	1,53	0,99833

B = Bandejas

Os valores calculados para os coeficientes de difusão efetivos em todos os experimentos, mostrados na Tabela 4.5-3, foram resultados esperados, pois os mesmos são diretamente proporcionais à temperatura. Os coeficientes de difusão efetivos diminuem à medida que as temperaturas decrescem ao longo do secador, ou seja, da bandeja 1 para a bandeja 3.

Nas Figuras 4.5-1, 4.5-2, 4.5-3 e 4.5-4 são ilustradas curvas típicas de secagem da alga marinha *Sargassum* sp, sendo as curvas de secagem da Figura 4.5-1 (X versus t), obtidas experimentalmente. As curvas de secagem da Figura 4.5-2 foram obtidas pela parametrização da umidade da alga com relação à sua umidade inicial e , a partir dela, através de ajuste ao modelo linear para os pontos experimentais onde ocorreu secagem à taxa constante, e ao modelo de Page (PAGE, 1949) da parte não linear, foram obtidas as curvas de taxa de secagem em função do tempo, mostradas na Figura 4.5-3, e em função da razão X/X_o , na Figura 4.5-4. O ensaio 5 foi escolhido para exemplificação, pois nas condições operacionais deste experimento foi possível observar as taxas constante e decrescente nas três bandejas.

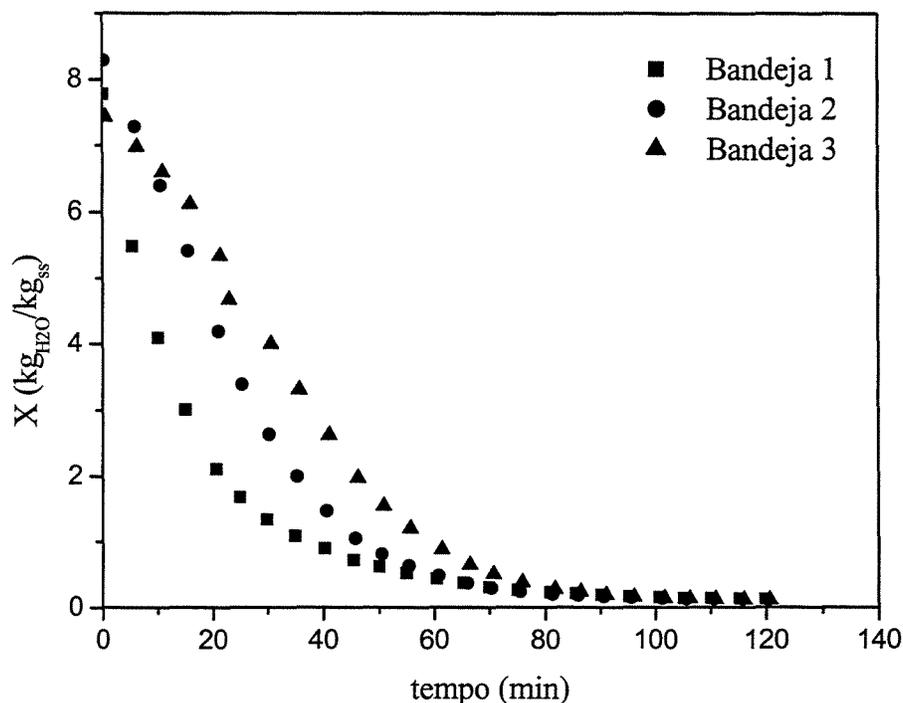


Figura 4.5-1– Umidade em função do tempo - Curvas de secagem da alga marinha *Sargassum* sp para o ensaio 5: $T = 40^\circ\text{C}$, $v = 0,3\text{m/s}$ e $t = 120\text{min}$

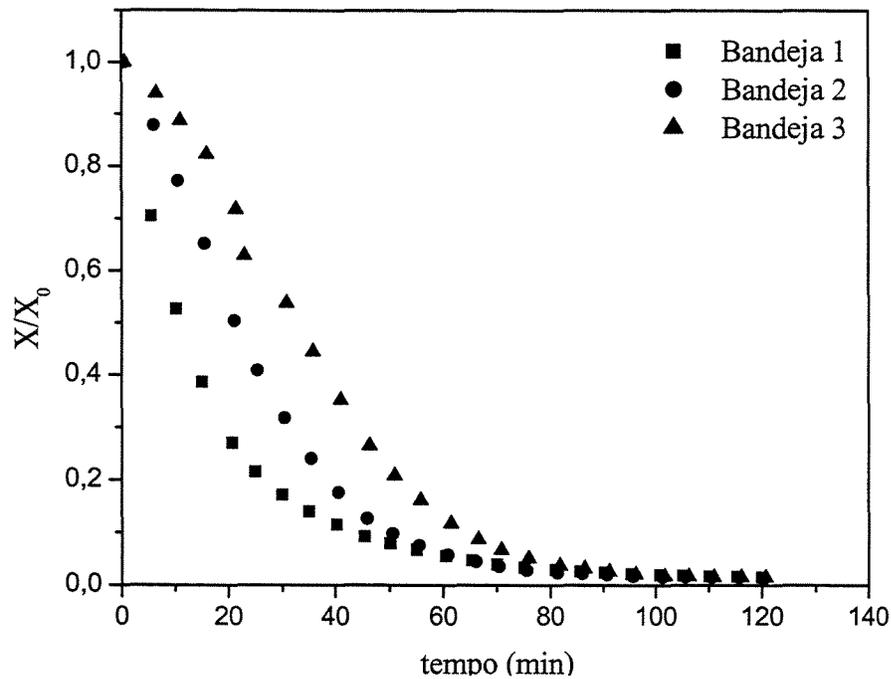


Figura 4.5-2 – Umidade adimensional em função do tempo - Curvas de secagem parametrizadas da alga *Sargassum* sp para o ensaio 5: $T = 40^{\circ}\text{C}$, $v = 0,3\text{m/s}$ e $t = 120\text{min}$

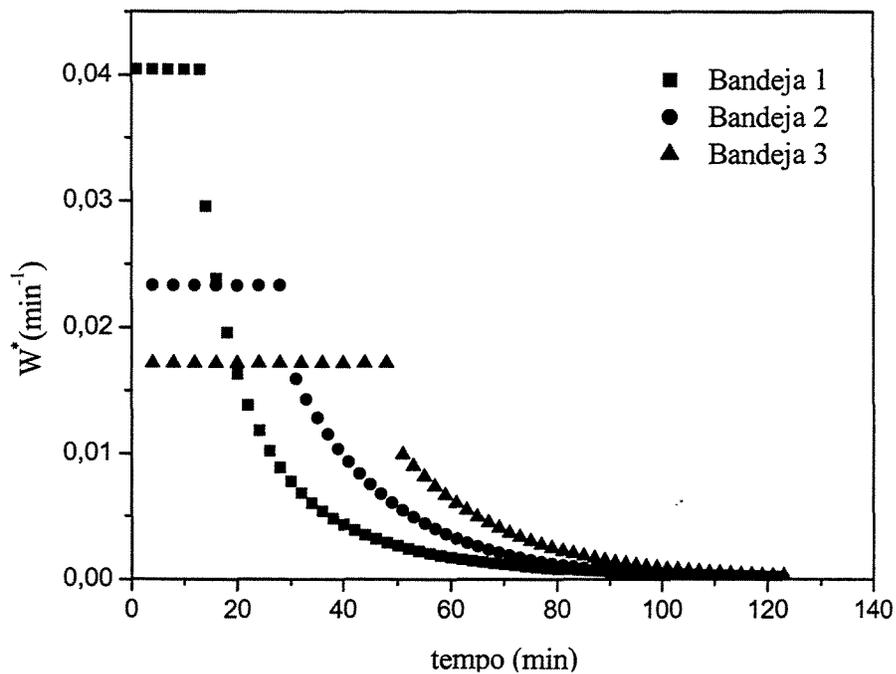


Figura 4.5-3 – Taxa de secagem em função do tempo - Curvas da taxa de secagem em função do tempo para o ensaio 5: $T = 40^{\circ}\text{C}$, $v = 0,3\text{m/s}$ e $t = 120\text{min}$

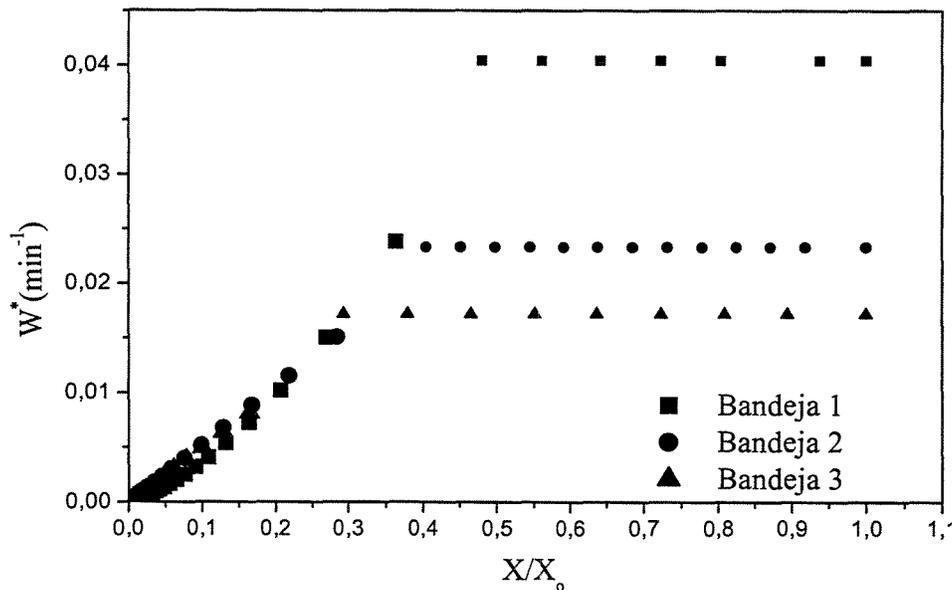


Figura 4.5-4 – Taxa de secagem em função da umidade adimensional - Curvas da taxa de secagem para o ensaio 5: $T = 40^\circ\text{C}$, $v = 0,3\text{m/s}$ e $t = 120\text{min}$

A cinética de secagem da alga marinha *Sargassum* sp nas três bandejas do secador foi analisada nas condições extremas do planejamento experimental, correspondentes aos ensaios 1 e 8. Foi possível observar que nas condições amenas, ensaio 1, a influência do posicionamento das bandejas foi bem mais pronunciado; mesmo entre as bandejas 1 e 2 a diferença nas curvas foi significativa; o material contido na bandeja 1 apresentou período de taxa decrescente, na bandeja 2 apresentou dois períodos: taxa constante e taxa decrescente e na bandeja 3 o material apresentou somente taxa constante. Esse comportamento é apresentado nas Figuras 4.5-5, 4.5-6 e 4.5-7. O ar mais quente e seco que atinge o material contido na bandeja 1 promove uma secagem mais rápida, não sendo possível identificar experimentalmente o período de taxa constante. No outro extremo, bandeja 3, o ar estando já úmido e resfriado promove apenas a secagem da umidade superficial do material, por convecção.

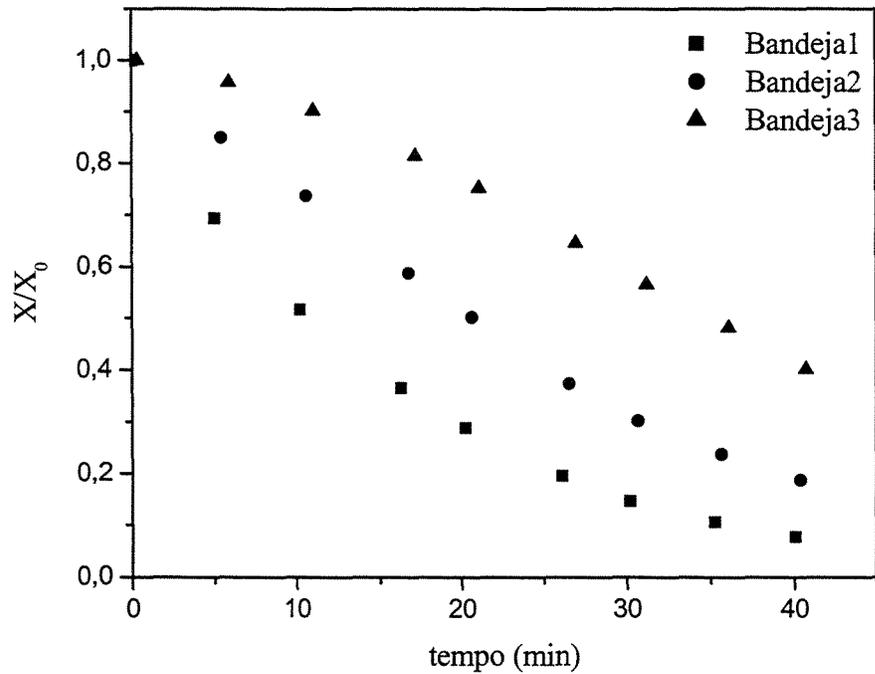


Figura 4.5-5 – Umidade adimensional em função do tempo - Curvas de secagem para o ensaio 1: $T = 40^{\circ}\text{C}$, $v = 0,3\text{m/s}$ e $t = 40\text{min}$

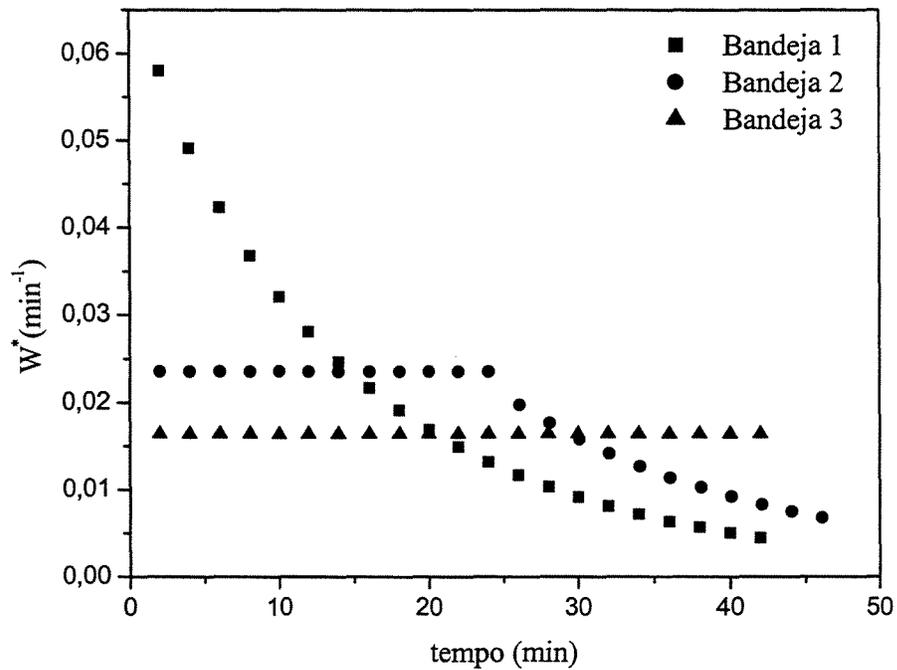


Figura 4.5-6 – Taxa de secagem em função do tempo - Curvas da taxa de secagem em função do tempo para o ensaio 1: $T = 40^{\circ}\text{C}$, $v = 0,3\text{m/s}$ e $t = 40\text{min}$

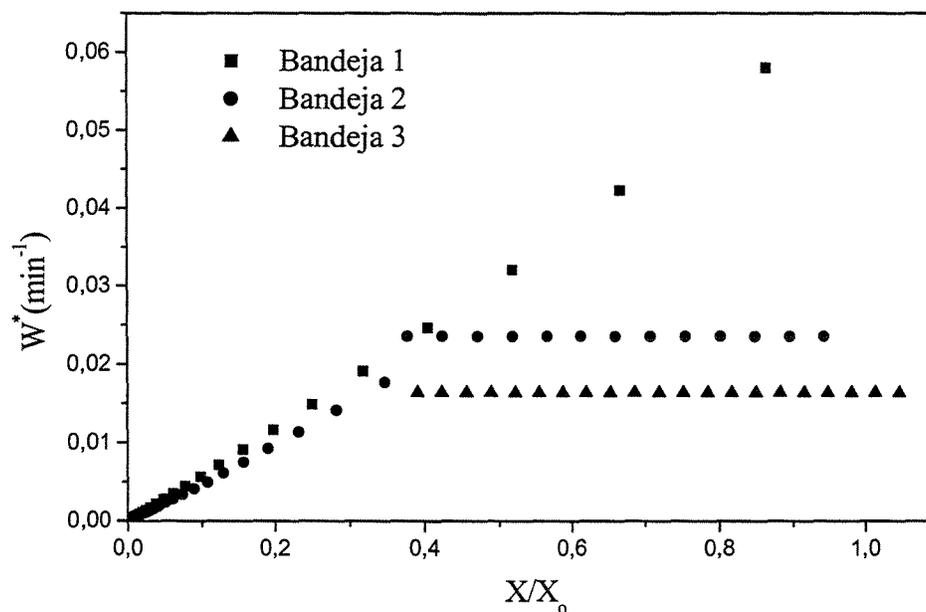


Figura 4.5-7 – Taxa de secagem em função da umidade adimensional - Curvas da taxa de secagem para o ensaio 1: $T = 40^\circ\text{C}$, $v = 0,3\text{m/s}$ e $t = 40\text{min}$

Nas condições drásticas, ensaio 8, não ocorreu influência no posicionamento das bandejas e as três bandejas apresentaram um único período de secagem: taxa decrescente. Os altos valores de temperatura e velocidade utilizados promoveram a rápida secagem do material até a condição de equilíbrio para as três bandejas. As Figuras 4.5-8, 4.5-9 e 4.5-10 ilustram comportamento descrito.

Portanto, a análise da cinética de secagem demonstrou que a alga marinha *Sargassum* sp apresenta água superficial, indicada pelo período de taxa constante, e água interna, comprovado pelo período de taxa decrescente, no qual a umidade interna do material é eliminada. Este resultado está de acordo com os resultados da análise estatística, que demonstrou efeitos significativos para temperatura e velocidade do ar de secagem, característica de materiais que apresentam umidades internas e de superfície.

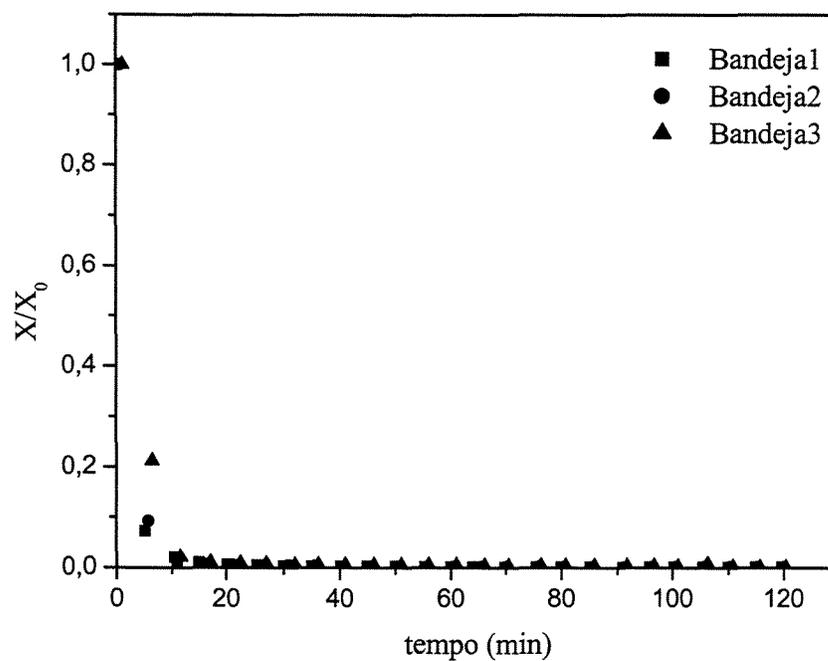


Figura 4.5-8 – Umidade adimensional em função do tempo - Curvas de secagem para o ensaio 8: $T = 110^{\circ}\text{C}$, $v=0,9\text{m/s}$ e $t = 120\text{min}$

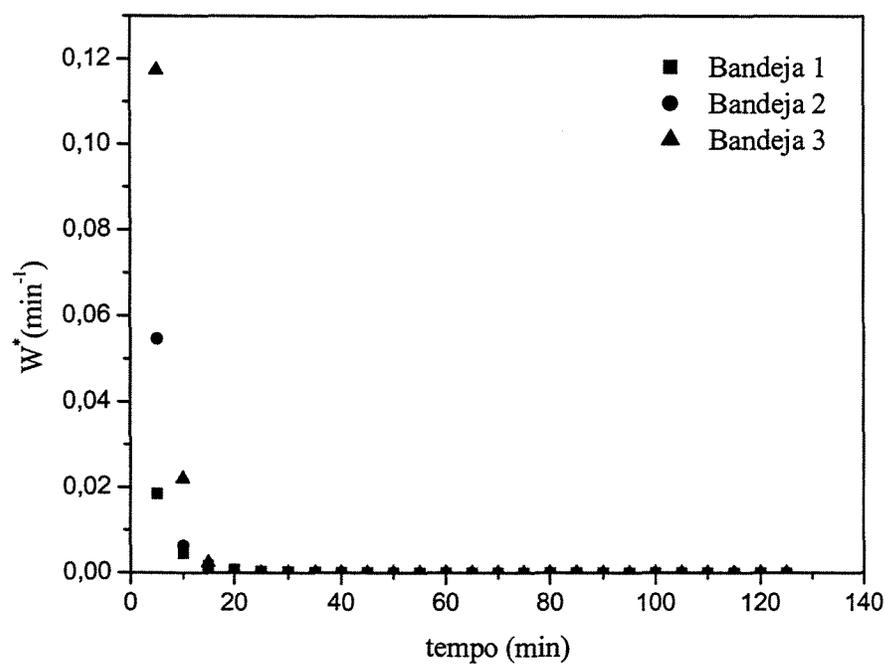


Figura 4.5-9 – Taxa de secagem em função do tempo - Curvas da taxa de secagem para o ensaio 8: $T = 110^{\circ}\text{C}$, $v=0,9\text{m/s}$ e $t = 120\text{min}$

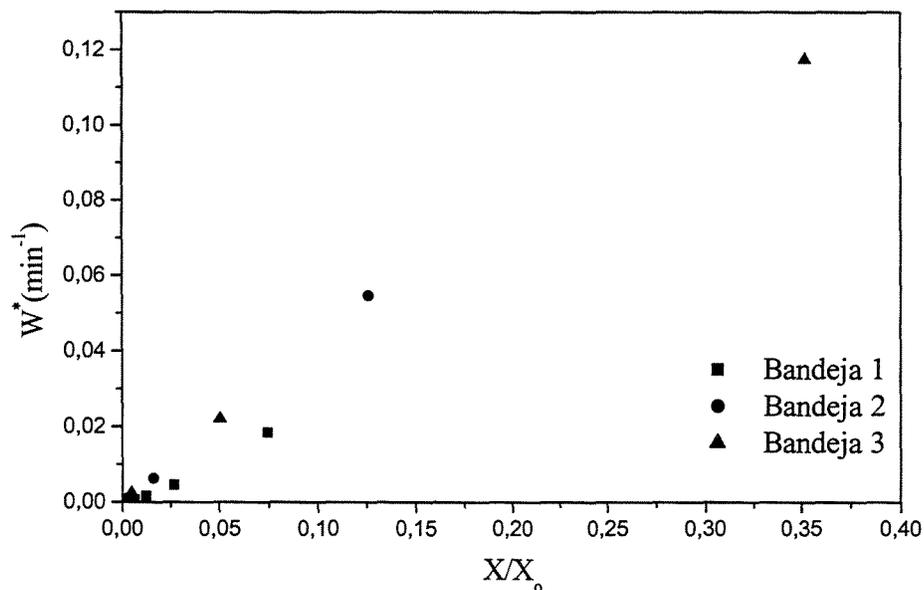


Figura 4.5-10 – Taxa de secagem em função da umidade adimensional - Curvas da taxa de secagem para o ensaio 8: $T = 110^\circ\text{C}$, $v = 0,9\text{m/s}$ e $t = 120\text{min}$

Visando estabelecer uma comparação dos perfis de umidade e de taxa de secagem em função das variáveis de entrada T , v e t são apresentadas as Figuras 4.5-11 a 4.5-19, as quais representam a influência que cada um desses parâmetros exerce sobre o teor de umidade adimensional da alga *Sargassum* sp (X/X_0) e sobre sua taxa de secagem, no decorrer da secagem. A influência da temperatura de secagem é mostrada nas Figuras 4.5-11, 4.5-12 e 4.5-13 (correspondendo aos ensaios experimentais 7, 8 e 9). Nas Figuras 4.5-14, 4.5-15 e 4.5-16 (correspondendo aos ensaios 6, 8 e 9) são mostrados os efeitos da velocidade do ar e as Figuras 4.5-17, 4.5-18 e 4.5-19 (correspondendo aos ensaios 2, 6 e 9) ilustram a influência do tempo de secagem da alga marinha *Sargassum* sp. Para essa análise foi escolhida a bandeja 1, entretanto, comportamento semelhante foi verificado para as demais bandejas.

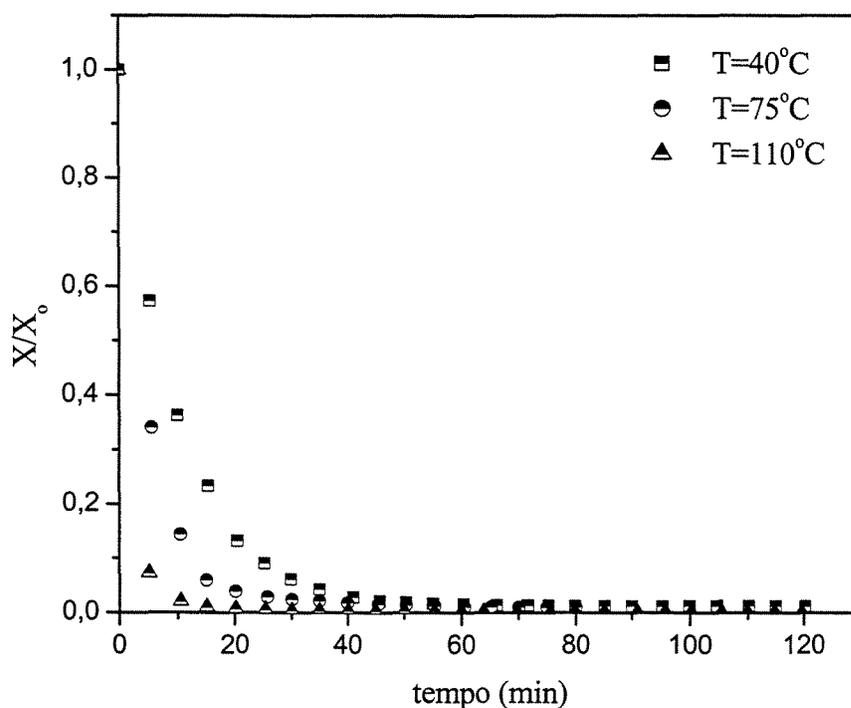


Figura 4.5-11 – Umidade adimensional em função do tempo - Influência da temperatura no perfil de umidade da alga *Sargassum* sp da bandeja 1, $v = 0,9$ m/s

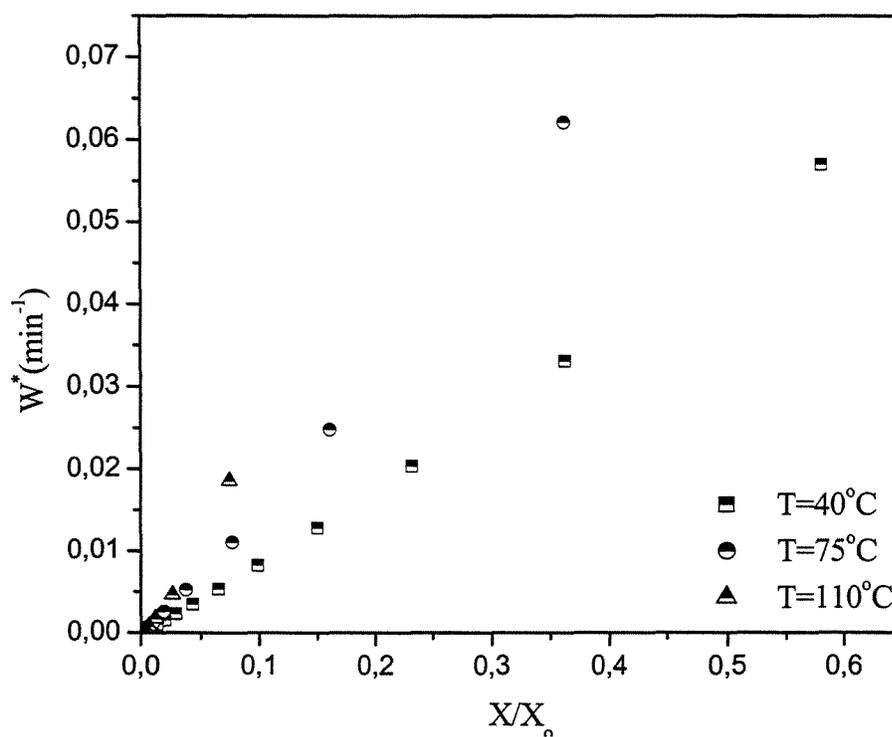


Figura 4.5-12 – Taxa de secagem em função da umidade adimensional - Influência da temperatura na taxa de secagem da alga *Sargassum* sp da bandeja 1, $v = 0,9$ m/s

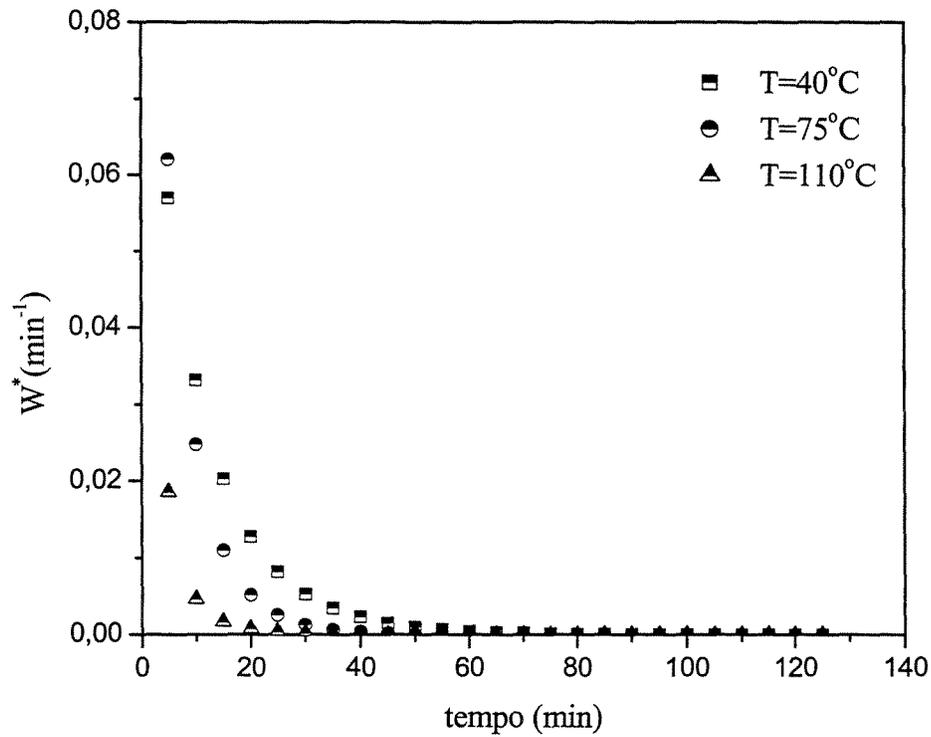


Figura 4.5-13 – Taxa de secagem em função do tempo - Influência da temperatura no perfil da taxa de secagem com o tempo para a alga *Sargassum* sp da bandeja 1, $v = 0,9$ m/s

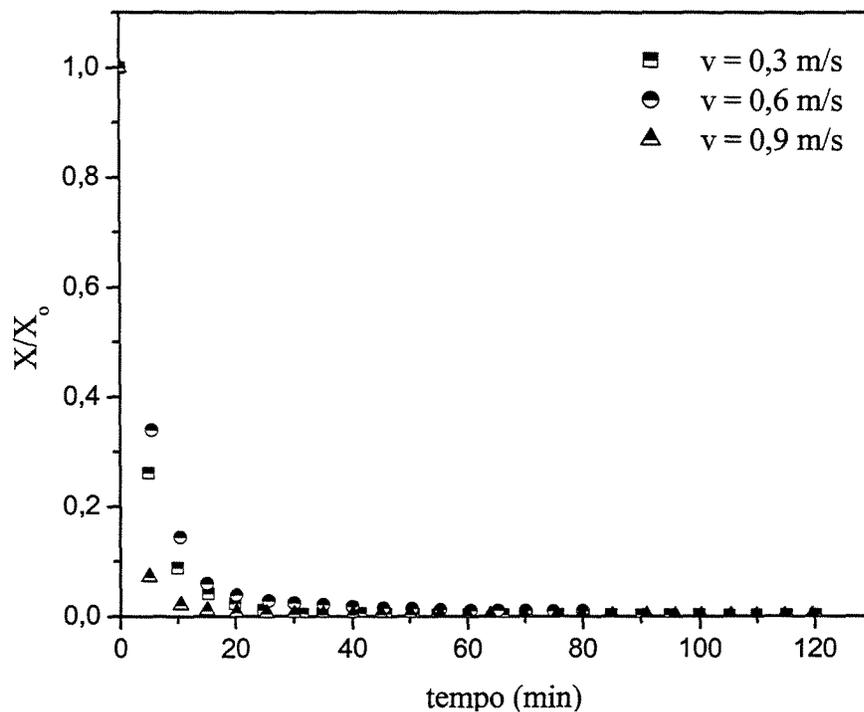


Figura 4.5-14 - Umidade adimensional em função do tempo - Influência da velocidade do ar no perfil de umidade da alga *Sargassum* sp da bandeja 1, $T = 110^\circ\text{C}$

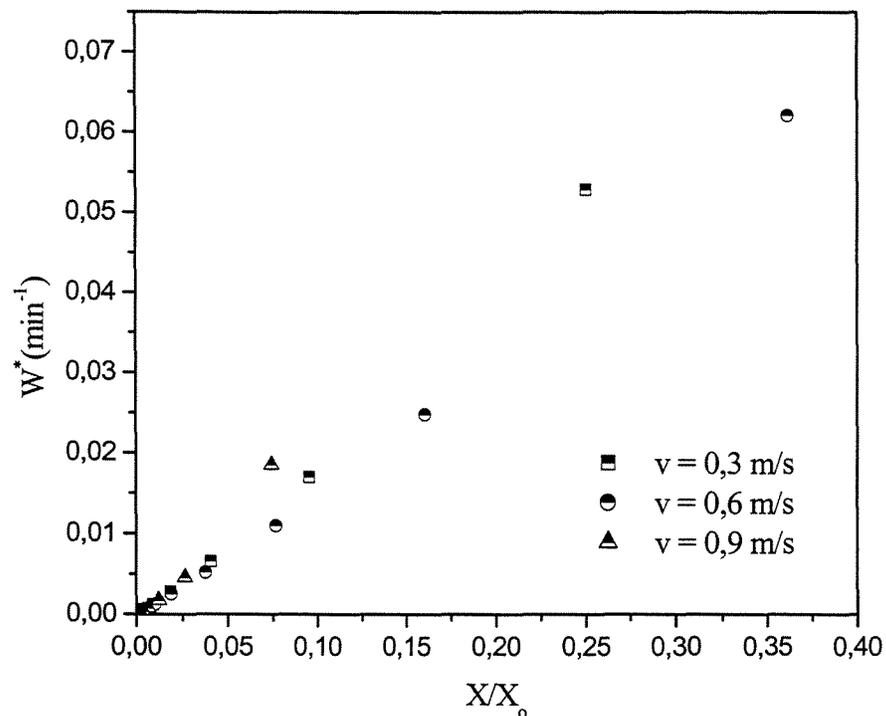


Figura 4.5-15 – Taxa de secagem em função da umidade adimensional - Influência da velocidade do ar na taxa de secagem da alga *Sargassum* sp da bandeja 1, $T = 110^\circ \text{C}$

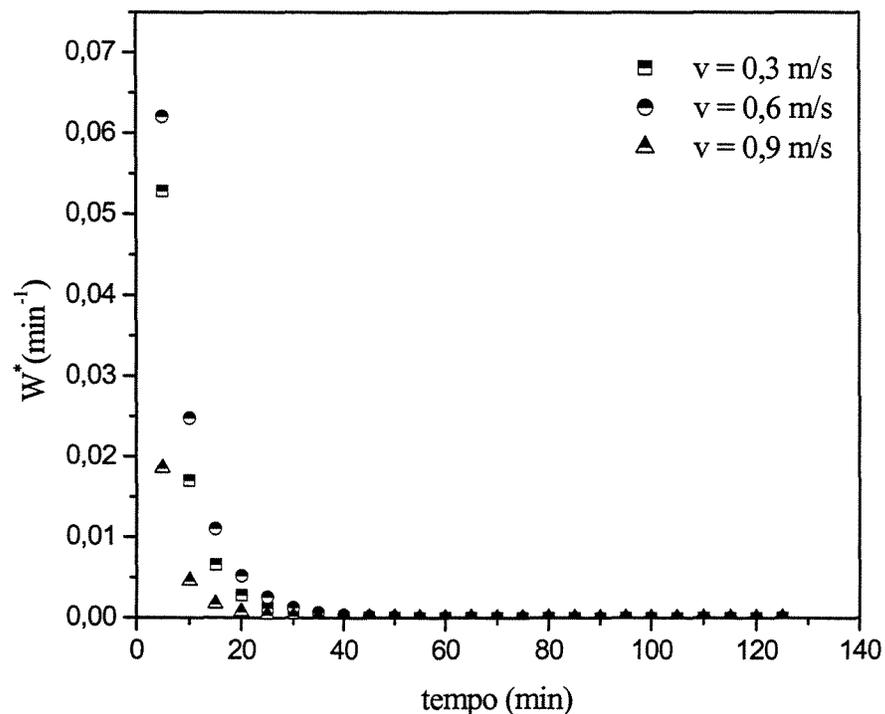


Figura 4.5-16 – Taxa de secagem em função do tempo - Influência da velocidade do ar no perfil da taxa de secagem com o tempo para a alga *Sargassum* sp da bandeja 1, $T = 110^\circ \text{C}$

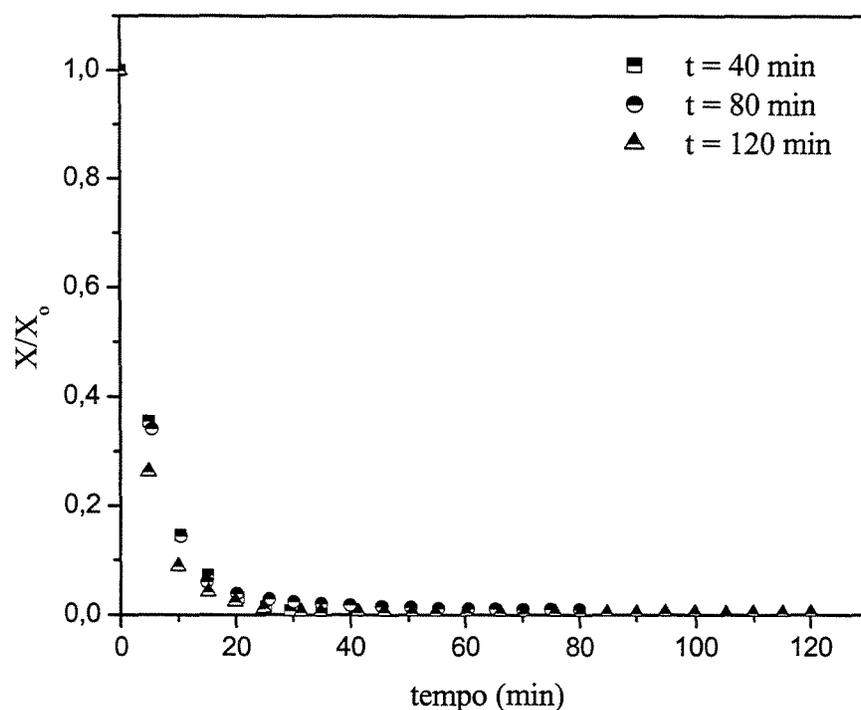


Figura 4.5-17 – Umidade adimensional em função do tempo - Influência do tempo de secagem no perfil de umidade da alga *Sargassum* sp da bandeja 1, $v = 0,3\text{m/s}$ e $T = 110^\circ\text{C}$

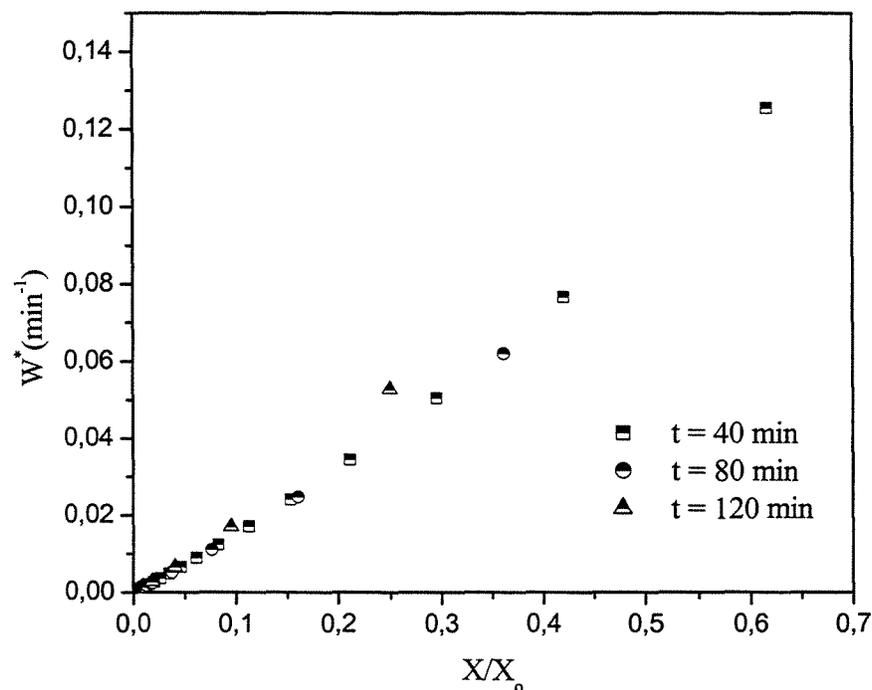


Figura 4.5-18 – Taxa de secagem em função da umidade adimensional - Influência do tempo de secagem no perfil de taxa de secagem da alga *Sargassum* sp da bandeja 1, $v = 0,3\text{m/s}$ e $T = 110^\circ\text{C}$

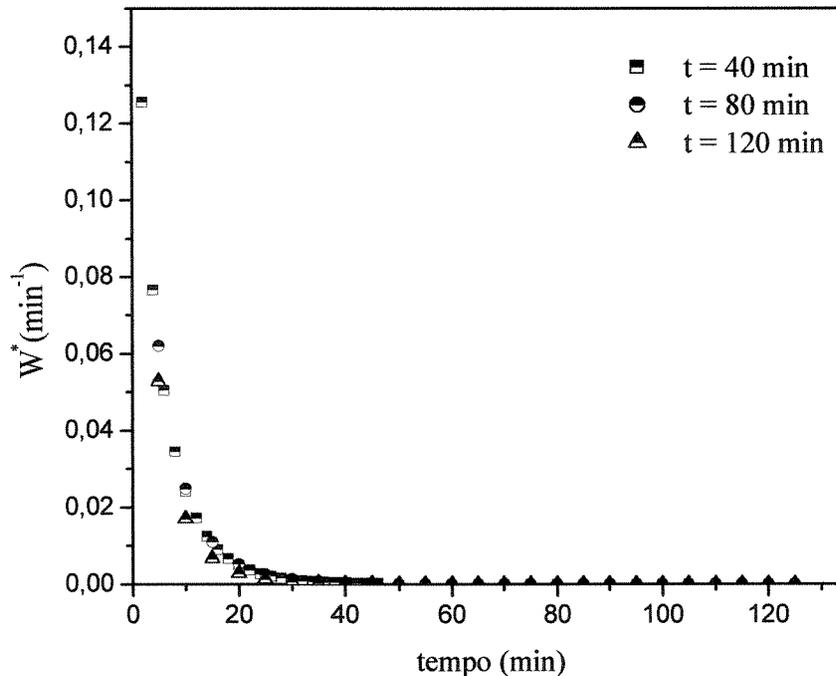


Figura 4.5-19 – Taxa de secagem em função do tempo - Influência do tempo de secagem no perfil da taxa de secagem com o tempo para a alga *Sargassum* sp da bandeja 1, $v = 0,3\text{m/s}$ e $T = 110^\circ\text{C}$

Analisando-se as curvas obtidas, verificou-se que as variáveis de entrada mencionadas anteriormente apresentam relevante influência não apenas para o valor X_f/X_o , como demonstrado na análise estatística discutida no item 3.5 mas também para a razão X/X_o ao longo das curvas de secagem, provocando uma diminuição em seu valor, estando de acordo com a teoria sobre a característica geral do processo de secagem.

Para a obtenção das curvas que mostram os efeitos das variáveis de entrada T , v e t na cinética de secagem da alga *Sargassum* sp, foram escolhidos os dois valores extremos de cada variável e seu valor médio (código: 0), de modo que a cada variação de uma delas, as outras duas variáveis permaneceram constantes no ponto central (ensaio 9).

Verificou-se através das figuras que a temperatura do ar contribui para a eficiência da secagem e que para valores elevados de temperatura do ar, ocorre rápida perda de umidade do material e elevadas taxas de secagem; a velocidade do ar influencia na secagem de maneira semelhante à temperatura, ou seja, para elevados valores de velocidade têm-se

perdas rápidas de umidade do material. Entretanto, verifica-se uma influência preponderante da temperatura sobre a velocidade do ar, da mesma forma que obtido na análise estatística. O tempo de processamento na cinética de secagem é a variável que apresenta menor influência no teor de umidade da alga *Sargassum* sp, mostrando alta reprodutibilidade dos dados experimentais. Este resultado parece diferir do obtido no planejamento experimental, onde o tempo de secagem era o segundo efeito mais significativo. Entretanto, vale salientar que a resposta analisada no planejamento experimental era a umidade final parametrizada em relação à umidade inicial.

4.6 - Análise do encolhimento da alga marinha *Sargassum* sp

Durante os experimentos de secagem, foi observado considerável encolhimento do material, característica peculiar de materiais biológicos com elevado teor de umidade inicial. O encolhimento nos materiais depende principalmente da sua geometria e das condições de secagem. A Figura 4.6-1 apresenta foto da alga marinha *Sargassum* sp antes e após a secagem nas condições experimentais do ensaio 8 ($T=110^{\circ}\text{C}$, $v=0,9\text{m/s}$ e $t=120\text{min}$).

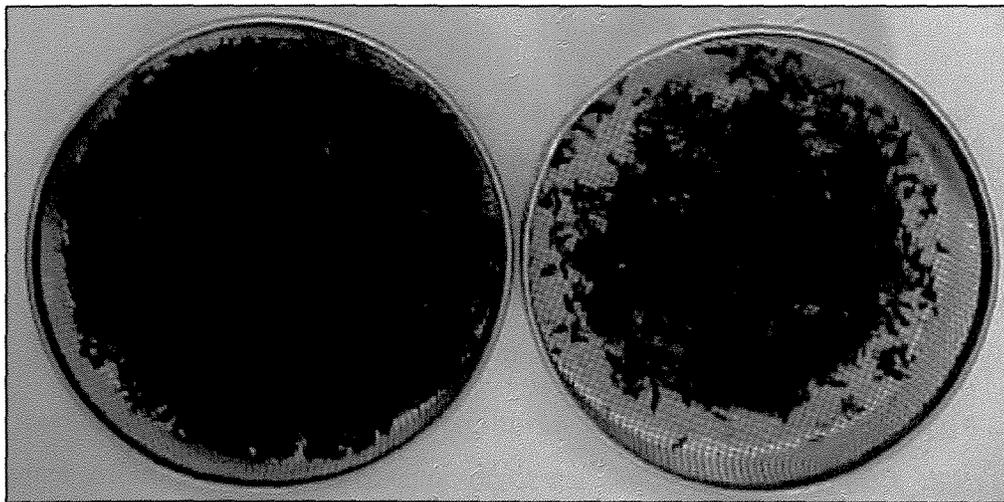


Figura 4.6-1 – Foto da *Sargassum* sp antes e após a secagem nas condições experimentais do ensaio 8: $T=110^{\circ}\text{C}$, $v=0,9\text{m/s}$ e $t=120\text{min}$

De acordo com o procedimento descrito no item 3.6 foi construída a Figura 4.6-2, que mostra o volume do leito de alga parametrizado com relação ao volume inicial em função do tempo de secagem para os ensaios 1 e 8. Os comportamentos verificados para os ensaios são os esperados, uma vez que as condições operacionais do ensaio 8 são as mais drásticas do planejamento experimental e as do ensaio 1 são as condições amenas, conseqüentemente, o volume do material no ensaio 8 diminui em menor tempo que o do ensaio 1, atingindo o estado estacionário em torno de 30 minutos. Verificou-se também uma tendência de estabilização no mesmo valor de volume final para os dois ensaios em aproximadamente 0,5 vezes o volume inicial. A acentuada diminuição do volume é uma importante vantagem da secagem para o armazenamento e transporte do material, além da diminuição do peso e não deterioração da alga pela proliferação de fungos.

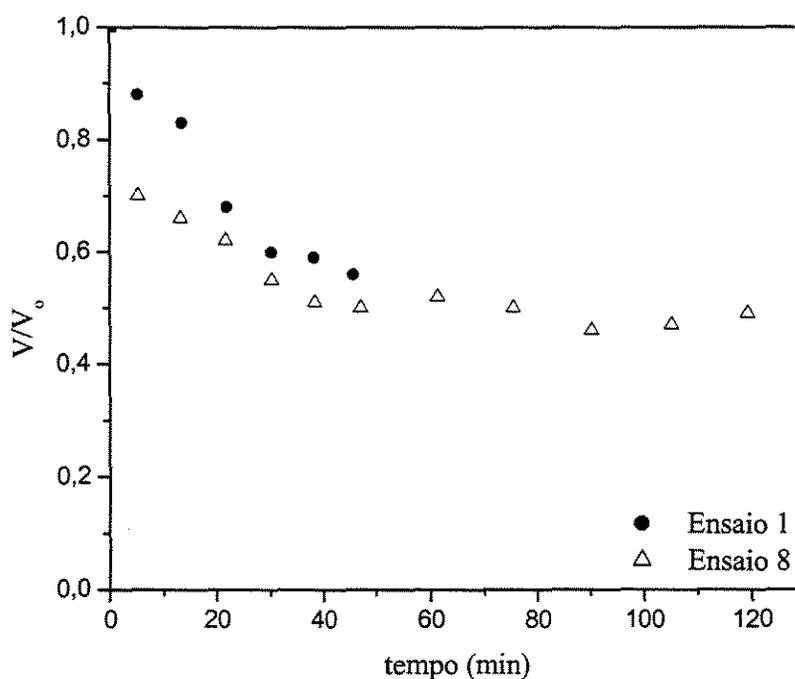


Figura 4.6-2 – Volume parametrizado em função do tempo – Variação do volume da alga marinha *Sargassum* sp nos ensaios 1 e 8

4.7 – Análise do processo de bioadsorção do cromo na alga marinha *Sargassum sp*

Os ensaios de cinética de bioadsorção foram realizados de acordo com o procedimento experimental descrito no item 3.7 do Capítulo 3, utilizando a alga *Sargassum sp* dos experimentos de secagem 1, 3, 7, 8 e 9; sendo suas condições operacionais descritas na Tabela 4.1.1.

As Figuras 4.7-1, 4.7-2 e 4.7-3 representam as cinéticas do processo, a curva de ruptura e da capacidade de remoção, respectivamente, e são baseadas nos resultados apresentados na Tabela 4.7-1, obtidos para o processo de bioadsorção do cromo na alga marinha *Sargassum sp*, seca sob diferentes condições operacionais.

Tabela 4.7-1 – Cinética de bioadsorção do cromo na alga marinha *Sargassum sp* seca sob diferentes condições operacionais.

Tempo (min)	C_1 (mg/l)	C_3 (mg/l)	C_7 (mg/l)	C_8 (mg/l)	C_9 (mg/l)	Q_1 (mg/g)	Q_3 (mg/g)	Q_7 (mg/g)	Q_8 (mg/g)	Q_9 (mg/g)
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
20	160	218	140	104	152	3,456	3,272	3,465	3,528	3,438
25	356	384	368	320	312	4,120	3,873	4,124	4,230	4,122
30	520	484	468	504	456	4,581	4,326	4,599	4,707	4,635
35	604	548	528	592	552	4,903	4,686	4,984	5,031	5,013
40	652	586	560	656	616	5,150	4,988	5,317	5,270	5,301
45	660	606	608	664	620	5,366	5,258	5,605	5,468	5,551
55	664	644	668	692	664	5,785	5,733	6,059	5,823	5,996
65	668	660	648	692	688	6,194	6,147	6,469	6,147	6,365
75	676	658	684	692	704	6,590	6,545	6,860	6,471	6,689
105	684	674	676	696	688	7,724	7,693	7,940	7,430	7,661
135	688	676	696	700	700	8,818	8,780	8,980	8,361	8,647
165	688	684	700	700	696	9,898	9,833	9,938	9,279	9,605
195	692	690	696	692	680	10,964	10,838	10,897	10,224	10,631

A concentração inicial do cromo em todos os ensaios de bioadsorção foi de aproximadamente 840mg/l, pois de acordo com HAYASHI (2002) e DÖNMEZ *et al* (1999) a capacidade de remoção do cromo pela alga marinha *Sargassum sp* é favorecida em altas concentrações.

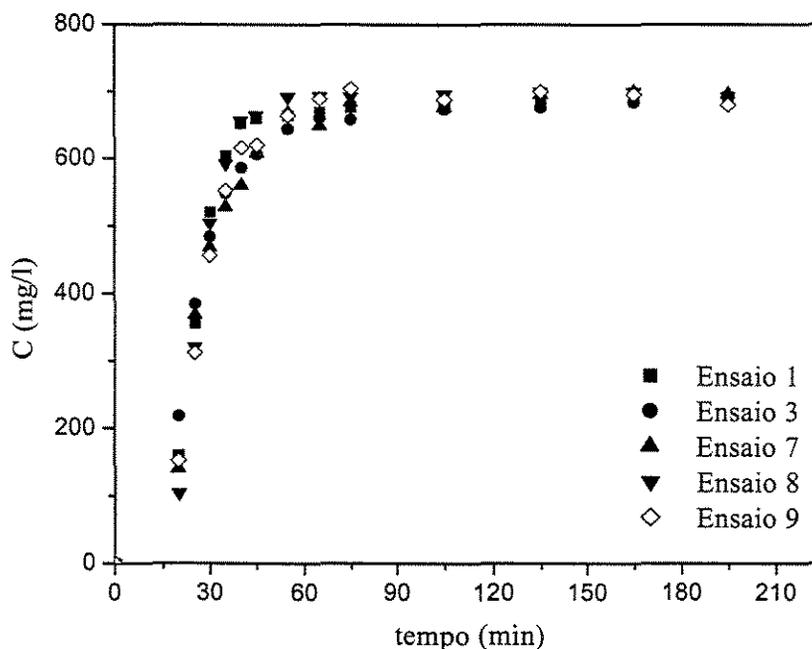


Figura 4.7-1 – Concentração em função do tempo - Curva de cinética da *Sargassum* sp: $m = 4,00$ g, $\text{pH} = 2,0$, vazão = $0,015$ ml/s, $\text{Co}_1 = 848$ ppm, $\text{Co}_3 = 836$ ppm, $\text{Co}_7 = 840$ ppm, $\text{Co}_8 = 836$ ppm e $\text{Co}_9 = 840$ ppm

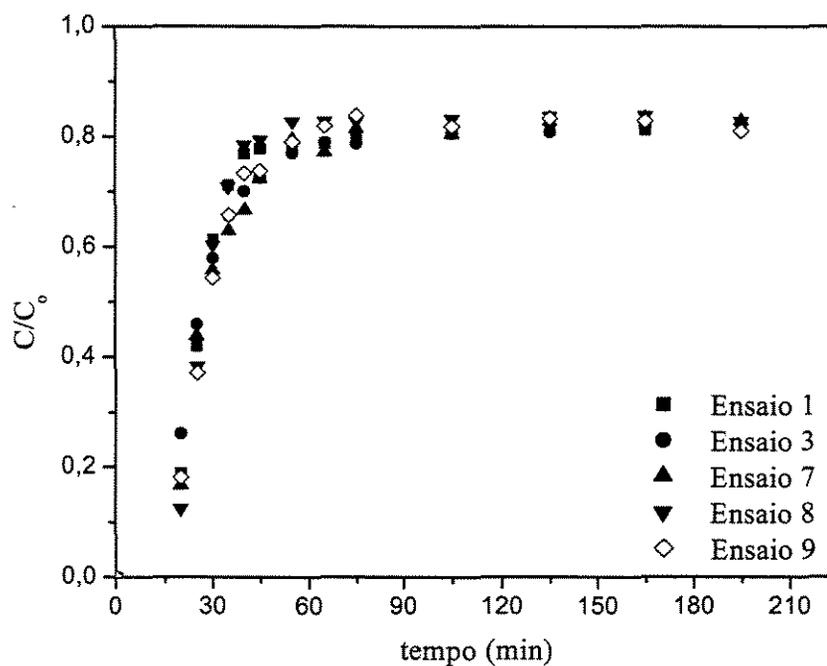


Figura 4.7-2 – Concentração adimensional em função do tempo - Curva de ruptura da *Sargassum* sp: $m = 4,00$ g, $\text{pH} = 2,0$, vazão = $0,015$ ml/s, $\text{Co}_1 = 848$ ppm, $\text{Co}_3 = 836$ ppm, $\text{Co}_7 = 840$ ppm, $\text{Co}_8 = 836$ ppm e $\text{Co}_9 = 840$ ppm

Observou-se através das Figuras 4.7-1 e 4.7-2 que a concentração de cromo no efluente aumenta com o tempo, indicando a redução da remoção deste metal pelo bioadsorvente. A saturação da alga *Sargassum* sp foi estabelecida em aproximadamente 60 minutos do processo para todas as condições de secagem. A maior remoção do cromo pelo bioadsorvente estudado ocorreu nos 25 minutos iniciais do processo.

Os ensaios de bioadsorção proporcionam uma avaliação da capacidade de remoção do cromo pela alga marinha *Sargassum* sp durante o tempo de contato da solução de metal na coluna de biomassa. A capacidade de remoção de cromo (Q) foi calculada a partir das concentrações de equilíbrio e inicial através da Equação 3.6, apresentada no capítulo 3.

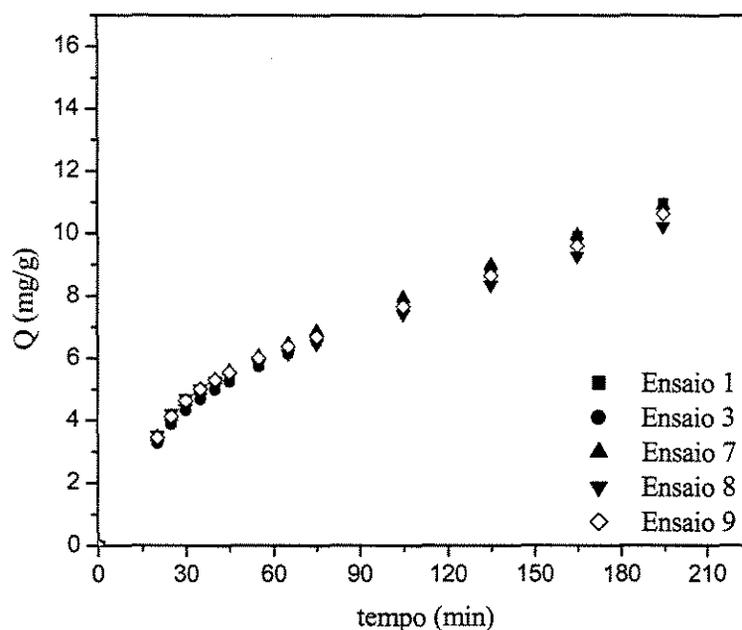


Figura 4.7-3 – Capacidade de remoção em função do tempo - Curva de cinética de bioadsorção da *Sargassum* sp: $m = 4,00$ g, $\text{pH} = 2,0$, $\text{vazão} = 0,015$ ml/s, $\text{Co}_1 = 848$ ppm, $\text{Co}_3 = 836$ ppm, $\text{Co}_7 = 840$ ppm, $\text{Co}_8 = 836$ ppm e $\text{Co}_9 = 840$ ppm

Através da Figura 4.7-3 foi possível observar que no intervalo de tempo de 0 a 120 minutos ocorreu um aumento na capacidade de remoção da alga marinha *Sargassum* sp, variando de 3mg/g a 8mg/g, respectivamente, sendo esse mesmo valor em todos os ensaios de secagem. A partir de 120 minutos ocorreu uma discreta variação entre os ensaios, tendo o ensaio 1 apresentado maior capacidade de remoção, ou seja, 10,964mg/g; seguido do ensaio 7, que apresentou uma capacidade de remoção de 10,897mg/g, verificou-se,

contudo, que o bioadsorvente não se encontra totalmente saturado. No entanto, em termos de condições viáveis de processo pode-se considerar que o tempo de operação para a remoção do cromo deverá ser de 120 minutos.

Dos resultados obtidos verificou-se que a secagem nas diferentes condições utilizadas, como preparação do bioadsorvente não forneceu diferenças significativas no rendimento do processo de remoção. Contudo, faz-se necessário estabelecer uma condição inicial de teor de umidade do bioadsorvente para manutenção controlada do processo e, principalmente, para conservação deste bioadsorvente em condições adequadas para a não proliferação de fungos que poderiam interferir no processo de bioadsorção.

4.8 – Análise da alga *Sargassum* sp pelo EDX

Esta análise foi realizada de acordo com procedimento do item 3.7-4 para determinar o tipo e a quantidade (%) de elementos que constituem a alga estudada, sendo as análises efetuadas isoladamente no caule, na folha e no receptáculo. A Tabela 4.8-1 mostra os resultados das análises para a *Sargassum* sp “in natura” e para os ensaios de secagem 1, 3, 7, 8 e 9. Na alga “in natura” estão presentes os elementos: carbono, oxigênio, sódio, magnésio, alumínio, silício, enxofre, cloro, potássio, cálcio e ferro; após o processo de bioadsorção, foi observado a presença do cromo, com quantidades variando de acordo com a parte da alga analisada. Este estudo é apenas indicativo, visto que foi analisado apenas um ponto em cada parte da alga.

Pelos resultados apresentados na Tabela 4.8-1 pode-se verificar que a parte da alga que mais bioadsorve o elemento cromo é a folha, em todos os ensaios de secagem analisados e o ensaio 1 foi o que apresentou a maior quantidade de cromo bioadsorvido, confirmando os dados da Tabela 4.7-1.

Tabela 4.8-1 – Elementos que constituem a alga *Sargassum* sp – cromo bioadsorvido

Cond. Parte Elemento	“in natura”			1			3			7			8			9		
	CL	FL	RCT	CL	FL	RCT	CL	FL	RCT	CL	FL	RCT	CL	FL	RCT	CL	FL	RCT
C (%)	47.54	36.22	52.23	38,61	37,34	48,32	37,37	37.38	36.44	53.60	35.96	50.20	42.96	36.77	57.00	52.14	39.69	42.12
O(%)	38.54	51.51	40.13	48,04	52,19	42,61	49,00	49.97	51.19	39.83	54.24	42.51	48.08	51.82	37.28	42.07	48.75	47.73
Na(%)	0.15	0.26	0.14	0,44	0,42	0,21	0.36	0.41	0.27	0.05	0.07	0.05	0.04	0.01	0.01	0.06	0.02	0.05
Mg(%)	0.77	1.27	0.81	0,27	0,18	0,22	0.65	0.58	0.62	0.33	0.67	0.42	0.56	0.64	0.34	0.61	0.79	0.64
Al(%)	0.57	0.54	0.94	0,71	0,63	1,44	0.76	0.20	1.19	0.45	0.89	0.47	0.38	0.15	0.48	0.16	0.94	0.89
Si(%)	0.69	0.97	2.12	1,81	1,32	3,22	1.43	0.53	2.74	0.78	1.70	0.87	0.76	0.35	1.13	0.28	1.78	2.01
S(%)	1.61	3.37	0.97	4,13	2,19	1,12	4.00	3.03	1.88	1.79	1.89	2.47	2.24	2.94	0.46	2.18	2.27	1.53
Cl(%)	0.33	0.09	0.02	0,04	0,05	0,06	0.06	0.09	0.04	0.07	0.06	0.06	0.05	0.05	0.05	0.06	0.13	0.07
K(%)	0.92	1.04	0.40	2,98	1,48	0,82	2.01	1.70	1.37	0.77	0.89	0.95	1.35	2.01	0.84	0.99	1.49	1.22
Ca(%)	6.99	4.33	1.58	1,91	0,47	0,31	2.94	4.51	2.42	1.71	2.68	1.41	2.52	3.83	1.16	1.18	3.08	2.63
Fe(%)	1.94	0.36	0.63	0,48	0,33	0,66	0.83	0.12	0.79	0.36	0.59	0.51	0.32	0.15	0.34	0.08	0.55	0.52
Cr(%)*	0.00	0.00	0.00	0,58	3,50	1,00	0.58	1.46	1.05	0.25	0.36	0.09	0.74	1.29	0.90	0.20	0.50	0.59

CL – caule

FL – folha

RCT – receptáculo

Cr* - análise após o processo de remoção de cromo

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

As conclusões a respeito da análise da secagem da alga marinha e da influência do processo de secagem da alga marinha *Sargassum* sp, nas suas características físicas e no processo de bioadsorção do cromo, podem ser sumarizadas, a seguir:

- A massa específica real e aparente e a porosidade da alga marinha *Sargassum* sp foram determinadas com boa precisão, de acordo com o desvio padrão.
- As isotermas de dessorção obtidas mostraram uma tendência para a influência da temperatura no processo de dessorção da umidade; quando a temperatura aumenta, a um valor de umidade relativa constante, o teor de umidade tende a diminuir. Um limite seguro para o armazenamento da alga marinha *Sargassum* sp é 60% de umidade relativa ambiente, para temperaturas a partir de 25° C.
- Para a obtenção dos dados de secagem da alga marinha *Sargassum* sp, o secador de bandejas utilizado neste trabalho mostrou-se adequado, propiciando boa reprodutibilidade nas corridas experimentais, conforme os dados em replicata obtidos no ponto central do planejamento estatístico.
- Através da análise estatística foi possível observar que todas as variáveis individuais, temperatura (40, 75 e 110° C) e velocidade (0,3, 0,6 e 0,9m/s) do ar de secagem e tempo (40, 80, 120min) de secagem, e as combinadas apresentaram influência na variável resposta de interesse X_f/X_o para o processo de secagem da alga marinha *Sargassum* sp.

Os modelos estatísticos propostos não se mostraram adequados para a descrição do processo de secagem convectiva da alga marinha *Sargassum* sp em leito fixo, porém foi possível avaliar a tendência da resposta baseada nos efeitos significativos encontrados. A não inclusão de variáveis significativas, como umidade relativa do ar e umidade inicial do material são as possíveis causas para a não predição do modelo.

- As curvas de secagem obtidas no estudo da cinética da alga marinha *Sargassum* sp apresentaram dois períodos: o de taxa de secagem constante e o de taxa de secagem decrescente. O período de taxa constante foi ajustado pelo modelo linear, enquanto que o período de taxa decrescente foi ajustado pelos modelos empíricos simplificado da difusão e de Page. Foi constatado um excelente ajuste do modelo de Page aos pontos experimentais. Os coeficientes de difusão efetivos diminuem à medida que as temperaturas decrescem ao longo do secador, ou seja, da bandeja 1 para a bandeja 3.
- Os resultados obtidos com as curvas de secagem estão de acordo com os resultados da análise estatística, que demonstrou efeitos significativos para temperatura e velocidade do ar de secagem, característica de materiais que apresentam umidades interna e de superfície.
- Através da análise da morfologia da *Sargassum* sp observou-se que alga “in natura” apresenta cavidades (poros) cheias de material celular, após os experimentos de secagem esse material desaparece. Nas condições amenas de secagem, ensaio 1, as cavidades não são alteradas. Pela ausência do material celular, as cavidades apresentam uma tendência de aderência entre si até o completo colapso, caracterizando o encolhimento.
- Durante os experimentos de secagem foi observado um considerável encolhimento do material, característica peculiar de materiais biológicos com elevado teor de umidade inicial. O material apresentou uma acentuada diminuição do volume, de aproximadamente 0,5 vezes o volume inicial, para as condições de secagem mais branda e mais drástica.
- A saturação da alga *Sargassum* sp foi estabelecida em aproximadamente 60 minutos do processo de bioadsorção para todas as condições de secagem, sendo que, em termos de

condições viáveis de processo, o tempo de operação para a remoção do cromo deve ser de 120 minutos. A maior remoção do cromo pelo bioadsorvente estudado ocorreu nos 25 minutos iniciais do processo.

- A secagem, nas condições utilizadas, como preparação do bioadsorvente, não forneceu diferenças significativas no rendimento do processo de remoção do cromo, confirmando os resultados obtidos por HOLAN *et al.* (1993). Contudo faz-se necessário estabelecer uma condição inicial de teor de umidade do bioadsorvente, para manutenção controlada do processo e, principalmente, para conservação, armazenamento e transporte deste bioadsorvente em condições adequadas a não proliferação de fungos que poderiam interferir no processo de bioadsorção.

Dando continuidade ao estudo do processo de secagem da alga marinha *Sargassum* sp, sugere-se o desenvolvimento de trabalhos futuros para uma melhor compreensão do processo:

- Analisar o encolhimento do material, verificando a variação do volume com outras condições operacionais de secagem e com diferentes quantidades de massa.
- Analisar a eficiência energética do processo de secagem da alga marinha *Sargassum* sp no secador desenvolvido.
- Fazer uma varredura completa das partes da alga *Sargassum* sp: folha, caule e receptáculo para confirmar se realmente a folha é a parte que mais bioadsorve o cromo.
- Fazer testes de TGA para acompanhar a perda de massa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEN, T. Particle size measurement: powder sampling and particle size measurement. Londres: Chapman & Hall, 5^a ed., v. 1, 1997,

AMORIM, WANDA BATISTA. Estudo do processo de dessorção de cromo hexavalente presente em algas marinhas provenientes do processo de bioadsorção, Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2000. 110p. Dissertação (Mestrado).

BAKER, C. G. J. Dryer selection. In: BAKER, C. G. J. Industrial drying of foods. London: Chapman e Hall, 1997, 309 p.

BARROZO, M. A. S., SARTORI, D. J. M., FREIRE, J. T. Secagem de grãos em camada fina: um estudo sobre as equações de secagem, Revista Brasileira de Engenharia Química, v. XIV, n. 1, 1998.

BARROZO, M. A. S., SARTORI, D. J. M., FREIRE, J. T. Transferência de calor e massa em leito deslizante e escoamentos cruzados. Secagem de sementes de soja. In: Tópicos especiais em sistemas particulados. São Carlos: Gráfica da UFSCar, p. 119-159, 1998.

BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. Planejamento e otimização de experimentos. Campinas: Ed. UNICAMP, 1996, 299 p.

BIAGI, J. D., VALENTINI, S. R. T., QUEIROZ, D. M. Secagem de produtos agrícolas. In: CORTEZ, L. B., MAGALHÃES, P. S. G. Introdução à engenharia agrícola. Campinas: UNICAMP, 1992. (Série Manuais).

BICUDO, C. E. M., BICUDO, R. M. T. Algas de águas continentais brasileiras. São Paulo: Ed. USP, 1970, 230 p.

BONEY, A. D. A biology of marine algae. London: Hutchinson Educational, 1966, 215 p.

BOQUET, R., CHIRIFE, J., IGLESIAS, H. A. Equations for fitting water sorption isotherms of foods II: evaluation of various three-parameter models. *Journal. Food Technology*, v. 13, p. 319-327, 1978.

BOQUET, R., CHIRIFE, J., IGLESIAS, H. A. Equations for fitting water sorption isotherms of foods III: evaluation of various three-parameter models. *Journal. Food Technology*, v. 14, p. 527-534, 1979.

BOX, G. E. P., DRAPPER, N. R. Empirical model - building and response surface. New York : John Wiley & Sons, 1987, 530 p.

BOX, G. E. P., HUNTER, S. W., HUNTER, J. S. Statistics for experimenters. New York : John Wiley & Sons, 1978, 530 p.

BRAILE, P. M., CAVALCANTI, J. E. W. A. Manual de tratamento de águas residuárias industriais. São Paulo: CETESB, 1993, 180 p.

BROOKER, D. B., BAKKER-ARKEMA, F.W, HALL, C. W. Drying cereal grains. Westport: The Avi Publishing Company, 1974, 220 p.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. On a theory of the van der waals adsorption of gases. *Journal of American Chemical Society*. v. 62, p. 1723-1725, 1940. In MAROULIS, Z. B.; MARINOS-KOURIS, D. Transport properties in the drying of solids. In: MUJUMDAR, A. S. Handbook of industrial drying. New York: Marcel Dekker. v. 1, 1995.

CARPINETTI, L. C. R. Planejamento de experimentos. São Carlos: Departamento de Engenharia Mecânica, EESC/USP, 1996. v. 1. (Mimeografado). In: FARIA, LÊNIO JOSÉ GUERREIRO. Análise experimental do processo de secagem de urucum (*Bixa Orellana* L.) em leito fixo. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1998. 274 p. Tese (Doutorado)

- COOK, E. M., DUMONT, H. D. Process drying practice. New York: McGraw-Hill, 1991, 350 p.
- COSTA, A. C. A., GONÇALVES, M. M. M., MESQUITA, L. M. S., GRANATO, M. Tratamento de efluentes para remoção de metais pesados utilizando uma resina biológica. *Metalurgia & Materiais*, v.51, n. 446, p. 872-877, 1995.
- COSTA, A. C. A., LEITE, S. G. F. Metals biosorption by sodium alginate immobilized chlorella homosphaera cells. *Biotechnology Letters*, v.13, n.8, p. 559-562, 1991.
- COSTA, CRISTIANE MARIA LEAL. Influência das condições de secagem no rendimento e na composição do óleo essencial de pimenta longa (*piper hispidinervium* C. DC.). Belém: Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, 1999. 214p. Dissertação (Mestrado)
- CRANK, J. The mathematics of diffusion. Oxford: Clarendon Press, 2.ed., 1975, 414 p.
- CRIST, R. H., OBERHOLSER, K., SAANK, N., NGUYEN, M. Nature of bonding between metallic ions and algal cell walls. *Environ. Sci. Technol.*, v.15, n.10, p. 1212-1217, 1981.
- CRIST, R. H., MARTIN, J. R., GUPTILL, P. W., ESLINGER, J. M. Interaction of metals and protons with algae. 2. ion exchange in adsorption and metal displacement by proton. *Environ. Sci. Technol.*, v.24, n.3, p. 337-342, 1990.
- CRIST, R. H., MARTIN, J. R., CARR, D., WATSON, J. R., CLARKE, H. J. Interaction of metals and protons with algae. 4. ion exchange vs adsorption models and a reassessment of scatchard plots; ion-exchange rates and equilibria compared with calcium alginate. *Environ. Sci. Technol.*, v.28, n.11, p. 1859-1866, 1994.
- DE WAART, J.; TAS, A. C.; LA VOS, G. F.; VAN DER GREEF, J. Characterization of algae by pyrolysis-direct chemical ionization (tandem) mass spectrometry. *Journal of Analytical Applied Pyrolysis*, v.18, p. 245-260, 1991.
- DINCER, I, DOST, S. An analytical model for moisture diffusion in solid objects during drying. *Drying Technology*. v. 13 (1e2), 425-435, 1995

DULLIEN, F.A.L. Porous Media: Fluid Transport and Pore Structure. USA: Academic Press, 2.ed., 1992, 574 p.

DURAL, N. H.; HINE, A. L. A. A new theoretical isotherm equation for water vapor-food systems: multilayer adsorption on heterogeneous surfaces. Journal of Food Engineering. v. 20, n. 1, p. 75-96, 1993.

FARIA, LÊNIO JOSÉ GUERREIRO. Análise experimental do processo de secagem de urucum (Bixa Orellana L.) em leito fixo. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1998. 274 p. Tese (Doutorado)

FLAMENT et OHLOFF, 1984, In: MICHEL et al. Effet de deux techniques de séchage sur les composés volatils de deux algues alimentaires *Ulva sp* et *Palmaria Palmata*. Sciences des Aliments, v.17, p. 601-617, 1997.

FOUST, A. A., WENZEL, L. A., CLUMP, C. W., MAUS, L., ANDERSON, L.B. Princípios das operações unitárias. Rio de Janeiro: Guanabara dois, 1982, 530 p

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: McGraw-Hill, v. 1, p. 119-154, 1980.

GÁL, S. Recent development in techques for obtaining complete sorption isotherms. In: ROCKLAND, L. B.; STEWART, G. F. In: Water activity: influencias on food quality. New York: Academic Press, 1981.

GASPAR, ANA TERESA FERREIRA DA SILVA. Bioadsorção de cromo em algas marinhas utilizando colunas extratoras de leito fixo. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2002. 42p. Exame de Qualificação (Mestrado).

GREENSPAN, L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. Journal of Research of the National Bureau of Standards. – A. Physics and Chemistry, v.81A, n.1, p.89-96, 1977.

GOTOH, K., MASUDA, H., HIGASHITANI, K. Powder technology handbook. New York: Marcel Dekker, 1997, 326 p.

HARD, M. R., FREMERY, D., LION, C. K., KOHLER, G. O. Dewatering kelp for fuel, feed and food uses: process description and material balances. Transactions of the ASAE, v.21, p.186-190, 1977.

HAYASHI, ANGELA MITSUYO. Remoção de metais pesados através do processo de biossorção em algas marinhas. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2001. 211 p. Tese (Doutorado).

HAWLADER, M. N. A., UDDIN, M. S., HO, J. C., TENG, A. B. W. Drying characteristics of tomatoes. Journal of Food Engineering, v. 14, p. 259-268, 1991.

HENDERSON, J. M., HENDERSON, S M. A computational procedure for deepbed drying analysis. Journal of Agricultural Engineering Research, v. 13, p. 87-95, 1968. In

BARROZO, M. A. S., SARTORI, D. J. M., FREIRE, J. T. Transferência de calor e massa em leito deslizante e escoamentos cruzados. Secagem de sementes de soja. In: Tópicos especiais em sistemas particulados. São Carlos: Gráfica da UFSCar, p. 119-159, 1998.

HOLAN, Z.R., VOLESKY, B., PRASETYO, I. Biosorption of cadmium by biomass of marine algae. Biotechnology e Bioengineering, v. 41, n. 8, p. 819-825, 1993.

KAPSALIS, J. G. Moisture sorption hysteresis. In: ROCKLAND, L. B.; STEWART, G. F. Water activity: influences on food quality. New York: Academic Press, 1981.

KARMAS, E. Techniques for measurement of moisture content of foods. Food Technology, v. 34, n. 4, p. 52 - 59, 1980.

KEEY, R. B. Drying of loose and particulate materials. New York: Hemisphere Publishing Corporation, 1992, 537 p

KEEY, R. B. Drying principles and practice. New York: Pergamon, 1972, 381 p.

LABUZA, T. P. Sorption phenomena in foods. Food Technology, v. 22, p. 263-272, 1968.

LEUSCH, A., HOLAN, Z.R., VOLESKY, B. Biosorption of heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by chemically-reinforced biomass of marine algae. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, v.62, p. 279-288, 1995.

LEWIS, W. K. The rate of drying of solid materials. *Industrial Engineering Chemical*, v. 13, p. 427, 1921. In: BARROZO, M. A. S., SARTORI, D. J. M., FREIRE, J. T. *Transferência de calor e massa em leito deslizante e escoamentos cruzados. Secagem de sementes de soja.* In: *Tópicos especiais em sistemas particulados.* São Carlos: Gráfica da UFSCar, p. 119-159, 1994.

LIGHTFOOT, D. G., RAGHAVAN, G. S. V. Combined fields dewatering of seaweed (*Nereocystis Luetkeana*). *Transactions of the ASAE*, v.37, n. 3, p. 899-906, 1994.

LUIKOV, A. V. *Heat and mass transfer in capillary porous bodies.* London: Pergamon Press, 1966, 380 p

MAJIDI, V.; LAUDE Jr., D. A., HOLCOMBE, J. A. Investigation of the metal-algae binding site with ^{113}Cd nuclear magnetic resonance. *Environ. Sci. Technol.*, v.24, n.9, p. 1309-1312, 1990.

MAROULIS, Z. B., TSAMI, E., MARINOS-KOURIS, D. Application of the GAB model to the moisture sorption isotherms for dried fruits. *Journal of Food Engineering*, v. 7, p.63-78, 1988.

MAROULIS, Z. B.; MARINOS-KOURIS, D. Transport properties in the drying of solids. In: MUJUMDAR, A. S. *Handbook of industrial drying.* New York: Marcel Dekker. v. 1, 1995.

MAYTA, S. M. A., MASSARANI, G., PINTO, J. C. Modeling of grain drying in continuous cross-flow sliding bed dryers. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 74, p. 797-805, 1996.

McCABE, M. L., SMITH, J. C., HARRIOTT, P. *Unit operations of chemical engineering.* New York: McGraw-Hill, 1993, 529 p

- MEDEIROS, M. F. D. Influência da composição química dos materiais no desempenho do processo de secagem de polpas de frutas em leito de jorro. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2001. 233 p. Tese (Doutorado).
- MICHEL, F., PRIOL, J., GALAUP, P., DEMAIMAY, M. Effet de deux techniques de séchage sur les composés volatils de deux algues alimentaires *Ulva sp* et *Palmaria Palmata*. *Sciences des Aliments*, v.17, p. 601-617, 1997.
- MOLNÁR, K. Experimental techniques in drying. In: MUJUNDAR, A. Handbook of Industrial Drying. New York: Marcel Dekker, p. 47-82, 1987.
- MUJUMDAR, A. S. Handbook of industrial drying. New York and Basel: McGill University, 1987, 948 p
- MUJUMDAR, A. S. Handbook of industrial drying. New York: Marcel Dekker. v. 1, 1995, 750 p
- NONHEBEL, G. M. A., MOSS, A. A. H. El secado de sólidos en la industria química. Editorial Reverté S.A., 1979.
- OKOS, M. R. *et al.* Food dehydration. In: HELDMAN, D. R., LUND, D. B. (Eds.) Handbook of food Engineering. New York: Marcel Dekker, p. 437-562, 1992.
- OLIVEIRA, CARLOS ALBERTO. Estudo da secagem em leito de jorro, com condições operacionais intermitentes, de grãos de feijão (*Phaseolus vulgaris L.*), variedade “carioca”. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1999. 144 p. Dissertação (Mestrado).
- OVERHULTZ, D. G., WHITE, G. M., HAMILTON, H. E., ROSS, I. J. Drying soybeans with heated air. *Transactions of the ASAE*, p. 112-113, (1973). In BARROZO, M. A. S., SARTORI, D. J. M., FREIRE, J. T. Transferência de calor e massa em leito deslizante e escoamentos cruzados. Secagem de sementes de soja. In: Tópicos especiais em sistemas particulados. São Carlos: Gráfica da UFSCar, p. 119-159, 1998.
- OWER, E., PANKHURST, R. C. The measurement of air flow. New York: Pergamon Press, 1977, 353 p.

PAGE, G. E. Factors influencing the maximum rates of air drying shelled corn in thin-layer. Indiana_USA: Perdue University, 1949 (M. Sc. Thesis). In: BARROZO, M. A. S., SARTORI, D. J. M., FREIRE, J. T. Transferência de calor e massa em leito deslizante e escoamentos cruzados. Secagem de sementes de soja. In: Tópicos especiais em sistemas particulados. São Carlos: Gráfica da UFSCar, p. 119-159, 1998.

PAULA, EDSON JOSÉ. Comunicação pessoal.

ROMERO - PEÑA, LECSI MARICELA. Estudo de pré-tratamento para a obtenção de tomate desidratado em fatias. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1999. 129 p. Dissertação (Mestrado).

YU, Q., KAEWSARN, P., DUONG, L.V. Electron microscopy study of biosorbents from marine macro alga *Durvillaea potatorum*. Chemosphere, v. 41, p. 589-594, 2000.

RIZVI, S. S. H. Thermodynamic properties of foods in dehydration In: RAO, M. A., RIZVI, S. S. H. Engineering properties of foods. New York: Marcel Dekker, 1986.

ROCCA, A. C. C. Resíduos sólidos industriais. CETESB, 1993.

SÁNCHEZ, E. S. *et al.* Water Retention in potato: equilibrium moisture content and isosteric heats. In INTERNATIONAL DRYING SYMPOSIUM, 10, 1996, Poland. Proceedings...Poland, 1996. v. B p. 1061-1068.

SHERWOOD, T. K. The drying of solids I. Industrial and Engineering Chemistry, v. 21, n.1, p.12-16, jan.1929a.

SHERWOOD, T. K. The drying of solids II. Industrial and Engineering Chemistry, v. 22, n.10, p.976-980, oct. 1929b.

SMITH, C. M., ALBERTE, R. S. Characterization of in vivo absorption features of chlorophyte, phaeophyte and rhodophyte algal species. Marine Biology, v.118, p. 511-521, 1994.

SPIESS, W. E. L.; WOLF, W. Critical evaluation of methods to determine moisture sorption isotherms. In: ROCKLAND, L. B.; BEUCHAT, L. R. Water activity: theory and applications to food. New York: Marcel Dekker, 1987, 367p.

STRUMILLHO, C., KUDRA, T. *Drying: principles, applications and design*. New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1986, 280 p

TAQUEDA, M. E. S.; COSTA, C. M. L.; FARIA, L. J. G. Planejamento e análise estatística de experimentos aplicados ao beneficiamento de produtos naturais. In: FARIA, L. J. G. e COSTA, C. M. L. (Coords.). *Tópicos especiais em tecnologia de produtos naturais*. Belém: UFPA/NUMA/POEMA, p. 205-219, 1998. (Série Poema, 7).

TEIXEIRA NETO, R. O. Levantamento e aplicação de isotermas. In: JARDIM, D. C. P. I *Seminário sobre atividade de água em alimentos*. Campinas: Ital, 1987. Resumos.

VOLESKY, B. *Biosorption of heavy metals*. Boston: CRC Press, Inc., Boca Raton, 1990, 396 p

WEBB, P. A., ORR, C. *Analytical methods in fine particle technology*. Norcross: Micromerities Instrument Corporation, 1997.

ANEXO A

Este anexo apresenta os ensaios experimentais de secagem da alga marinha *Sargassum* sp, realizados de acordo com os dados do planejamento experimental.

Tabela A1 – Condições experimentais de secagem para o ensaio 1: $T = 40^{\circ}\text{C}$, $v = 0,3\text{m/s}$ e $t = 40\text{min}$

tempo (min)	Bandeja1 X/X_o	tempo (min)	Bandeja2 X/X_o	tempo (min)	Bandeja3 X/X_o
0	1,000	0,2	1,000	0,35	1,000
4,97	0,694	5,4	0,850	5,87	0,957
10,23	0,517	10,65	0,737	11,08	0,902
16,27	0,366	16,72	0,588	17,15	0,815
20,23	0,289	20,65	0,502	21,07	0,753
26,08	0,196	26,52	0,374	26,95	0,646
30,18	0,147	30,67	0,302	31,17	0,566
35,2	0,107	35,62	0,237	36,05	0,481
40,05	0,078	40,37	0,187	40,73	0,402

Tabela A1.1 – Dados experimentais de entrada e saída do material, do ambiente e do ar de secagem para as condições do ensaio 1

Ensaio 1 $T_{amb}(^{\circ}C) = 30,1$ $UR(\%) = 59,6$	Material		Ar de secagem $T(^{\circ}C) = 40\pm 3$ $UR(\%) = 39,8$	
Bandeja1	X_i (bs)	7,752	T_{1i} ($^{\circ}C$)	40,0
	X_f (bs)	0,603	T_{1f} ($^{\circ}C$)	40,0
	m_{ss} (g)	3,409	T_{2i} ($^{\circ}C$)	40,0
			T_{2f} ($^{\circ}C$)	37,0
Bandeja2	X_i (bs)	7,634	T_{3i} ($^{\circ}C$)	39,0
	X_f (bs)	1,425	T_{3f} ($^{\circ}C$)	37,0
	m_{ss} (g)	3,478	T_{4i} ($^{\circ}C$)	38,0
			T_{4f} ($^{\circ}C$)	26,0
Bandeja3	X_i (bs)	7,446	T_{5i} ($^{\circ}C$)	38,0
	X_f (bs)	2,995	T_{5f} ($^{\circ}C$)	32,0
	m_{ss} (g)	3,553	T_{6i} ($^{\circ}C$)	38,0
			T_{6f} ($^{\circ}C$)	24,0

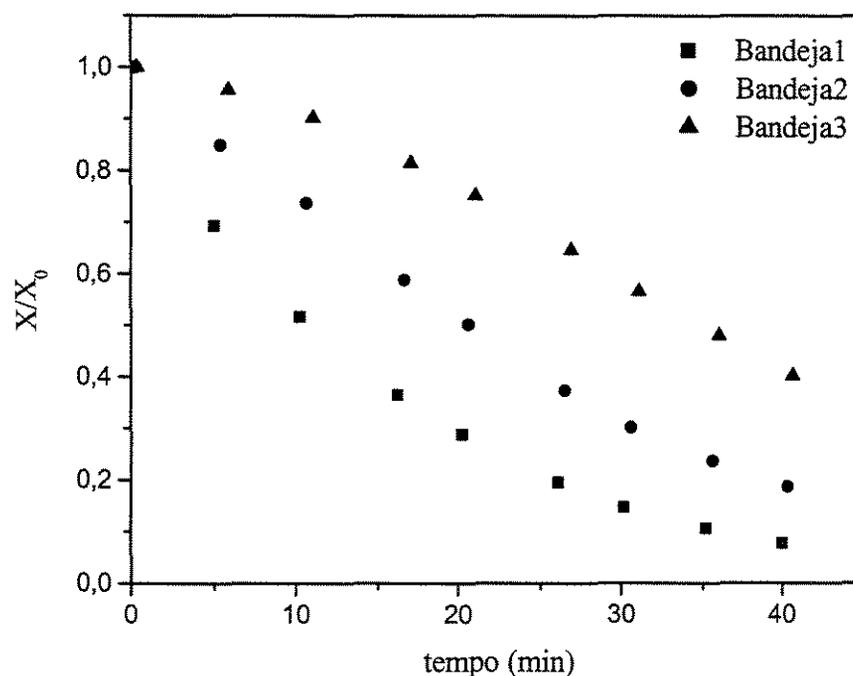


Figura A1 – Curvas de secagem para o ensaio 1: $T = 40^{\circ}C$, $v = 0,3m/s$ e $t = 40min$

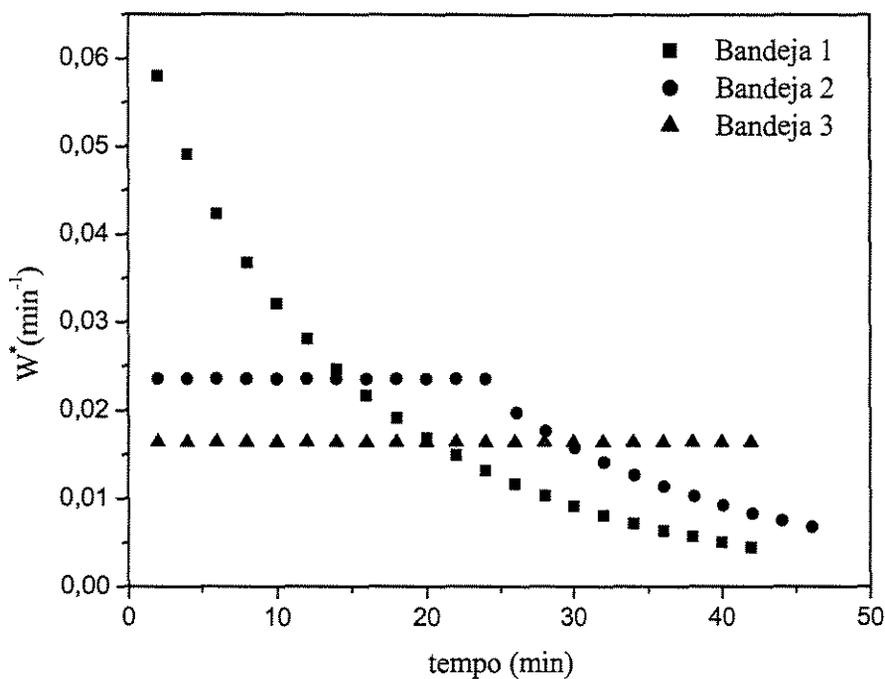


Figura A1a – Curvas da taxa de secagem para o ensaio 1: $T = 40^\circ\text{C}$, $v = 0,3\text{m/s}$ e $t = 40\text{min}$

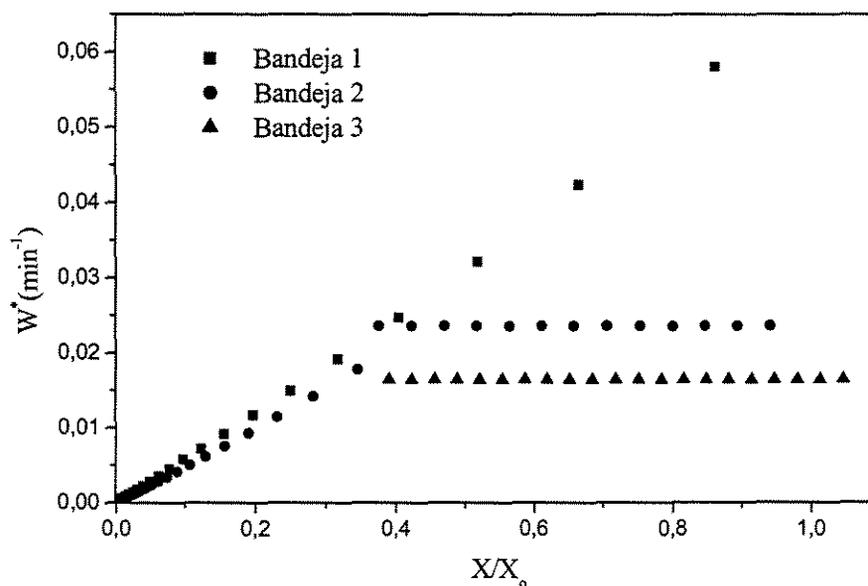


Figura A1b – Curvas da taxa de secagem em função da umidade adimensional - para o ensaio 1: $T = 40^\circ\text{C}$, $v = 0,3\text{m/s}$ e $t = 40\text{min}$

Tabela A2 – Condições experimentais de secagem do ensaio 2: $T = 110^{\circ}\text{C}$, $v = 0,3\text{m/s}$ e $t = 40\text{min}$

tempo (min)	Bandeja1 X/X_0	tempo (min)	Bandeja2 X/X_0	tempo (min)	Bandeja3 X/X_0
0	1,000	0,35	1,000	0,7	1,000
4,93	0,355	5,36	0,520	5,86	0,545
10,3	0,146	10,83	0,184	11,36	0,430
15,05	0,073	15,53	0,081	16,05	0,216
20,35	0,032	20,15	0,035	21,26	0,087
25,16	0,016	25,78	0,020	26,33	0,041
29,36	0,008	30,21	0,012	30,7	0,023
34,98	0,003	35,43	0,007	35,85	0,013
40,71	0,002	41,25	0,005	41,65	0,008

Tabela A2.1 – Dados experimentais de entrada e saída do material, do ambiente e do ar de secagem para as condições do ensaio 2

Ensaio 2 $T_{\text{amb}} (^{\circ}\text{C}) = 26,4$ $\text{UR} (\%) = 73,2$	Material		Ar de secagem $T(^{\circ}) = 110 \pm 5$ $\text{UR}(\%) = 51,6$	
Bandeja1	X_i (bs)	7,573	T_{1i} ($^{\circ}\text{C}$)	110,0
	X_f (bs)	0,012	T_{1f} ($^{\circ}\text{C}$)	110,0
	m_{ss} (g)	3,504	T_{2i} ($^{\circ}\text{C}$)	110,0
			T_{2f} ($^{\circ}\text{C}$)	106,0
Bandeja2	X_i (bs)	6,965	T_{3i} ($^{\circ}\text{C}$)	108,0
	X_f (bs)	0,033	T_{3f} ($^{\circ}\text{C}$)	104,0
	m_{ss} (g)	3,767	T_{4i} ($^{\circ}\text{C}$)	106,0
			T_{4f} ($^{\circ}\text{C}$)	103,0
Bandeja3	X_i (bs)	7,704	T_{5i} ($^{\circ}\text{C}$)	105,0
	X_f (bs)	0,064	T_{5f} ($^{\circ}\text{C}$)	96,0
	m_{ss} (g)	3,447	T_{6i} ($^{\circ}\text{C}$)	103,0
			T_{6f} ($^{\circ}\text{C}$)	96,0

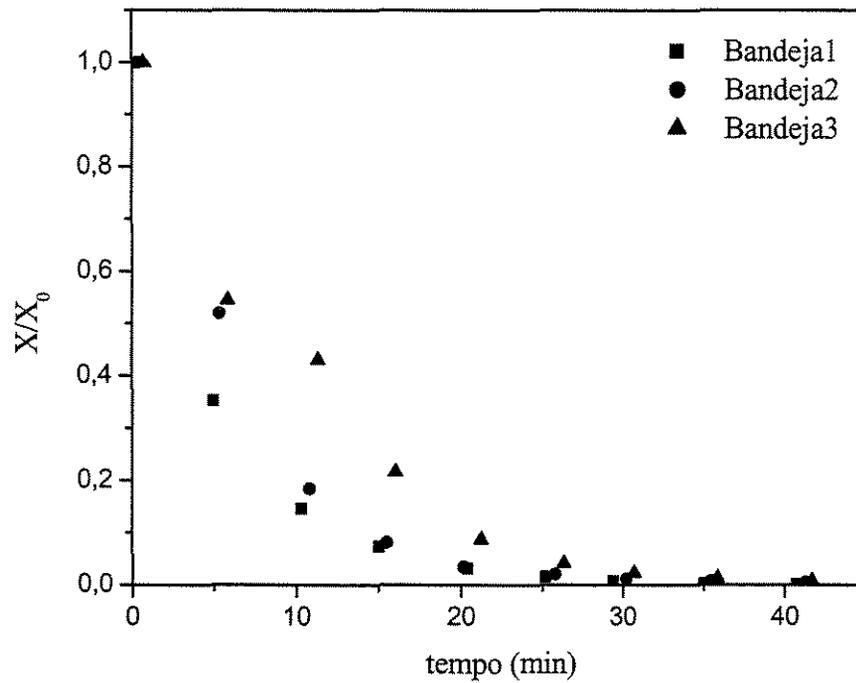


Figura A2 – Curvas de secagem para o ensaio 2: $T = 110^{\circ}\text{C}$, $v = 0,3\text{m/s}$ e $t = 40\text{min}$

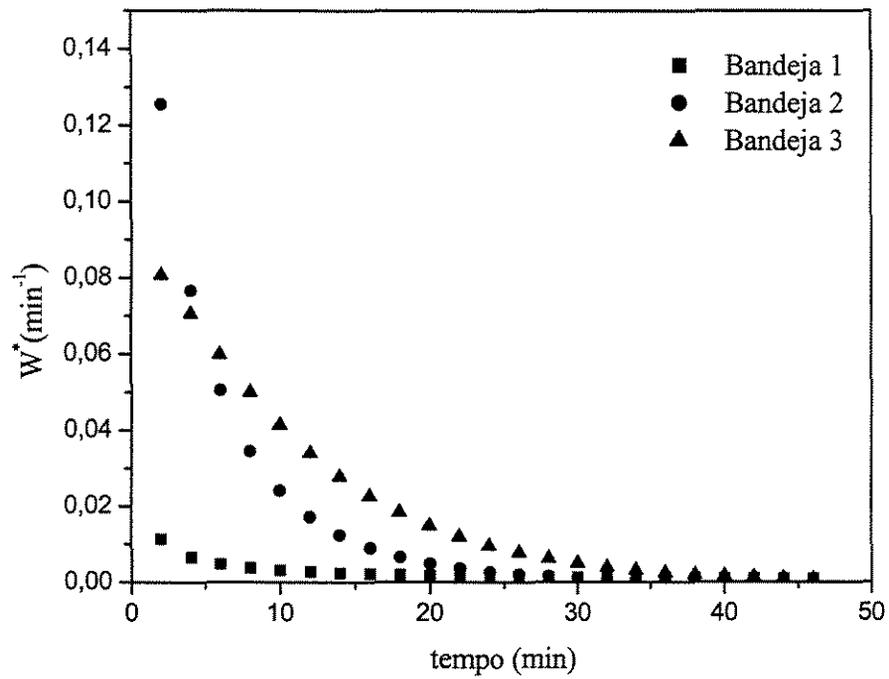


Figura A2a – Curvas da taxa secagem para o ensaio 2: $T = 110^{\circ}\text{C}$, $v = 0,3\text{m/s}$ e $t = 40\text{min}$

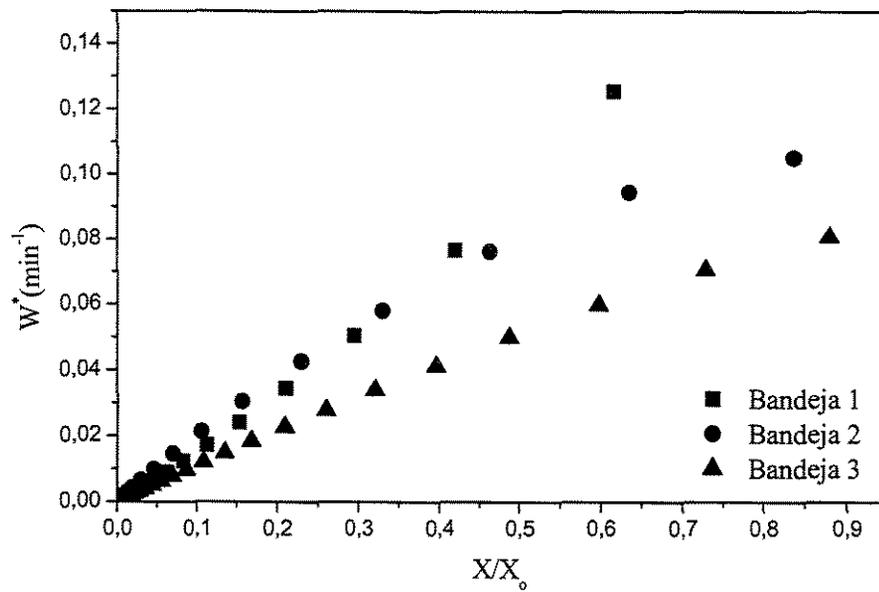


Figura A2b – Curvas da taxa secagem para o ensaio 2: $T = 110^{\circ}\text{C}$, $v = 0,3\text{m/s}$ e $t = 40\text{min}$

Tabela A3 – Condições experimentais de secagem para o ensaio 3: $T = 40^{\circ}\text{C}$, $v = 0,9\text{m/s}$ e $t = 40\text{min}$

tempo (min)	Bandeja1 X/X_0	tempo (min)	Bandeja2 X/X_0	tempo (min)	Bandeja3 X/X_0
0	1,000	0,23	1,000	0,57	1,000
5,62	0,447	6,13	0,693	6,7	0,837
10,5	0,216	10,95	0,407	11,35	0,644
15,37	0,142	15,68	0,244	16,07	0,458
19,95	0,095	20,3	0,150	20,77	0,290
25,6	0,066	25,95	0,100	26,33	0,168
30,12	0,053	30,52	0,081	30,98	0,117
34,98	0,043	35,4	0,067	35,78	0,081
40,05	0,036	40,55	0,059	40,75	0,062

Tabela A3.1 – Dados experimentais de entrada e saída do material e do ar de secagem para as condições do ensaio 3

Ensaio 3 $T_{amb} (^{\circ}C) = 23,3$ $UR (%) = 74,3$	Material		Ar de secagem	
			$T(^{\circ}C) = 40 \pm 3$	$UR (%) = 58,3$
Bandeja1	X_i (bs)	6,266	$T_{1i} (^{\circ}C)$	40,0
	X_f (bs)	0,223	$T_{1f} (^{\circ}C)$	39,0
	m_{ss} (g)	4,129	$T_{2i} (^{\circ}C)$	39,0
			$T_{2f} (^{\circ}C)$	33,0
Bandeja2	X_i (bs)	7,346	$T_{3i} (^{\circ}C)$	39,0
	X_f (bs)	0,437	$T_{3f} (^{\circ}C)$	38,0
	m_{ss} (g)	3,595	$T_{4i} (^{\circ}C)$	39,0
			$T_{4f} (^{\circ}C)$	34,0
Bandeja3	X_i (bs)	4,260	$T_{5i} (^{\circ}C)$	39,0
	X_f (bs)	0,262	$T_{5f} (^{\circ}C)$	34,0
	m_{ss} (g)	5,703	$T_{6i} (^{\circ}C)$	39,0
			$T_{6f} (^{\circ}C)$	33,0

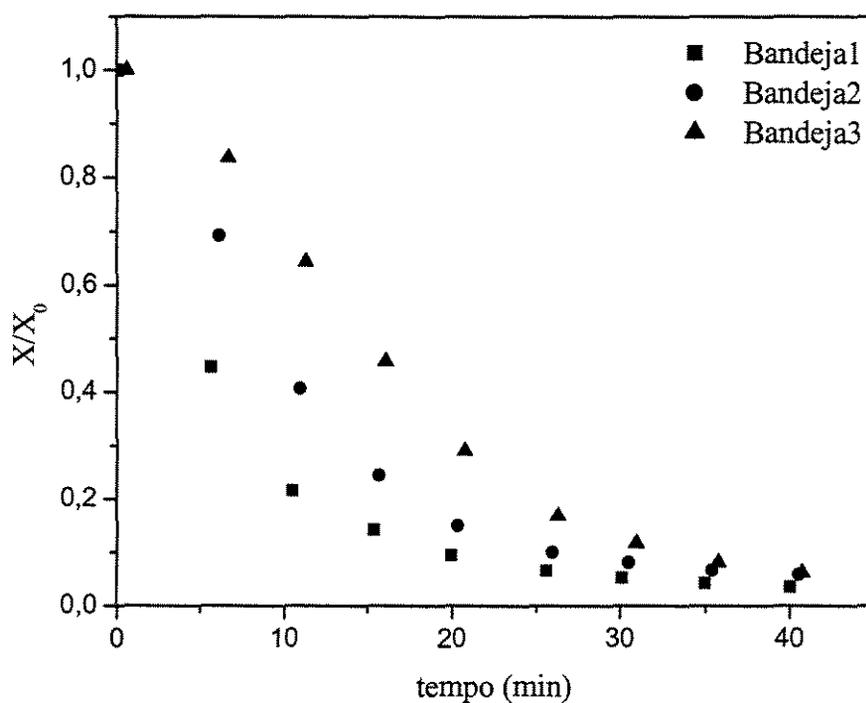


Figura A3 – Curvas de secagem para o ensaio 3: $T = 40^{\circ}C$, $v = 0,9m/s$ e $t = 40min$

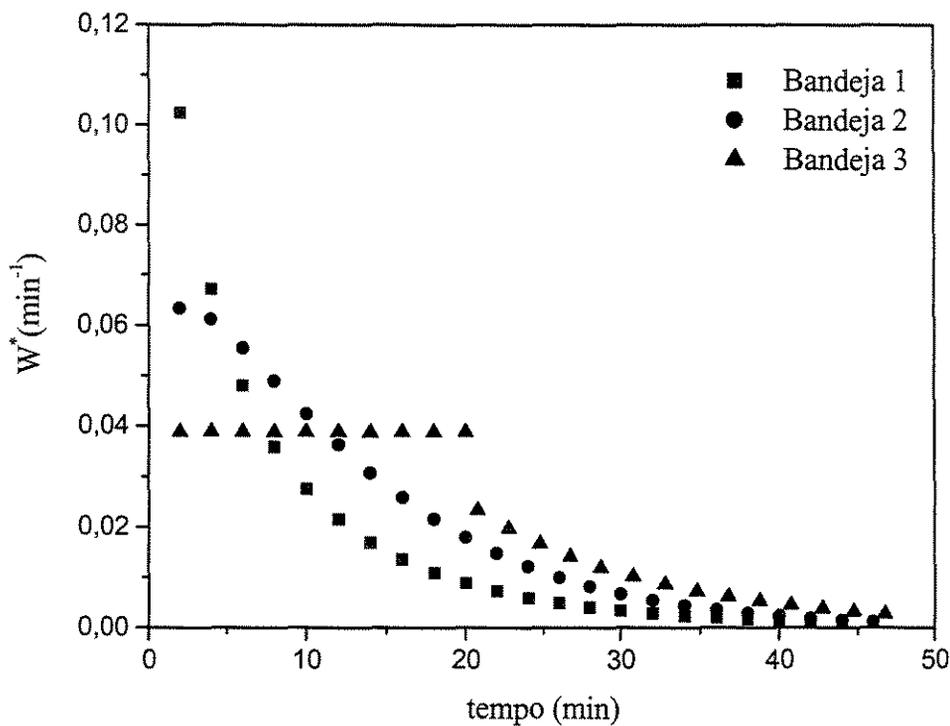


Figura A3a – Curvas da taxa de secagem para o ensaio 3: $T = 40^{\circ}\text{C}$, $v = 0,9\text{m/s}$ e $t = 40\text{min}$

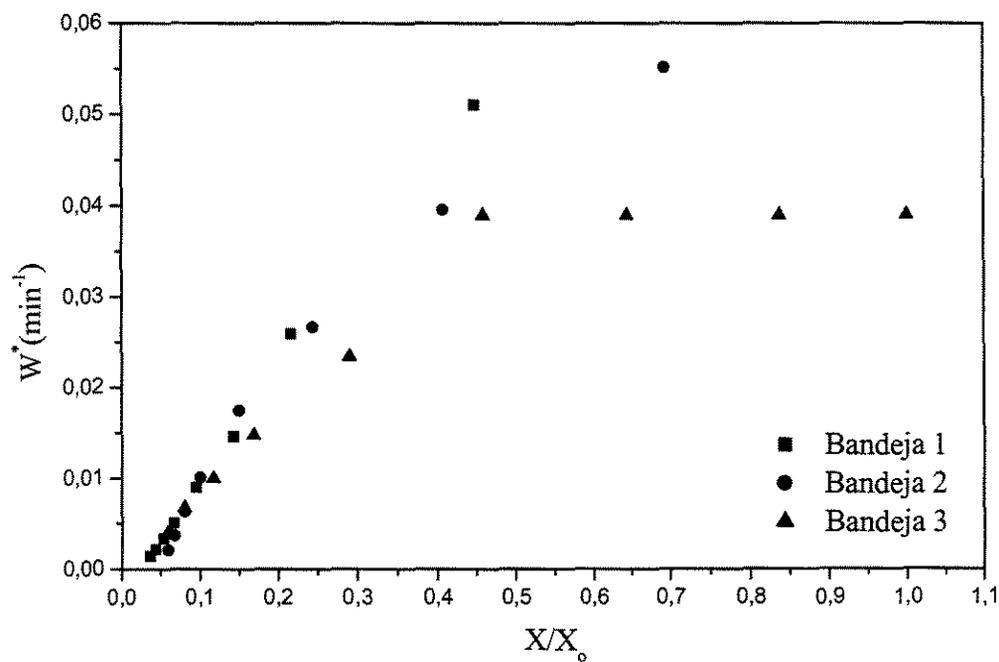


Figura A3b – Curvas da taxa de secagem para o ensaio 3: $T = 40^{\circ}\text{C}$, $v = 0,9\text{m/s}$ e $t = 40\text{min}$

Tabela A4 – Condições experimentais de secagem para o ensaio 4: $T = 110^{\circ}\text{C}$, $v = 0,9\text{m/s}$ e $t = 40\text{min}$

tempo (min)	Bandeja1 X/X_o	tempo (min)	Bandeja2 X/X_o	tempo (min)	Bandeja3 X/X_o
0	1,000	0,3	1,000	0,47	1,000
5,35	0,191	5,8	0,145	6,15	0,318
9,97	0,079	10,5	0,023	10,98	0,065
15,4	0,035	16,02	0,006	16,52	0,012
20,08	0,018	20,57	0,003	21,08	0,004
25,03	0,008	25,55	0,002	26,03	0,002
29,95	0,002	30,43	0,001	31	0,001
34,93	0,001	35,35	0,000	35,78	0,001
40,08	0,000	40,37	0,000	40,75	0,001

Tabela A4.1 – Dados experimentais de entrada e saída do material e do ar de secagem para as condições do ensaio 4

Ensaio 4 $T_{\text{amb}} (^{\circ}\text{C}) = 23,7$ $\text{UR} (\%) = 74,6$	Material		Ar de secagem $T(^{\circ}\text{C}) = 110\pm 4$ $\text{UR}(\%) = 59,1$	
Bandeja1	X_i (bs)	7,277	T_{1i} ($^{\circ}\text{C}$)	110,0
	X_f (bs)	0,001	T_{1f} ($^{\circ}\text{C}$)	112,0
	m_{ss} (g)	3,625	T_{2i} ($^{\circ}\text{C}$)	109,0
			T_{2f} ($^{\circ}\text{C}$)	112,0
Bandeja2	X_i (bs)	7,290	T_{3i} ($^{\circ}\text{C}$)	106,0
	X_f (bs)	0,002	T_{3f} ($^{\circ}\text{C}$)	109,0
	m_{ss} (g)	3,619	T_{4i} ($^{\circ}\text{C}$)	106,0
			T_{4f} ($^{\circ}\text{C}$)	109,0
Bandeja3	X_i (bs)	6,809	T_{5i} ($^{\circ}\text{C}$)	105,0
	X_f (bs)	0,005	T_{5f} ($^{\circ}\text{C}$)	107,0
	m_{ss} (g)	3,842	T_{6i} ($^{\circ}\text{C}$)	105,0
			T_{6f} ($^{\circ}\text{C}$)	105,0

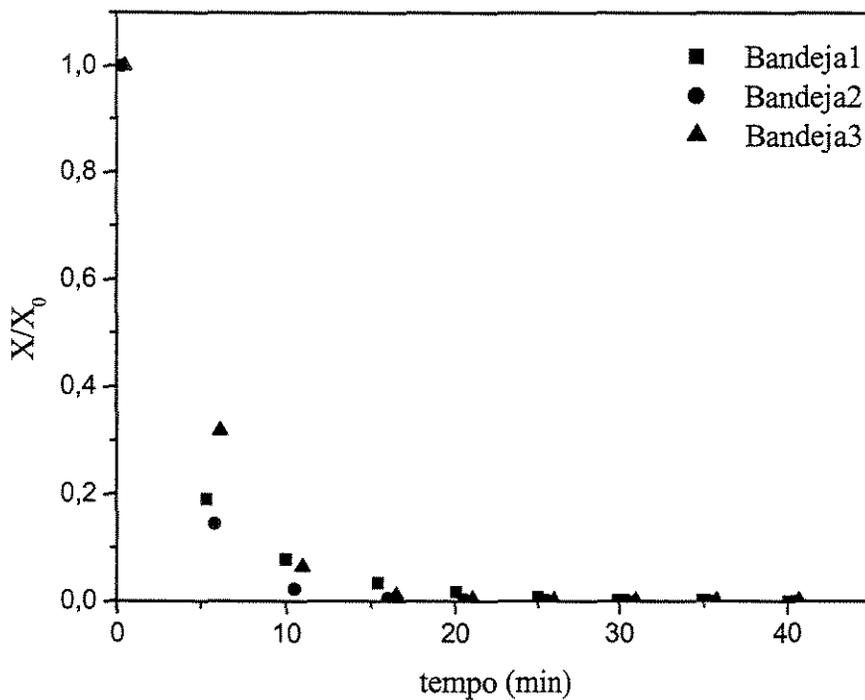


Figura A4 – Curvas de secagem para o ensaio 4: T = 110°C, v = 0,9m/s e t = 40min

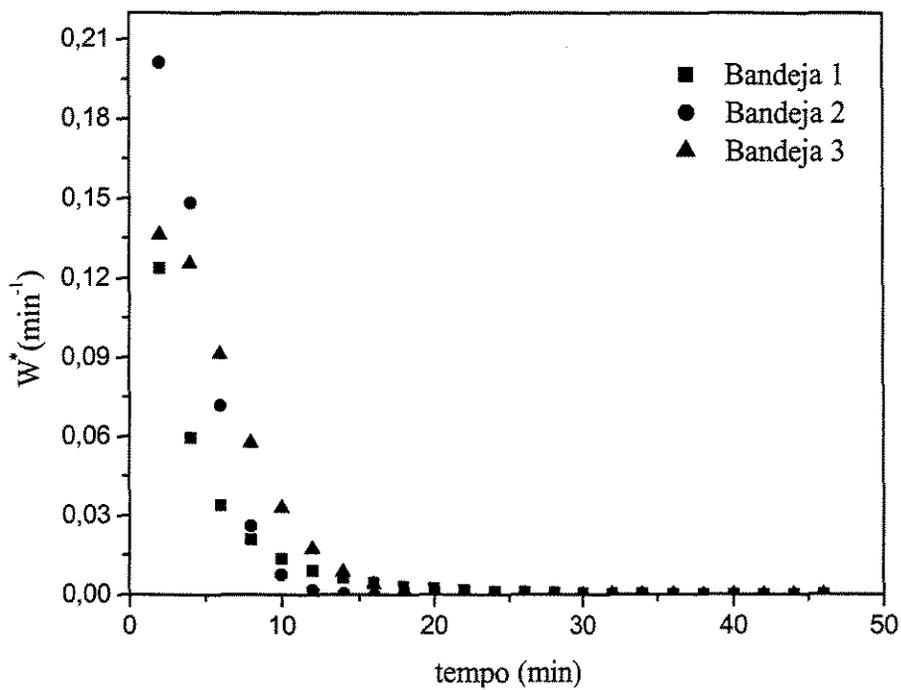


Figura A4a – Curvas da taxa de secagem para o ensaio 4: T = 110°C, v = 0,9m/s e t = 40min

Tabela A5 – Condições experimentais de secagem para o ensaio 5: $T = 40^{\circ}\text{C}$, $v = 0,3\text{m/s}$ e $t = 120\text{min}$

tempo (min)	Bandeja1 X/X_o	tempo (min)	Bandeja2 X/X_o	tempo (min)	Bandeja3 X/X_o
0	1,000	0,25	1,000	0,6	1,000
5,45	0,705	5,98	0,879	6,4	0,940
10,13	0,527	10,6	0,772	11,01	0,888
15,13	0,387	15,53	0,652	16	0,823
20,65	0,271	21,06	0,505	21,43	0,718
24,91	0,216	25,36	0,409	23,03	0,629
29,93	0,172	30,35	0,318	30,8	0,538
35,01	0,141	35,41	0,241	35,83	0,445
40,16	0,116	40,63	0,177	41,06	0,353
45,38	0,093	45,85	0,127	46,33	0,265
50,06	0,080	50,55	0,098	51	0,208
54,93	0,068	55,4	0,076	55,78	0,162
60,43	0,056	60,8	0,058	61,38	0,118
65,31	0,048	66,11	0,045	66,56	0,087
69,98	0,040	70,45	0,036	70,83	0,067
75,16	0,034	75,58	0,029	75,96	0,051
80,9	0,030	81,35	0,024	81,8	0,038
85,56	0,027	86,01	0,022	86,43	0,032
90,16	0,025	90,68	0,020	91,16	0,026
95,28	0,022	95,68	0,017	96,23	0,021
100,78	0,020	101,3	0,016	101,73	0,018
105,13	0,019	105,61	0,016	106,28	0,017
110,11	0,018	110,58	0,015	111,03	0,016
115,3	0,017	115,75	0,015	116,16	0,016
119,96	0,016	120,38	0,014	120,73	0,015

Tabela A5.1 – Dados experimentais de entrada e saída do material e do ar de secagem para as condições do ensaio 5

Ensaio 5 $T_{amb} (^{\circ}C) = 28,1$ $UR (%) = 69$	Material		Ar de secagem $T(^{\circ}C) = 40 \pm 3$ $UR(%) = 42,3$	
Bandeja1	$X_i (bs)$	7,774	$T1i (^{\circ}C)$	40,0
	$X_f (bs)$	0,128	$T1f (^{\circ}C)$	40,0
	$m_{ss} (g)$	3,419	$T2i (^{\circ}C)$	40,0
			$T2f (^{\circ}C)$	40,0
Bandeja2	$X_i (bs)$	8,284	$T3i (^{\circ}C)$	39,0
	$X_f (bs)$	0,119	$T3f (^{\circ}C)$	38,0
	$m_{ss} (g)$	3,237	$T4i (^{\circ}C)$	39,0
			$T4f (^{\circ}C)$	38,0
Bandeja3	$X_i (bs)$	7,425	$T5i (^{\circ}C)$	38,0
	$X_f (bs)$	0,112	$T5f (^{\circ}C)$	38,0
	$m_{ss} (g)$	3,561	$T6i (^{\circ}C)$	38,0
			$T6f (^{\circ}C)$	38,0

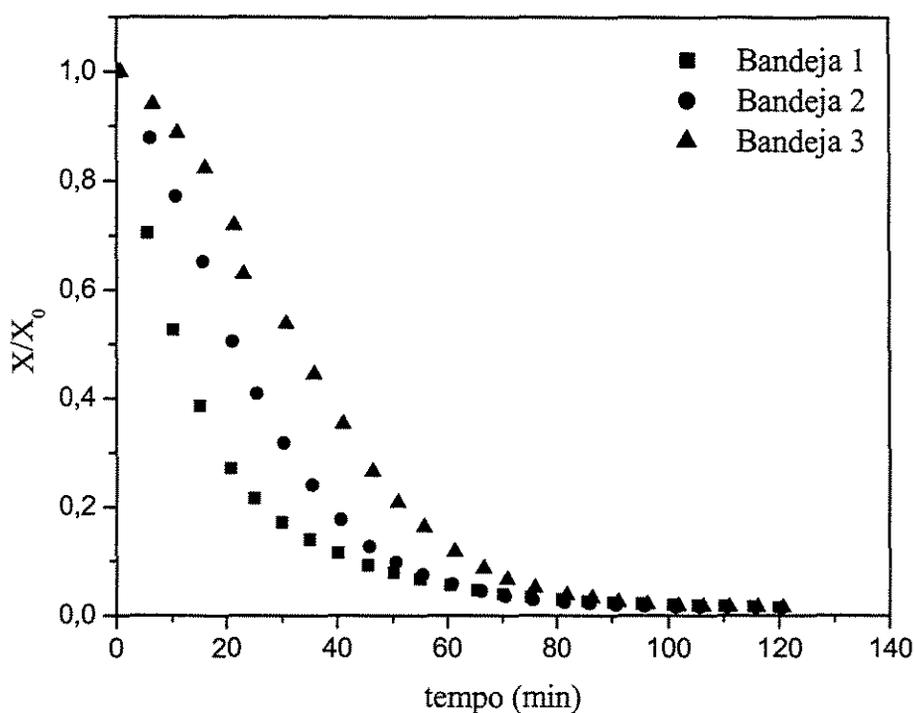


Figura A5 – Curvas de secagem para o ensaio 5: $T = 40^{\circ}C$, $v = 0,3m/s$ e $t = 120min$

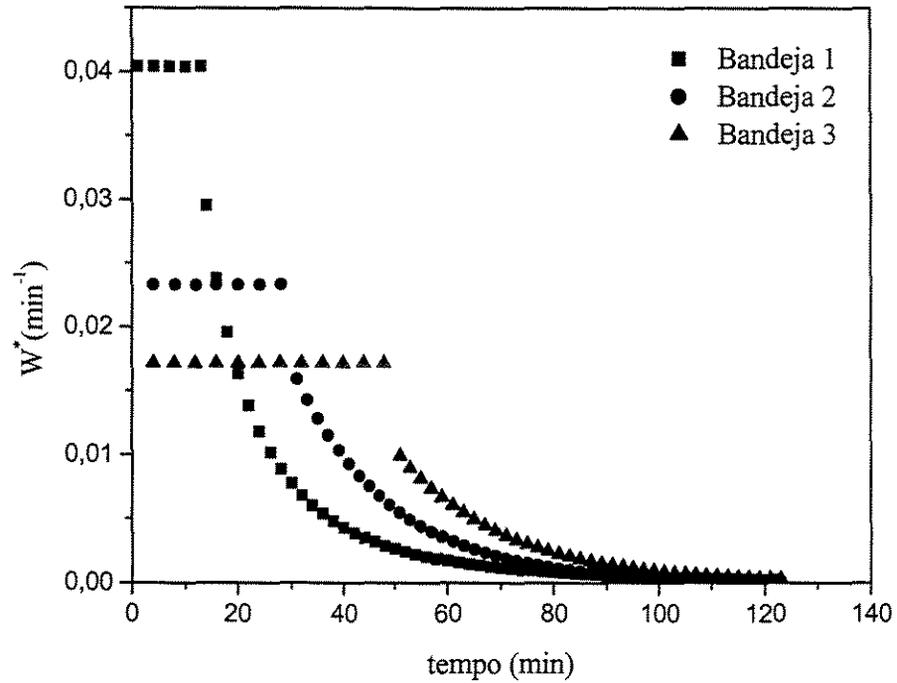


Figura A5a – Curvas da taxa de secagem para o ensaio 5: $T = 40^\circ\text{C}$, $v = 0,3\text{m/s}$ e $t = 120\text{min}$

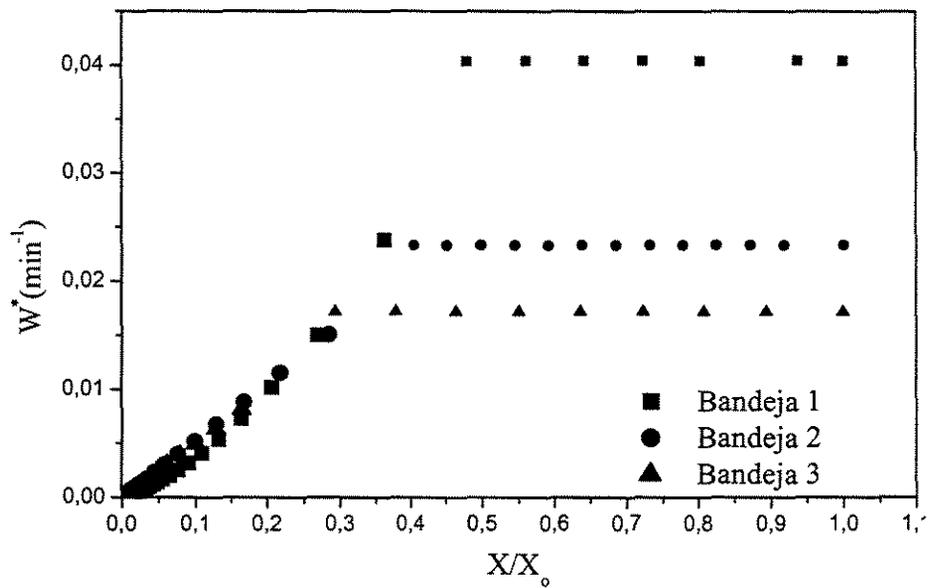


Figura A5b – Taxa de secagem em função da umidade adimensional - Curvas da taxa de secagem para o ensaio 5: $T = 40^\circ\text{C}$, $v = 0,3\text{m/s}$ e $t = 120\text{min}$

Tabela A6 – Condições experimentais de secagem para o ensaio 6: $T = 110^{\circ}\text{C}$, $v = 0,3\text{m/s}$ e $t = 120\text{min}$

tempo (min)	Bandeja1 X/X_0	tempo (min)	Bandeja2 X/X_0	tempo (min)	Bandeja3 X/X_0
0	1,000	0,25	1,000	0,43	1,000
4,83	0,262	5,52	0,524	5,92	0,815
9,87	0,089	10,35	0,184	10,73	0,490
15,15	0,042	15,63	0,046	16,2	0,178
19,88	0,024	20,33	0,016	20,87	0,057
24,78	0,012	25,18	0,007	25,75	0,016
31,4	0,005	31,8	0,003	32,23	0,006
34,87	0,005	35,4	0,003	35,87	0,006
41,32	0,005	41,77	0,002	42,22	0,005
45,8	0,005	46,4	0,002	46,88	0,004
50,57	0,004	51	0,002	51,43	0,004
54,75	0,004	55,13	0,001	55,52	0,003
60,15	0,004	60,73	0,001	61,22	0,004
66,12	0,004	66,97	0,003	67,7	0,003
70,28	0,003	70,7	0,001	71,17	0,003
75,73	0,004	76,12	0,001	76,47	0,003
80,2	0,003	80,58	0,000	81,07	0,003
84,9	0,003	85,32	0,000	85,7	0,003
90,05	0,003	90,42	0,001	90,82	0,002
94,92	0,003	95,37	0,000	95,82	0,002
99,9	0,003	100,33	0,001	100,75	0,002
105,17	0,002	105,62	0,000	106,03	0,002
109,88	0,003	110,37	0,000	110,83	0,002
115,12	0,003	115,5	0,000	115,88	0,002
120,12	0,003	120,55	0,000	120,88	0,002

Tabela A6.1 – Dados experimentais de entrada e saída do material e do ar de secagem para as condições do ensaio 6

Ensaio 6 $T_{amb} (°C) = 20,9$ $UR (%) = 67,3$	Material		Ar de secagem	
			$T(°C) = 110 \pm 5$	$UR(%) = 34,3$
Bandeja1	$X_i (bs)$	6,351	$T_{1i} (°C)$	110,0
	$X_f (bs)$	0,016	$T_{1f} (°C)$	110,0
	$m_{ss} (g)$	4,081	$T_{2i} (°C)$	110,0
			$T_{2f} (°C)$	106,0
Bandeja2	$X_i (bs)$	6,101	$T_{3i} (°C)$	105,0
	$X_f (bs)$	0,000	$T_{3f} (°C)$	102,0
	$m_{ss} (g)$	4,225	$T_{4i} (°C)$	103,0
			$T_{4f} (°C)$	104,0
Bandeja3	$X_i (bs)$	5,804	$T_{5i} (°C)$	100,0
	$X_f (bs)$	0,011	$T_{5f} (°C)$	101,0
	$m_{ss} (g)$	4,409	$T_{6i} (°C)$	93,0
			$T_{6f} (°C)$	101,0

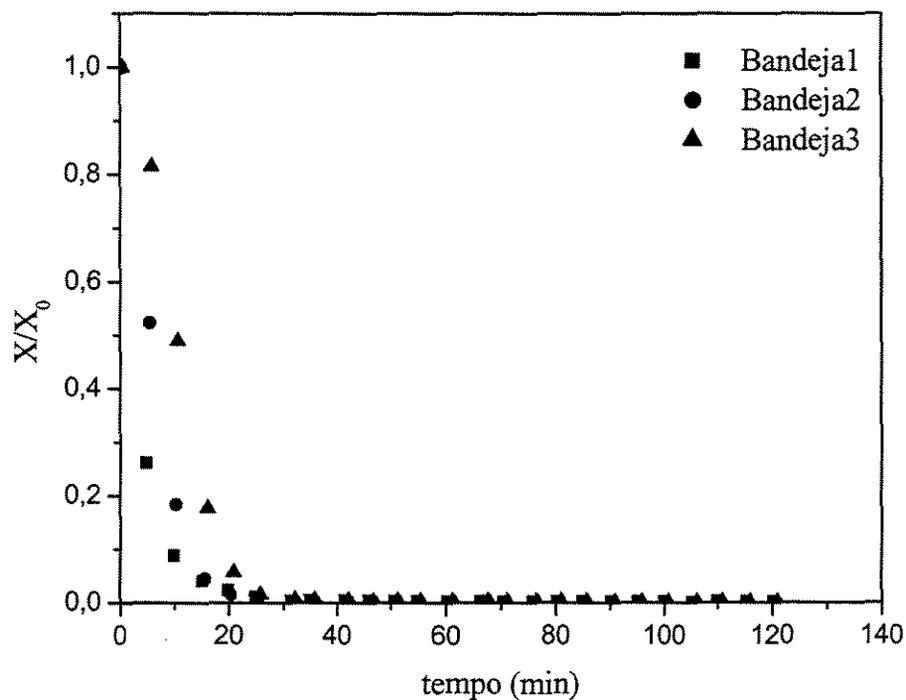


Figura A6 – Curvas de secagem para o ensaio 6: $T = 110°C$, $v = 0,3m/s$ e $t = 120min$

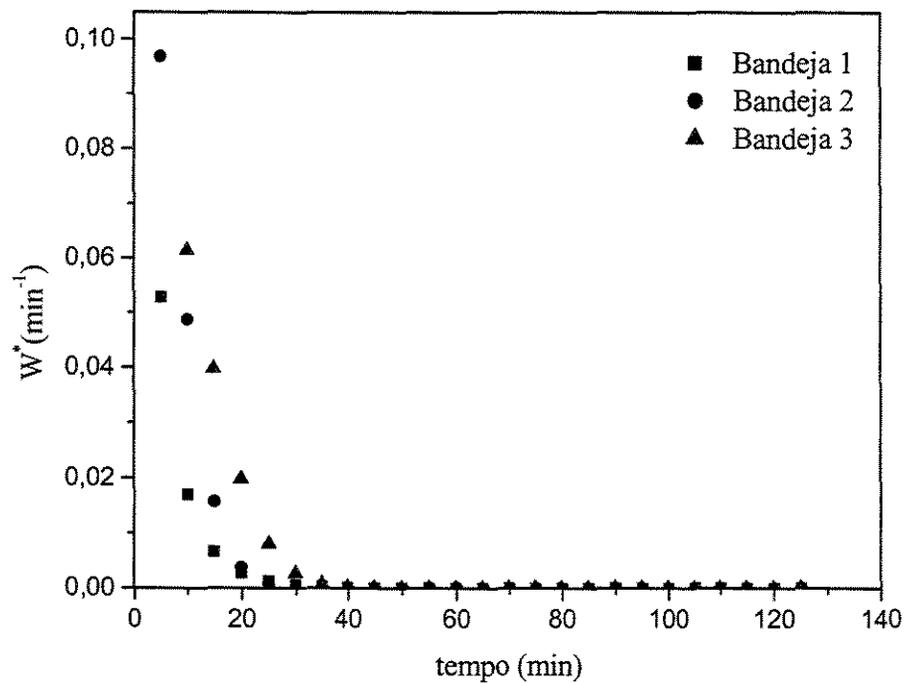


Figura A6a – Curvas da taxa de secagem para o ensaio 6: $T = 110^\circ\text{C}$, $v = 0,3\text{m/s}$ e $t = 120\text{min}$

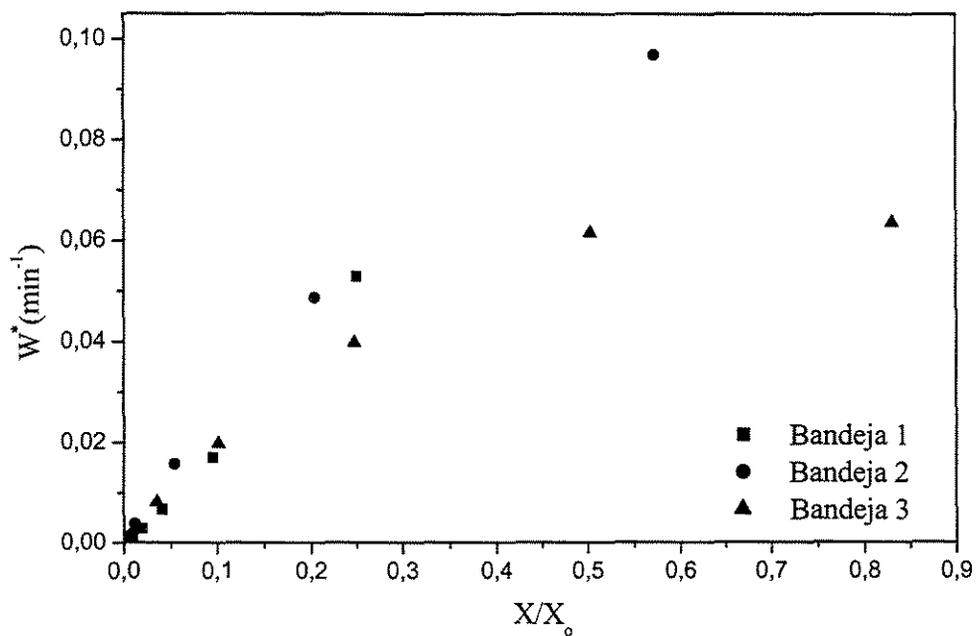


Figura A6b – Curvas da taxa de secagem para o ensaio 6: $T = 110^\circ\text{C}$, $v = 0,3\text{m/s}$ e $t = 120\text{min}$

Tabela A7 – Condições experimentais de secagem para o ensaio 7: $T = 40^{\circ}\text{C}$, $v = 0,9\text{m/s}$ e $t = 120\text{min}$

tempo (min)	Bandeja1 X/X_0	tempo (min)	Bandeja2 X/X_0	tempo (min)	Bandeja3 X/X_0
0	1,000	0,25	1,000	0,83	1,000
5,2	0,573	5,6	0,719	6	0,864
9,9	0,364	10,32	0,472	10,85	0,710
15,3	0,234	15,73	0,246	16,25	0,513
20,38	0,132	20,87	0,121	21,33	0,332
25,2	0,091	25,65	0,073	26,15	0,228
29,8	0,062	30,38	0,047	30,95	0,152
34,93	0,043	35,43	0,033	35	0,097
40,9	0,029	41,38	0,023	41,97	0,057
45,6	0,022	46,08	0,020	46,53	0,039
50,27	0,019	50,72	0,018	51,13	0,029
54,98	0,017	55,4	0,017	55,82	0,022
60,3	0,016	60,72	0,016	61,08	0,018
66,2	0,014	66,65	0,015	67,03	0,014
71,6	0,014	72,07	0,015	72,55	0,013
75,2	0,014	75,65	0,015	76,1	0,013
79,87	0,013	80,27	0,015	80,65	0,013
85,12	0,013	85,45	0,015	85,82	0,013
89,97	0,013	90,37	0,015	90,77	0,013
95,28	0,012	95,63	0,014	96,08	0,012
99,9	0,013	100,33	0,015	100,83	0,013
104,58	0,013	104,93	0,015	105,35	0,013
110,12	0,013	110,5	0,014	110,92	0,012
114,92	0,013	115,37	0,014	116,78	0,013
120,18	0,012	120,45	0,014	120,82	0,012

Tabela A7.1 – Dados experimentais de entrada e saída do material e do ar de secagem para as condições do ensaio 7

Ensaio 7 $T_{amb} (°C) = 27,4$ $UR (%) = 74,9$	Material		Ar de secagem $T(°C) = 40 \pm 3$ $UR(%) = 45,4$	
Bandeja1	$X_i (bs)$	8,354	$T_{1i} (°C)$	40,0
	$X_f (bs)$	0,104	$T_{1f} (°C)$	40,0
	$m_{ss} (g)$	3,208	$T_{2i} (°C)$	40,0
			$T_{2f} (°C)$	40,0
Bandeja2	$X_i (bs)$	7,876	$T_{3i} (°C)$	38,0
	$X_f (bs)$	0,107	$T_{3f} (°C)$	39,0
	$m_{ss} (g)$	3,380	$T_{4i} (°C)$	38,0
			$T_{4f} (°C)$	39,0
Bandeja3	$X_i (bs)$	8,108	$T_{5i} (°C)$	38,0
	$X_f (bs)$	0,096	$T_{5f} (°C)$	38,0
	$m_{ss} (g)$	3,294	$T_{6i} (°C)$	38,0
			$T_{6f} (°C)$	38,0

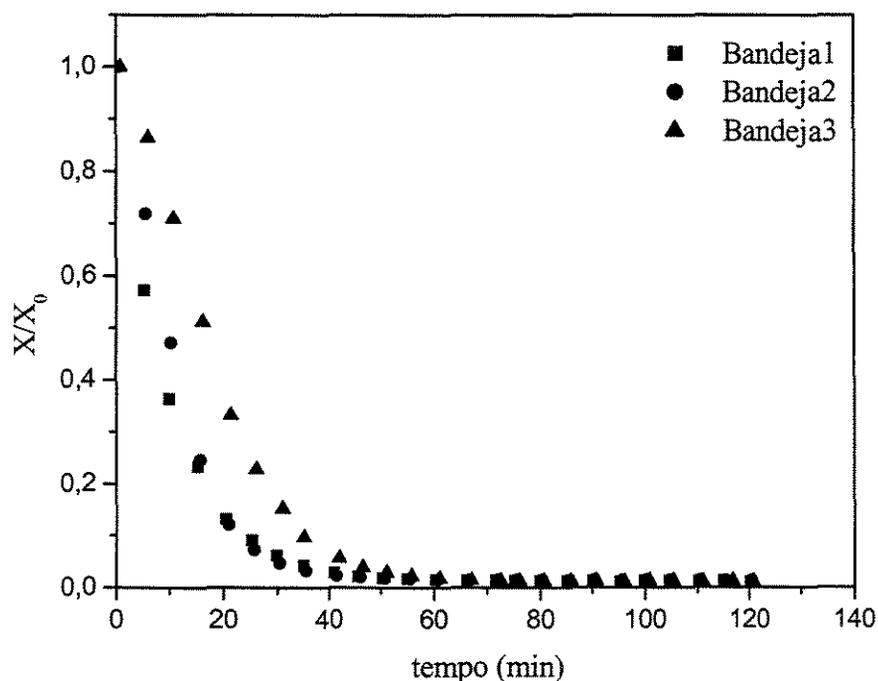


Figura A7 – Curvas de secagem para o ensaio 7: $T = 40°C$, $v = 0,9m/s$ e $t = 120min$

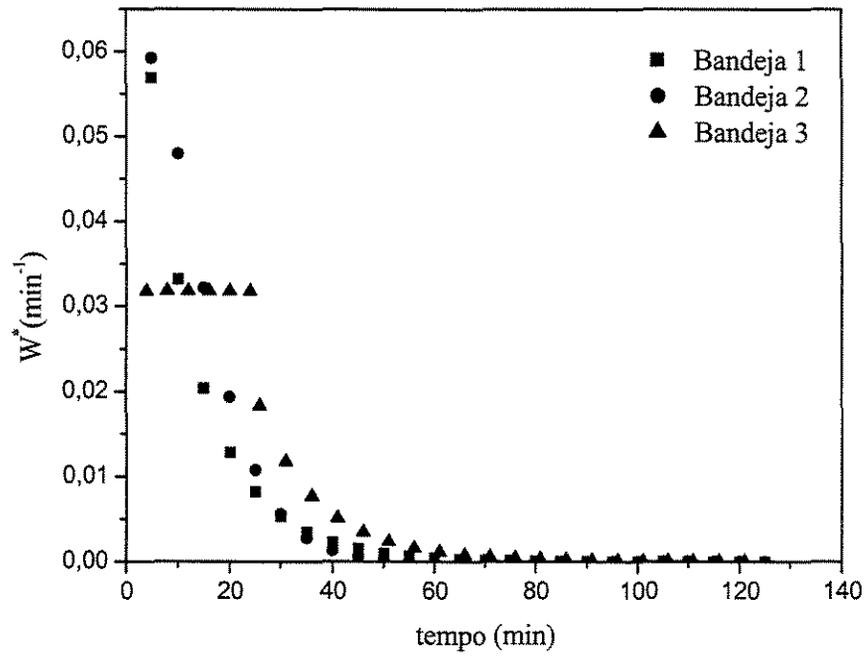


Figura A7a – Curvas da taxa de secagem para o ensaio 7: $T = 40^{\circ}\text{C}$, $v = 0,9\text{m/s}$ e $t = 120\text{min}$

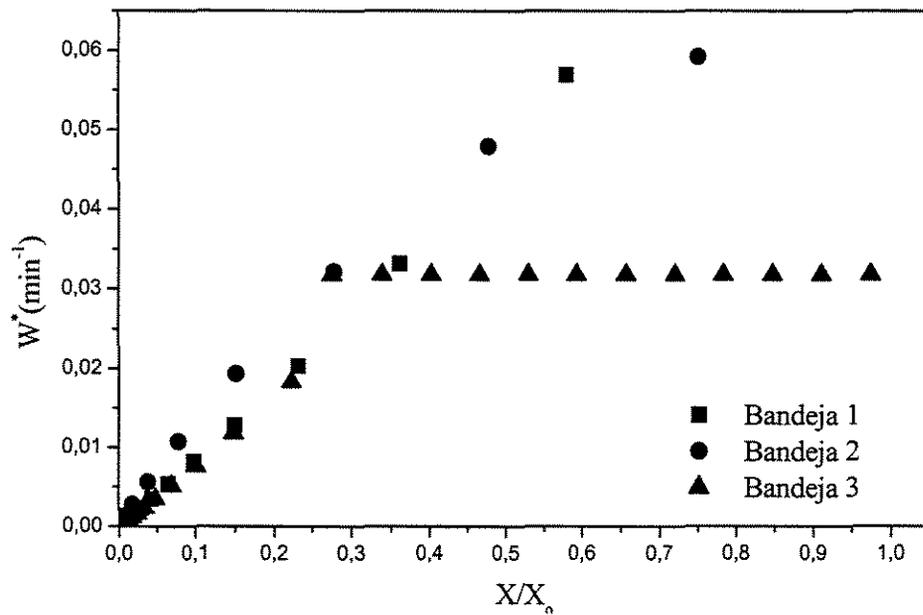


Figura A7b – Curvas da taxa de secagem para o ensaio 7: $T = 40^{\circ}\text{C}$, $v = 0,9\text{m/s}$ e $t = 120\text{min}$

Tabela A8 – Condições experimentais de secagem para o ensaio 8: $T = 110^{\circ}\text{C}$, $v = 0,9\text{m/s}$ e $t = 120\text{min}$

tempo (min)	Bandeja1 X/X_0	tempo (min)	Bandeja2 X/X_0	tempo (min)	Bandeja3 X/X_0
0	1,000	0,67	1,000	1,15	1,000
5,13	0,073	5,73	0,092	6,45	0,212
10,48	0,021	11,07	0,008	11,75	0,021
15,05	0,011	16,03	0,007	17,2	0,011
20,18	0,007	21,15	0,006	22,48	0,009
25,38	0,006	26,43	0,004	27,06	0,008
30,05	0,004	30,83	0,005	31,98	0,006
35	0,003	35,57	0,004	36,13	0,006
40,1	0,003	40,6	0,002	41	0,005
44,95	0,003	45,63	0,002	46,13	0,005
50,02	0,003	50,6	0,002	51,07	0,005
55,28	0,002	55,73	0,002	56,01	0,005
60	0,002	60,55	0,002	61	0,005
63,93	0,002	65,6	0,002	66,15	0,004
69,82	0,001	70,2	0,002	70,58	0,003
75,55	0,001	76,03	0,002	76,41	0,003
79,93	0,001	80,38	0,001	80,73	0,003
85,12	0,001	85,5	0,001	85,91	0,003
90,97	0,001	91,38	0,001	91,73	0,003
95,83	0,001	96,31	0,001	96,71	0,003
100,27	0,001	100,61	0,001	101,01	0,002
105,42	0,001	105,83	0,002	106,33	0,007
109,97	0,001	110,36	0,002	110,78	0,002
114,82	0,001	115,25	0,001	115,7	0,001
119,6	0,001	119,96	0,001	120,38	0,001

Tabela A8.1 – Dados experimentais de entrada e saída do material e do ar de secagem para as condições do ensaio 8

Ensaio 8 $T_{amb} (°C) = 27,4$ $UR (%) = 64,5$	Material		Ar de secagem	
			$T (°C) = 110 \pm 5$	$UR (%) = 34,2$
Bandeja1	$X_i (bs)$	5,781	$T_{1i} (°C)$	110,0
	$X_f (bs)$	0,003	$T_{1f} (°C)$	108,0
	$m_{ss} (g)$	4,430	$T_{2i} (°C)$	110,0
			$T_{2f} (°C)$	108,0
Bandeja2	$X_i (bs)$	5,267	$T_{3i} (°C)$	106,0
	$X_f (bs)$	0,005	$T_{3f} (°C)$	105,0
	$m_{ss} (g)$	4,787	$T_{4i} (°C)$	106,0
			$T_{4f} (°C)$	105,0
Bandeja3	$X_i (bs)$	4,474	$T_{5i} (°C)$	105,0
	$X_f (bs)$	0,006	$T_{5f} (°C)$	105,0
	$m_{ss} (g)$	5,480	$T_{6i} (°C)$	105,0
			$T_{6f} (°C)$	104,0

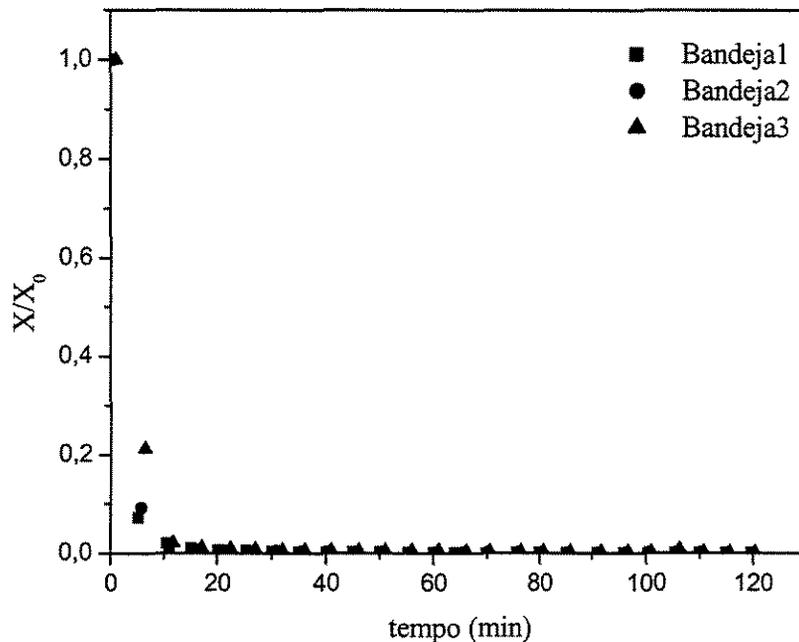


Figura A8 – Curvas de secagem para o ensaio 8: $T = 110°C$, $v=0,9m/s$ e $t = 120min$

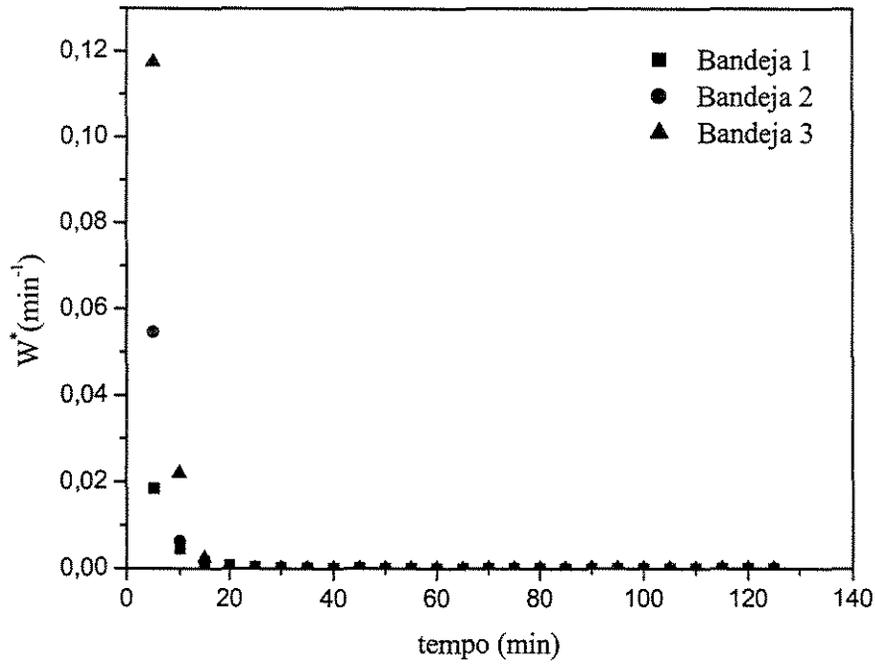


Figura A8a – Curvas da taxa de secagem para o ensaio 8: $T = 110^{\circ}\text{C}$, $v=0,9\text{m/s}$ e $t = 120\text{min}$

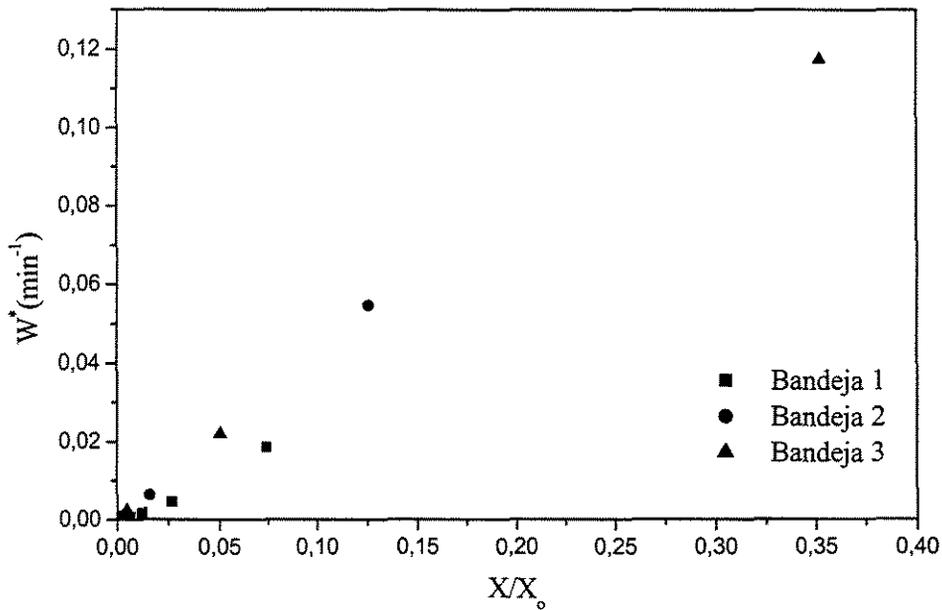


Figura 8Ab – Curvas da taxa de secagem para o ensaio 8: $T = 110^{\circ}\text{C}$, $v = 0,9\text{m/s}$ e $t = 120\text{min}$

Tabela A9 – Condições experimentais de secagem para o ensaio 9: $T = 75^{\circ}\text{C}$, $v = 0,6\text{m/s}$ e $t = 80\text{min}$

tempo (min)	Bandeja1 X/X_o	tempo (min)	Bandeja2 X/X_o	tempo (min)	Bandeja3 X/X_o
0	1,000	0,26	1,000	0,56	1,000
5,46	0,341	5,93	0,418	6,35	0,666
10,43	0,144	10,8	0,165	11,4	0,329
14,93	0,060	15,33	0,072	15,81	0,153
20,11	0,039	20,58	0,026	21,06	0,062
25,7	0,029	26,08	0,014	26,5	0,031
30,08	0,024	30,48	0,012	30,88	0,021
34,98	0,021	35,36	0,011	35,76	0,017
39,95	0,018	40,36	0,011	40,76	0,015
45,35	0,015	45,73	0,010	46,21	0,013
50,35	0,014	50,73	0,010	51,13	0,012
55,25	0,012	55,68	0,010	56,1	0,012
60,51	0,011	60,91	0,010	61,3	0,011
65,28	0,011	65,75	0,010	66,25	0,011
70,08	0,010	70,53	0,009	70,91	0,011
74,91	0,010	75,31	0,009	75,7	0,010
80,01	0,010	80,3	0,009	80,66	0,010

Tabela A9.1 – Dados experimentais de entrada e saída do material e do ar de secagem para as condições do ensaio 9

Ensaio 9 $T_{\text{amb}} (^{\circ}\text{C}) = 23,3$ $UR_{\text{amb}} (\%) = 74,1$	Material		Ar de secagem $T(^{\circ}\text{C}) = 75 \pm 5$ $UR(\%) = 28,2$	
Bandeja1	X_i (bs)	6,359	T_{1i} ($^{\circ}\text{C}$)	76,0
	X_f (bs)	0,062	T_{1f} ($^{\circ}\text{C}$)	75,0
	m_{ss} (g)	4,076	T_{2i} ($^{\circ}\text{C}$)	76,0
			T_{2f} ($^{\circ}\text{C}$)	75,0
Bandeja2	X_i (bs)	5,840	T_{3i} ($^{\circ}\text{C}$)	75,0
	X_f (bs)	0,052	T_{3f} ($^{\circ}\text{C}$)	75,0
	m_{ss} (g)	4,366	T_{4i} ($^{\circ}\text{C}$)	74,0
			T_{4f} ($^{\circ}\text{C}$)	75,0
Bandeja3	X_i (bs)	5,869	T_{5i} ($^{\circ}\text{C}$)	74,0
	X_f (bs)	0,059	T_{5f} ($^{\circ}\text{C}$)	73,0
	m_{ss} (g)	4,368	T_{6i} ($^{\circ}\text{C}$)	73,0
			T_{6f} ($^{\circ}\text{C}$)	72,0

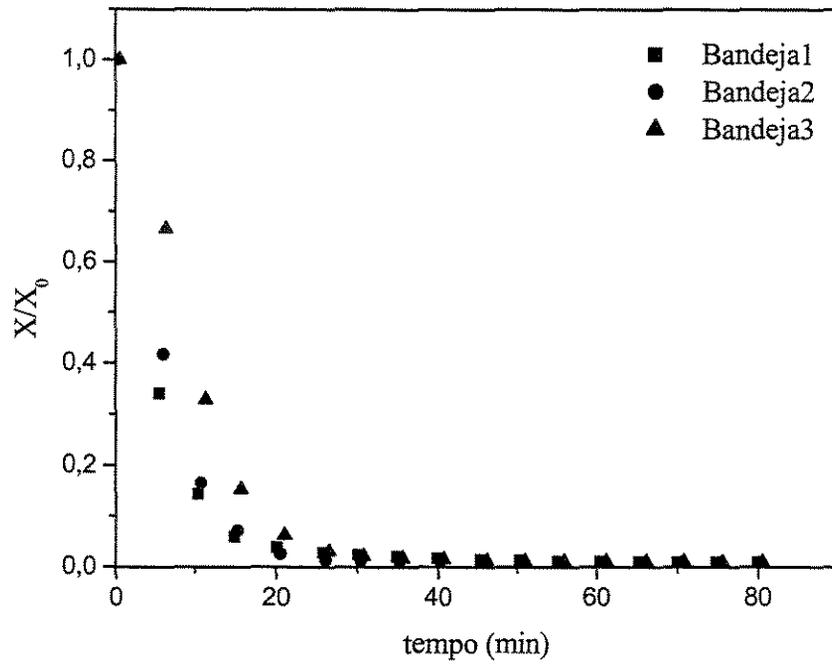


Figura A9 – Curvas de secagem para o ensaio 9: $T = 75^{\circ}\text{C}$, $v = 0,6\text{m/s}$ e $t = 80\text{min}$

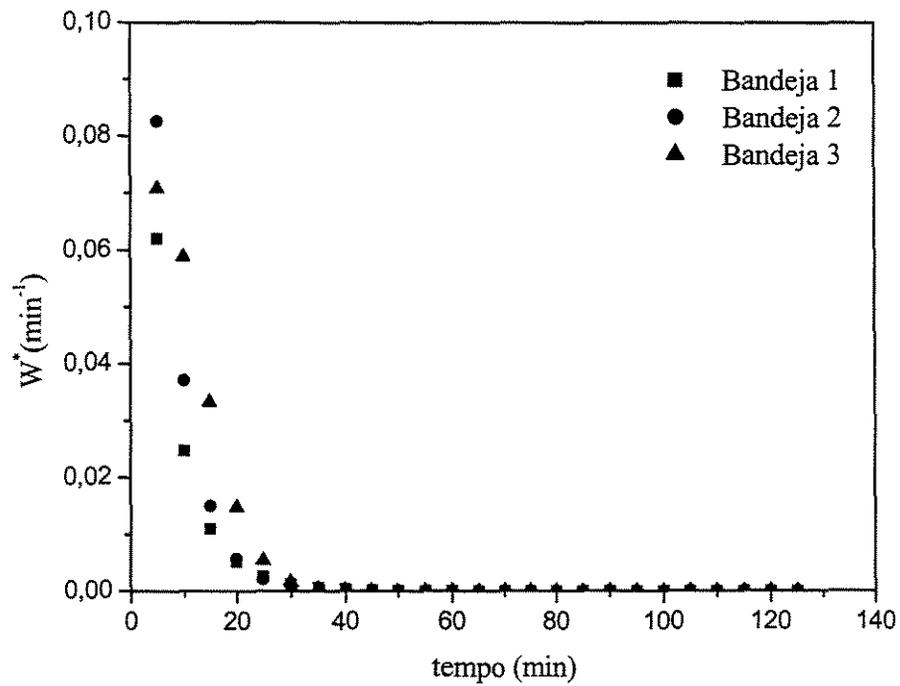


Figura A9a – Curvas da taxa de secagem para o ensaio 9: $T = 75^{\circ}\text{C}$, $v = 0,6\text{m/s}$ e $t = 80\text{min}$

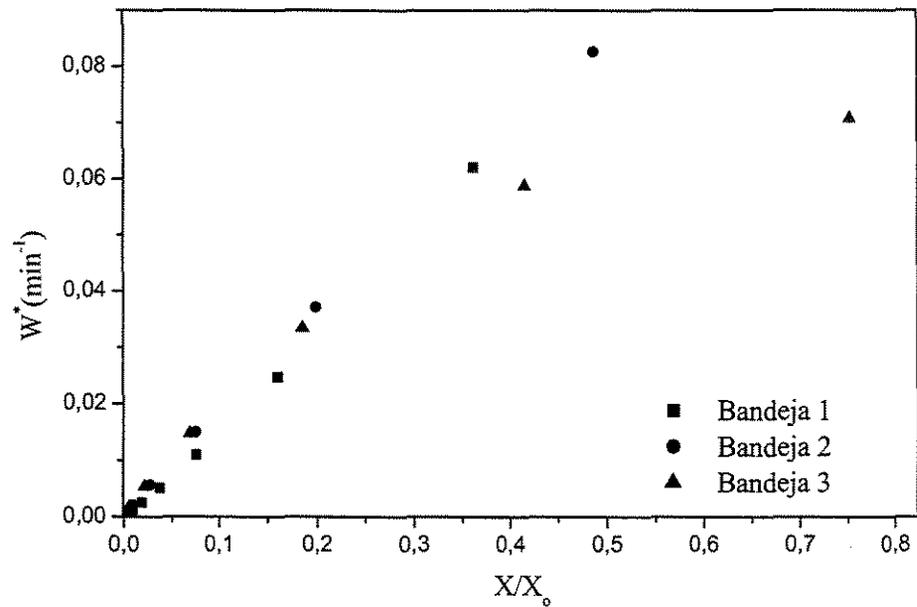


Figura A9b – Curvas da taxa de secagem para o ensaio 9: $T = 75^\circ\text{C}$, $v = 0,6\text{m/s}$ e $t = 80\text{min}$

Tabela A10 – Condições experimentais de secagem para o ensaio 10: $T = 75^\circ\text{C}$, $v = 0,6\text{m/s}$ e $t = 80\text{min}$

tempo (min)	Bandeja1 X/X_0	tempo (min)	Bandeja2 X/X_0	tempo (min)	Bandeja3 X/X_0
0	1,000	0,35	1,000	0,55	1,000
4,88	0,310	5,3	0,551	5,71	0,735
9,98	0,132	10,36	0,231	10,76	0,417
15,26	0,068	15,68	0,099	16,13	0,174
19,83	0,036	20,3	0,055	20,68	0,075
24,9	0,020	25,38	0,033	25,83	0,029
30,21	0,014	30,7	0,023	31,13	0,014
34,85	0,011	35,3	0,017	35,76	0,010
40,08	0,010	40,48	0,013	40,81	0,009
45,03	0,009	45,4	0,011	45,81	0,008
50,01	0,009	50,53	0,010	50,96	0,008
55,15	0,009	55,6	0,009	56,11	0,008
60,21	0,008	60,6	0,009	60,98	0,007
65,2	0,008	65,58	0,009	66,03	0,008
70,13	0,008	70,53	0,008	70,93	0,008
75,18	0,008	75,53	0,009	75,93	0,007
80,13	0,008	80,43	0,009	80,81	0,008

Tabela A10.1 – Dados experimentais de entrada e saída do material e do ar de secagem para as condições do ensaio 10

Ensaio 10 $T_{amb} (°C) = 21,3$ $UR_{amb} (%) = 71,8$	Material		Ar de secagem $T(°C) = 75 \pm 3$ $UR(%) = 30$	
Bandeja1	$X_i (bs)$	8,073	$T1i (°C)$	75,0
	$X_f (bs)$	0,061	$T1f (°C)$	75,0
	$m_{ss} (g)$	3,308	$T2i (°C)$	75,0
			$T2f (°C)$	75,0
Bandeja2	$X_i (bs)$	7,719	$T3i (°C)$	75,0
	$X_f (bs)$	0,066	$T3f (°C)$	75,0
	$m_{ss} (g)$	3,442	$T4i (°C)$	74,0
			$T4f (°C)$	75,0
Bandeja3	$X_i (bs)$	7,476	$T5i (°C)$	74,0
	$X_f (bs)$	0,056	$T5f (°C)$	74,0
	$m_{ss} (g)$	3,541	$T6i (°C)$	73,0
			$T6f (°C)$	73,0

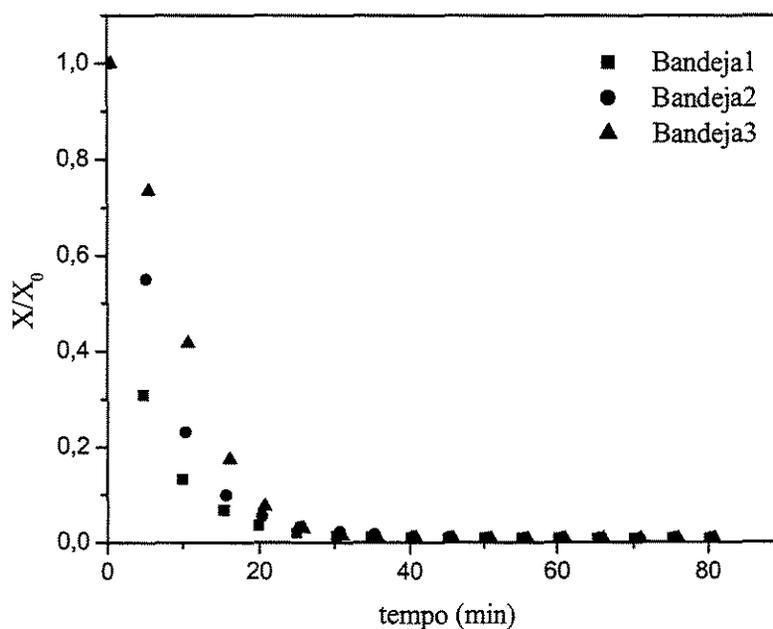


Figura A10 – Curvas de secagem para o ensaio 10: $T = 75°C$, $v = 0,6m/s$ e $t = 80min$

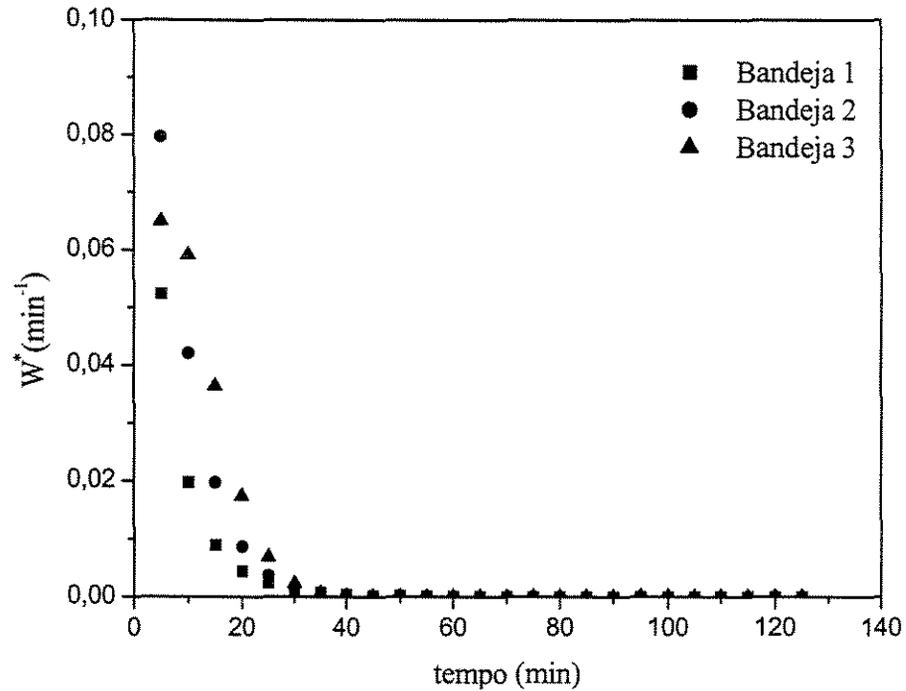


Figura A10a – Curvas da taxa de secagem para o ensaio 10: $T = 75^{\circ}\text{C}$, $v = 0,6\text{m/s}$ e $t = 80\text{min}$

Tabela A11 – Condições experimentais de secagem para o ensaio 11: $T = 75^{\circ}\text{C}$, $v = 0,6\text{m/s}$ e $t = 80\text{min}$

tempo (min)	Bandeja1 X/X_o	tempo (min)	Bandeja2 X/X_o	tempo (min)	Bandeja3 X/X_o
0	1,000	0,2	1,000	0,41	1,000
5,21	0,239	5,58	0,408	5,96	0,686
10,18	0,074	10,53	0,098	10,95	0,315
15,41	0,032	15,83	0,020	16,2	0,102
20,31	0,019	20,73	0,010	21,15	0,040
25,18	0,012	25,58	0,008	26,03	0,022
30,26	0,009	30,71	0,008	31,21	0,016
35,6	0,007	35,98	0,007	36,48	0,012
40,35	0,006	40,73	0,007	41,18	0,011
45,36	0,007	45,88	0,007	46,21	0,010
50,28	0,006	50,68	0,006	51,06	0,010
55,51	0,006	55,88	0,006	56,26	0,009
60,25	0,005	60,66	0,006	61,03	0,009
65,3	0,005	65,68	0,006	66	0,008
70,25	0,005	70,61	0,006	70,25	0,008
75,2	0,005	75,56	0,005	75,88	0,009
80,31	0,005	80,75	0,005	81,03	0,008

Tabela A11.1 – Dados experimentais de entrada e saída do material e do ar de secagem para as condições do ensaio 11

Ensaio 11 $T_{amb} (°C) = 25$ $UR_{amb} (%) = 67,9$	Material		Ar de secagem $T(°C) = 75 \pm 4$ $UR(%) = 25,5$	
Bandeja1	Xi (bs)	6,683	T1i (°C)	75,0
	Xf (bs)	0,032	T1f (°C)	74,0
	m_{ss} (g)	3,905	T2i (°C)	74,0
			T2f (°C)	74,0
Bandeja2	Xi (bs)	6,515	T3i (°C)	75,0
	Xf (bs)	0,033	T3f (°C)	72,0
	m_{ss} (g)	3,992	T4i (°C)	72,0
			T4f (°C)	72,0
Bandeja3	Xi (bs)	5,711	T5i (°C)	74,0
	Xf (bs)	0,045	T5f (°C)	72,0
	m_{ss} (g)	4,470	T6i (°C)	69,0
			T6f (°C)	72,0

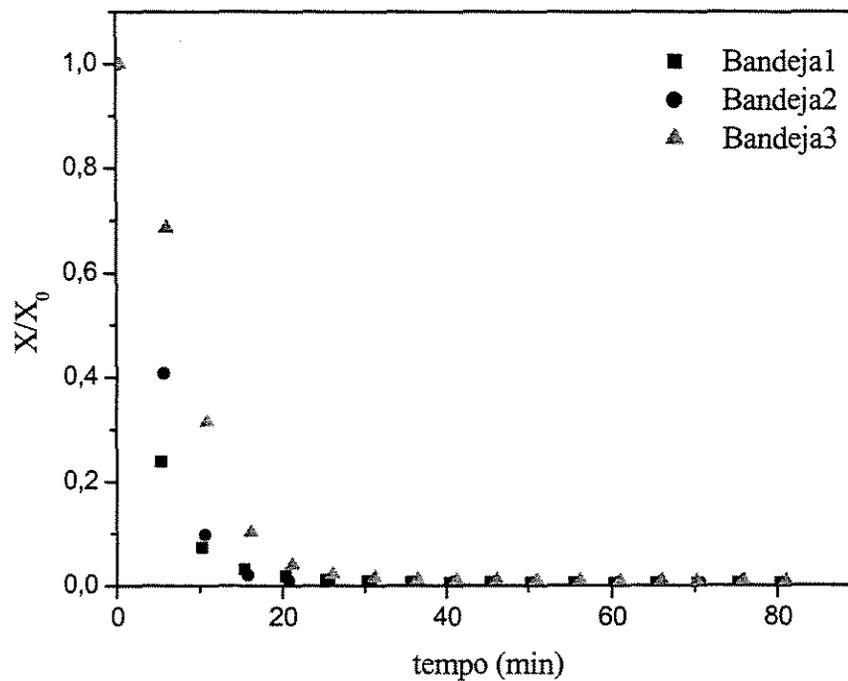


Figura A11 – Curvas de secagem para o ensaio 11: $T = 75°C$, $v = 0,6m/s$ e $t = 80min$

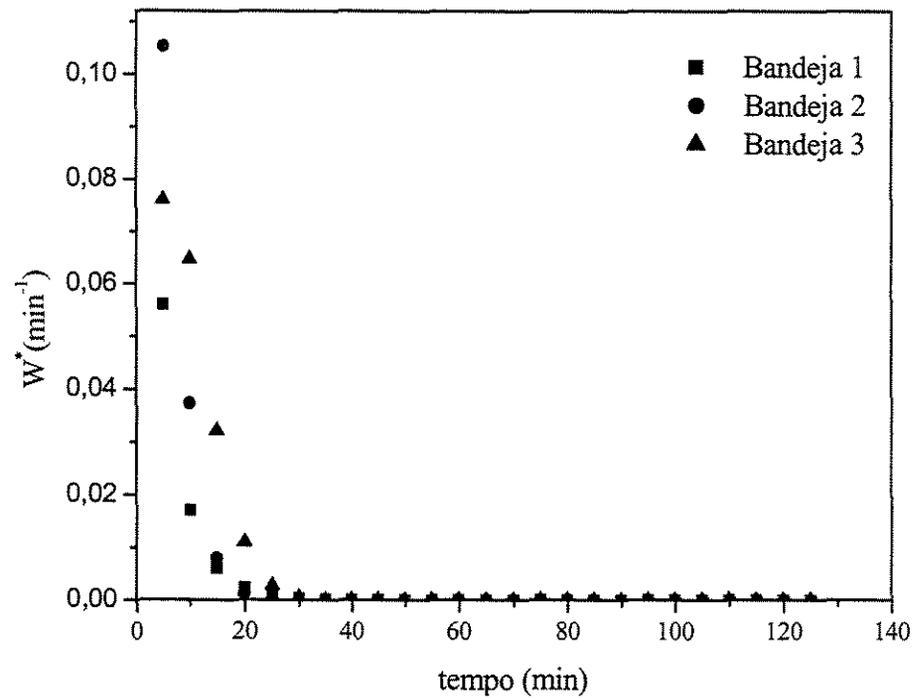


Figura A11a – Curvas da taxa de secagem para o ensaio 11: T = 75°C, v = 0,6m/s e t = 80min

Tabela A12 – Condições experimentais de secagem para o ensaio 12: T = 75°C, v = 0,6m/s e t = 80min

tempo (min)	Bandeja1 X/X_0	tempo (min)	Bandeja2 X/X_0	tempo (min)	Bandeja3 X/X_0
0	1,000	0,2	1,000	0,6	1,000
5	0,267	5,53	0,481	5,96	0,747
10,2	0,102	10,71	0,123	11,23	0,362
15,38	0,053	15,76	0,033	16,18	0,144
20,18	0,030	20,63	0,013	21	0,054
25,18	0,017	25,61	0,006	26	0,023
30,21	0,010	30,63	0,004	31	0,014
35,21	0,007	35,68	0,003	36	0,011
39,98	0,008	40,66	0,002	41,21	0,010
45,23	0,008	46	0,001	46,63	0,009
50	0,007	50,61	0,002	51,26	0,009
55,21	0,007	55,83	0,001	56,56	0,010
60	0,007	60,7	0,002	61,28	0,009
65	0,007	65,66	0,001	66,2	0,009
70,25	0,007	70,81	0,001	71,33	0,009
75	0,007	75,65	0,000	76,25	0,008
80,21	0,007	80,83	0,001	81,3	0,008

Tabela A12.1 – Dados experimentais de entrada e saída do material e do ar de secagem para as condições do ensaio 12

Ensaio 12		Material		Ar de secagem	
$T_{amb} (°C) = 22,2$				$T(°C) = 75 \pm 4$	
$UR_{amb} (%) = 71,5$				$UR(%) = 26,4$	
Bandeja1	$X_i (bs)$	6,515	$T_{1i} (°C)$	75,0	
	$X_f (bs)$	0,047	$T_{1f} (°C)$	75,0	
	$m_{ss} (g)$	3,992	$T_{2i} (°C)$	74,0	
			$T_{2f} (°C)$	74,0	
Bandeja2	$X_i (bs)$	6,470	$T_{3i} (°C)$	75,0	
	$X_f (bs)$	0,008	$T_{3f} (°C)$	73,0	
	$m_{ss} (g)$	4,015	$T_{4i} (°C)$	75,0	
			$T_{4f} (°C)$	74,0	
Bandeja3	$X_i (bs)$	6,258	$T_{5i} (°C)$	74,0	
	$X_f (bs)$	0,052	$T_{5f} (°C)$	73,0	
	$m_{ss} (g)$	4,134	$T_{6i} (°C)$	74,0	
			$T_{6f} (°C)$	72,0	

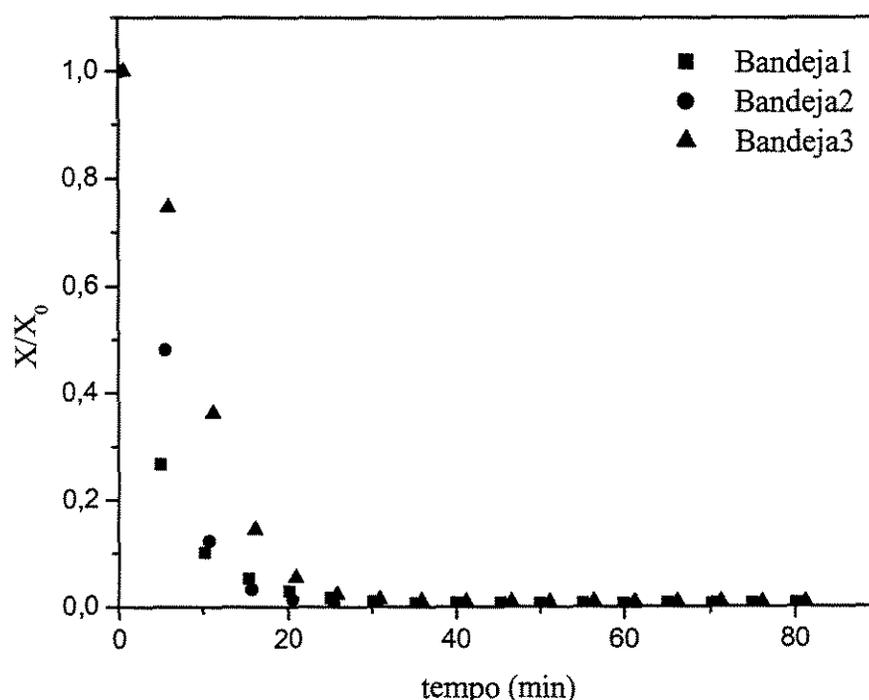


Figura A12 – Curvas de secagem para o ensaio 12: $T = 75°C$, $v = 0,6m/s$ e $t = 80min$

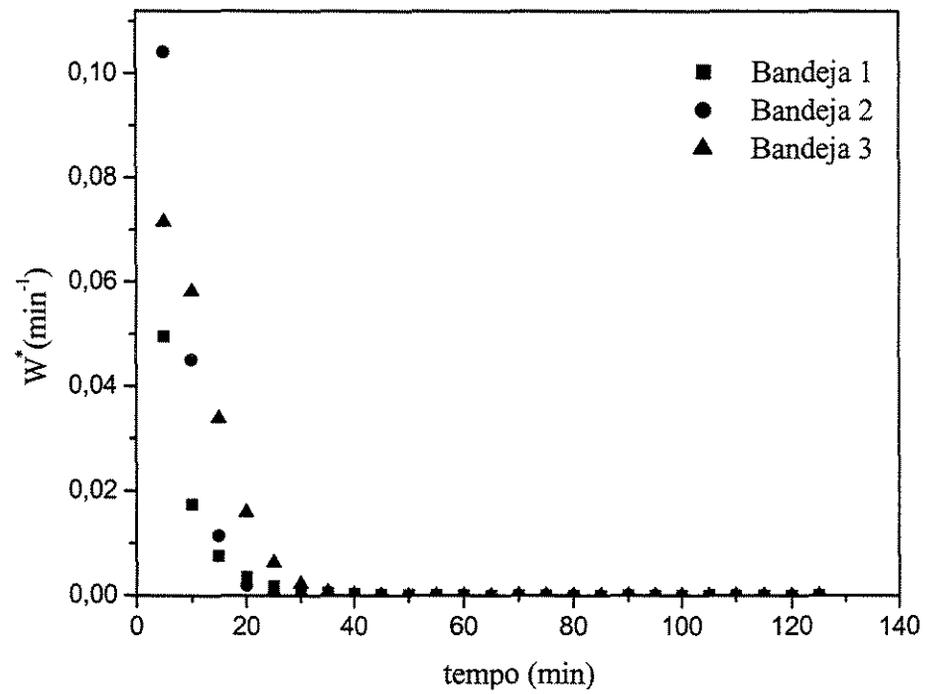


Figura A12a – Curvas da taxa de secagem para o ensaio 12: $T = 75^{\circ}\text{C}$, $v = 0,6\text{m/s}$ e $t = 80\text{min}$