



Universidade Estadual de Campinas

Faculdade de Engenharia Química

Área de concentração em Engenharia de Processos

Secagem de biomassa de levedura (*Saccharomyces cerevisiae*) em um secador atmosférico condutivo com agitação mecânica: caracterização e avaliação do produto seco como bioadsorvente e complemento nutricional

Autora: Kiki Pinheiro Melo

Orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Cremasco

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

Campinas – São Paulo

Abril de 2010

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

M491s Melo, Kiki Pinheiro
 Secagem de biomassa de levedura (*Saccharomyces cerevisiae*) em um secador atmosférico condutivo com agitação mecânica: caracterização e avaliação do produto seco como bioadsorvente e complemento nutricional / Kiki Pinheiro Melo. --Campinas, SP: [s.n.], 2010.

 Orientador: Marco Aurélio Cremasco.
 Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

 1. Leveduras. 2. Adsorção. 3. Levedos - Secagem. 4. Caracterização. I. Cremasco, Marco Aurélio. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Drying of yeast biomass (*Saccharomyces cerevisiae*) in a mechanically shaken conductive atmospheric dryer: characterization and evaluation of the dry material as bioadsorbent and nutritional complement

Palavras-chave em Inglês: Yeasts, Adsorption, Yeasts - Drying, Characterization

Área de concentração: Engenharia de Processos

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Márcio Caliari, Maurício Cordeiro Mancini, Meuris Gurgel Carlos da Silva, Sandra Cristina dos Santos Rocha

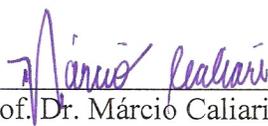
Data da defesa: 26/02/2010

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

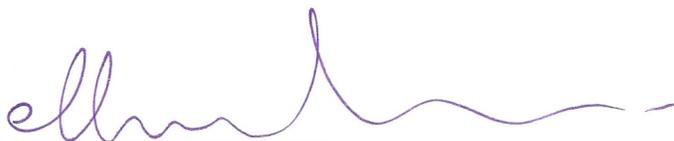
Tese de Doutorado defendida por Kiki Pinheiro Melo e aprovada em 26 de fevereiro de 2010 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Marco Aurélio Cremasco (FEQ/UNICAMP) - Orientador



Prof. Dr. Márcio Caliani (EA/UFG)



Prof. Dr. Maurício Cordeiro Mancini (IT/UFRRJ)

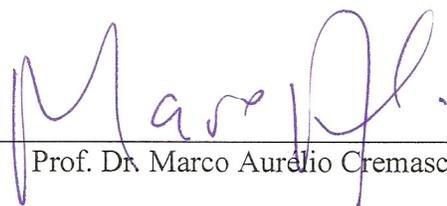


Profa. Dra. Meuris Gurgel Carlos da Silva (FEQ/UNICAMP)



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

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química.

A handwritten signature in purple ink, appearing to read "Marco Aurélio Cremasco", is positioned above a horizontal line.

Prof. Dr. Marco Aurélio Cremasco

À DEUS porque D'Ele, por Ele e para

Ele são todas as coisas.

*Aos meus pais, Manoel e Ariete, por
serem meu esteio sempre em todos os
momentos da minha vida e a quem
devo todo o meu respeito e amor.*

*Ao meu esposo Nazareno de Pina
Braga pelo imenso amor, profundo
apoio e compreensão.*

Ao meu irmão Kendy e familiares.

À Igreja Batista em Real Parque

Agradecimentos

Ao Professor Doutor Marco Aurélio Cremasco, por sempre ter confiado no meu trabalho, pelo interesse e preocupação além das orientações seguras e sinceras.

Aos professores Áureo Tatsumi Yamada, Flávia Maria Netto, Gonçalo Amarante G. Pereira, Helena Teixeira Godoy, Jaime Amaya-Fárfan, Meuris Gurgel C. da Silva, Tomomassa Yano, Watson Loh, por disponibilizarem os equipamentos necessários para a realização desta Tese, bem como auxílio de seus alunos e técnicos de laboratório.

Aos amigos Aline, Betânia, Cibelem, Chrissana, Fábio Bozolan, Gisele, Guilherme, Jaiana, Jaqueline, Manoel Méndez, Marisa, Paulo Porto, Sidinéia, Vanessa, Viktor Cardenãs, por todo companherismo, dedicação, atenção, carinho, paciência e apoio.

Aos senhores Levi, Alexandre e Celso pelo apoio na infra-estrutura e nas análises de caracterização de materiais.

Ao amigo Stephen Hyslop (e família) pelo apoio, amizade e conselhos sempre oportunos.

As assistentes sociais do SAE, Mara, Sônia, Cibele, Patrícia, Elaine pelo apoio e motivação para o término deste trabalho.

A CAPES pela bolsa concedida para a execução deste trabalho.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, mas que por algum motivo não foram mencionados, o meu muito obrigado.

RESUMO

Nesta Tese de doutorado foi feita a avaliação de um secador atmosférico condutivo com agitação mecânica, utilizando-se esferas de vidro como material inerte, na secagem do sedimento resultante da centrifugação do resíduo da indústria de cerveja, levedura da espécie *Saccharomyces cerevisiae*, após ser reutilizada na fabricação de cerveja por oito vezes. O secador operou com carga de sedimento de levedura (150 g e 300g), temperatura da superfície de aquecimento (60°C e 90°C) e velocidade de rotação do impelidor (15 rpm e 30 rpm). A levedura na forma original (suspensão) comporta-se reologicamente como um fluido newtoniano para temperaturas até 45°C, não-newtoniano para temperaturas entre 45°C e 75°C (plástico de *Bingham*). O sobrenadante comporta-se como fluido newtoniano nas temperaturas de 25°C a 40°C, entre 45°C e 75°C apresenta comportamento dilatante e o sedimento como um fluido não-newtoniano (pseudoplástico). Avaliando a remoção de voláteis ao longo do tempo, foi possível identificar mecanismos e etapas distintas de secagem para o sedimento de levedura como consequência dos parâmetros operacionais do secador. Além disso, observou-se também que tais parâmetros afetam o produto seco, ou seja, influenciam na distribuição granulométrica, no diâmetro médio de partícula e área específica do mesmo, com menor intensidade a massa específica dos aglomerados, e de modo irregular a esfericidade das partículas. A maior rotação do impelidor conduz a menores valores para os diâmetros médios de aglomerados e efeito contrário é observado com o aumento da carga de sedimento, pois apresenta maior volume de material. Em ensaios preliminares, foi identificado um grande potencial de utilização do subproduto das dornas de fermentação da indústria cervejeira na forma de pó, a levedura *S. cerevisiae*, como bioadsorvente para o tratamento de soluções aquosas de metais, principalmente de chumbo (II) com cerca de 90% de remoção. A qualidade do produto em forma de pó também foi avaliada na aplicação como complemento alimentar e constatou-se que o teor de proteína fica entre 55,22% a 58,35%, assim como apresenta um indicativo como complemento nutricional, principalmente em associação ao milho, devido ao alto teor de lisina encontrado.

Palavra-chave: levedura, secador condutivo, adsorção, caracterização.

ABSTRACT

This thesis allowed evaluating the conductive atmospheric dryer with mechanical agitation, using glass beads as inert particles for drying a residue from brewery (yeast of *Saccharomyces cerevisiae* species) after being used eight times. The dryer was operated with the sediment load of yeast (150 g and 300 g), heating surface temperature (60 °C and 90 °C) and impeller rotational speed (15 rpm and 30 rpm). The yeast suspension behaves rheologically as a Newtonian fluid for temperature up to 45 °C, as a non-Newtonian fluid at temperatures between 45 °C and 75 °C (Bingham plastic). The supernatant also behaves as Newtonian fluid for temperature of 25 °C until 40 °C, between 45 °C and 75 °C shows dilatant behavior and their sediment as non-Newtonian fluid characterized as pseudoplastic. For the removal of volatile over time it was possible to identify mechanisms and distinct stages of yeast sediment drying as a result of dryer operating parameters. In addition, it was also observed that dryer parameters affect the dry product, or influence the average particle diameter and specific area, in lesser extent the clusters density, and in an so irregular way for the particles sphericity. High impeller rotation leads to lower values for average diameter of clusters. The opposite effect is observed with increasing sediment load, because it presents greater material volume. In preliminary tests, it was identified a great potential for use of the by-product of fermentation vessels from beer industry (in powder form), the *Saccharomyces cerevisiae* yeast as bioadsorbent for the treatment of aqueous solutions of metals, particularly lead (II) with about 90% of removal. The quality of the product in powder form was also evaluated in application as a food supplement. In yeast powder, it was found a protein content between 55.22% and 58.35%. This protein content gives an indication of its use as a nutritional supplement, especially in combination with corn, due to the high lysine content founded.

Keyword: yeast, conductive dryer, adsorption, characterization.

Sumário

Resumo	xi
Abstract	xiii
Sumário	xv
Lista de Figuras	xix
Lista de Tabelas	xxv
Nomenclatura	xxix
Capítulo 1 – Introdução	1
Capítulo 2 – Caracterização reológica de levedura residuária (<i>saccharomyces cerevisiae</i>)	7
2.1. Introdução	7
2.2. Materiais e Métodos	11
2.2.1 Material utilizado	11
2.3. Resultados e Discussões	12
2.4. Conclusão	22
Capítulo 3 - Secagem do sedimento de biomassa de leveduras residuária (<i>saccharomyces cerevisiae</i>) em secador atmosférico condutivo com agitação mecânica	23

	xvi
3.1. Introdução	23
3.2. Materiais e métodos	29
3.2.1. Material utilizado	29
3.2.2. Testes preliminares	30
3.2.3 Equipamentos	32
3.2.4. Acessórios para os ensaios de secagem	35
3.2.5. Procedimento experimental	35
3.3. Resultados e discussões	36
3.4. Conclusão	52
Capítulo 4 - Caracterização física e morfológica do produto resultante da secagem do sedimento da biomassa de levedura residuária (<i>saccharomyces cerevisiae</i>) em secador atmosférico condutivo com agitação mecânica	55
4.1. Introdução	55
4.2. Materiais e Métodos	61
4.3. Resultados e Discussões	63
4.3.1 Forma dos aglomerados (esfericidade)	63
4.3.2. Diâmetro médio dos aglomerados	66

	xvii
4.3.3. Massa específica real	69
4.3.4. Porosidade e área específica do aglomerado	70
4.4 Conclusões	73
Capítulo 5 - Afinidade de cobre, cádmio, chumbo, níquel e zinco ao pó seco do sedimento de levedura residuária de cervejaria (<i>saccharomyces cerevisiae</i>)	75
5.1. Introdução	75
5.2. Materiais e métodos	82
5.3. Resultados e Discussões	85
5.4. Conclusões	87
Capítulo 6 - Valor nutritivo do sedimento da biomassa de levedura residuária seca (<i>saccharomyces cerevisiae</i>)	89
6.1. Introdução	89
6.2. Materiais e métodos	96
6.2.2. Equipamentos .	97
6.2.3. Procedimento experimental	98
6.3. Resultados e Discussões	100
6.3.1. Valor nutritivo do sedimento de levedura	100
6.4. Conclusão	107

	xviii
Capítulo 7 - Síntese dos resultados	109
Capítulo 8 – Conclusões e Sugestões	115
Conclusões gerais	115
Sugestões para Trabalhos Futuros	118
Capítulo 9 - Referências bibliográficas	119
Anexo A	131

Lista de Figuras

Figura 1.1: Fluxograma de produção de cerveja (adaptado de Santos, 2005)	2
Figura 2.1: Suspensão de levedura residuária de cervejaria.	11
Figura 2.2: Sobrenadante (1) e sedimento de levedura residuária de cervejaria (SL) – (2).	11
Figura 2.3: Curva reológica para várias temperaturas da suspensão de levedura residuária.	12
Figura 2.4: Curva reológica da suspensão de levedura residuária na faixa entre 25°C e 50 °C.	13
Figura 2.5: Curva reológica da suspensão de levedura residuária na faixa entre 50°C e 75 °C.	14
Figura 2.6: Dependência da viscosidade dinâmica plástica com a temperatura.	16
Figura 2.7: Curva reológica do sobrenadante da suspensão de levedura residuária na faixa entre 25°C e 40 °C.	17
Figura 2.8: Curva reológica do sobrenadante da suspensão de levedura residuária na faixa entre 45°C e 75 °C.	18
Figura 2.9: Relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação com ajuste pelo modelo de power-law	20
Figura 3.1: Fluxograma do Balanço de massa para obtenção do pó de levedura.	29
Figura 3.2: Detalhes do sistema de secagem.	33
Figura 3.3: Esquema do sistema de secagem.	34

Figura 3.4 (a e b): Comportamento da secagem do sedimento de levedura residual (W₀=150 g; T_w = 60 °C; N = 30 rpm; X_{fpó}= 0,24 %) 37

Figura 3.4 (c e d): Comportamento da secagem do sedimento de levedura residual (W₀=150 g; T_w = 60 °C; N = 30 rpm; X_{fpó}= 0,24 %). 37

Figura 3.4 (e , f): Comportamento da secagem do sedimento de levedura residual (W₀=150 g; T_w = 60 °C; N = 30 rpm; X_{fpó}= 0,24 %) 38

Figura 3.4 (g e h): Comportamento da secagem do sedimento de levedura residual (W₀=150 g; T_w = 60 °C; N = 30 rpm; X_{fpó}= 0,24 %). 39

Figura 3.4 (i até q): Comportamento da secagem do sedimento de levedura residual (W₀=150 g; T_w = 60 °C; N = 30 rpm; X_{fpó}= 0,24 %) 41

Figura 3.5: Curvas de secagem de voláteis adimensional, X/X₀, de evolução da temperatura adimensional do SL, T/T₀ (W₀= 150 g; T_w=60 °C; N=15 rpm; X_{fpó}= 0,20 %). 43

Figura 3.6: Curvas de secagem de voláteis adimensional, X/X₀, de evolução da temperatura adimensional do SL, T/T₀ (W₀= 150 g; T_w=60 °C; N=30 rpm; X_{fpó}= 0,20 %). 43

Figura 3.7: Curvas de secagem de voláteis adimensional, X/X₀, de evolução da temperatura adimensional do SL, T/T₀ (W₀= 150 g; T_w=90 °C; N=15 rpm; X_{fpó}= 0,14 %). 44

Figura 3.8: Curvas de secagem de voláteis adimensional, X/X₀, de evolução da temperatura adimensional do SL, T/T₀ (W₀= 150 g; T_w=90 °C; N=30 rpm; X_{fpó}= 0,16 %). 44

Figura 3.9: Curvas de secagem de voláteis adimensional, X/X₀, de evolução da temperatura adimensional do SL, T/T₀ (W₀= 300 g; T_w=60 °C; N=15 rpm; X_{fpó}= 1,01 %). 45

- Figura 3.10:** Curvas de secagem de voláteis adimensional, X/X_0 , de evolução da temperatura adimensional do SL, T/T_0 ($W_0= 300$ g; $T_w=60$ °C; $N=30$ rpm; $X_{fp0} = 1,03$ %). 45
- Figura 3.11:** Curvas de secagem de voláteis adimensional, X/X_0 , de evolução da temperatura adimensional do SL, T/T_0 ($W_0= 300$ g; $T_w=90$ °C; $N=15$ rpm; $X_{fp0}= 0,80$ %). 46
- Figura 3.12:** Curvas de secagem de voláteis adimensional, X/X_0 , de evolução da temperatura adimensional do SL, T/T_0 ($W_0= 300$ g; $T_w=90$ °C; $N =30$ rpm; $X_{fp0}= 0,90$ %). 46
- Figura 3.13:** Curvas de secagem de voláteis para todos ensaios de secagem. 47
- Figura 3.14:** Curva de evolução de temperatura do SL. 47
- Figura 3.15:** Mecanismo proposto, na presente tese, para a secagem do sedimento da biomassa de levedura de recuperação. 49
- Figura 3.16:** Curva de secagem do ensaio $W_0= 150$ g; $T_w=90$ °C; $N=30$ rpm. 50
- Figura 3.17:** Curva de secagem do ensaio $W_0= 300$ g; $T_w=60$ °C; $N=15$ rpm. 50
- Figura 3.18:** Curva característica de remoção de umidade. 52
- Figura 4.1:** Padrão de imagens de arredondamento (McLane, 1995) 58
- Figura 4.2.:** Diâmetros circunscrito e inscrito da projeção da sombra de uma partícula. 58
- Figura 4.3:** Medições dos diâmetros menor e maior das partículas ou aglomerados presentes nas microfotografias. 62
- Figura 4.4:** Micrografia do aglomerado de leveduras relativa ao ensaio 1: $W_0=150$ g ; $T_w= 60$ °C; $N =15$ rpm. 63

- Figura 4.5:** Micrografia do aglomerado de leveduras relativa ao ensaio 2:
 $W_0 = 150 \text{ g}$; $T_w = 60 \text{ }^\circ\text{C}$; $N = 30 \text{ rpm}$. 63
- Figura 4.6:** Micrografia do aglomerado de leveduras relativa ao ensaio 3:
 $W_0 = 150 \text{ g}$; $T_w = 90 \text{ }^\circ\text{C}$; $N = 15 \text{ rpm}$. 63
- Figura 4.7:** Micrografia do aglomerado de leveduras relativa ao ensaio 4:
 $W_0 = 150 \text{ g}$; $T_w = 90 \text{ }^\circ\text{C}$; $N = 30 \text{ rpm}$. 63
- Figura 4.8:** Micrografia do aglomerado de leveduras relativa ao ensaio 5:
 $W_0 = 300 \text{ g}$; $T_w = 60 \text{ }^\circ\text{C}$; $N = 15 \text{ rpm}$. 64
- Figura 4.9:** Micrografia do aglomerado de leveduras relativa ao ensaio 6:
 $W_0 = 300 \text{ g}$; $T_w = 60 \text{ }^\circ\text{C}$; $N = 30 \text{ rpm}$. 64
- Figura 4.10:** Micrografia do aglomerado de leveduras relativa ao ensaio 7:
 $W_0 = 300 \text{ g}$; $T_w = 90 \text{ }^\circ\text{C}$; $N = 15 \text{ rpm}$. 64
- Figura 4.11:** Micrografia do aglomerado de leveduras relativa ao ensaio 8:
 $W_0 = 300 \text{ g}$; $T_w = 90 \text{ }^\circ\text{C}$; $N = 30 \text{ rpm}$. 64
- Figura 4.12:** Distribuição granulométrica do ensaio 1:
 $W_0 = 150 \text{ g}$; $T_w = 60 \text{ }^\circ\text{C}$; $N = 15 \text{ rpm}$ 67
- Figura 4.13:** Distribuição granulométrica do ensaio 2:
 $W_0 = 150 \text{ g}$; $T_w = 60 \text{ }^\circ\text{C}$; $N = 30 \text{ rpm}$. 67
- Figura 4.14:** Distribuição granulométrica do ensaio 3:
 $W_0 = 150 \text{ g}$; $T_w = 90 \text{ }^\circ\text{C}$; $N = 15 \text{ rpm}$. 67
- Figura 4.15:** Distribuição granulométrica do ensaio 4:
 $W_0 = 150 \text{ g}$; $T_w = 90 \text{ }^\circ\text{C}$; $N = 30 \text{ rpm}$. 67
- Figura 4.16:** Distribuição granulométrica do ensaio 5:
 $W_0 = 300 \text{ g}$; $T_w = 60 \text{ }^\circ\text{C}$; $N = 15 \text{ rpm}$. 68

Figura 4.17: Distribuição granulométrica do ensaio 6: $W_0 = 300 \text{ g}$; $T_w = 60 \text{ }^\circ\text{C}$; $N = 30 \text{ rpm}$.	68
Figura 4.18: Distribuição granulométrica do ensaio 7: $W_0 = 300 \text{ g}$; $T_w = 90 \text{ }^\circ\text{C}$; $N = 15 \text{ rpm}$.	68
Figura 4.19: Distribuição granulométrica do ensaio 8: $W_0 = 300 \text{ g}$; $T_w = 90 \text{ }^\circ\text{C}$; $N = 30 \text{ rpm}$.	68
Figura 4.20: Micrografia do aglomerado de leveduras relativa ao ensaio 1: $W_0 = 150 \text{ g}$; $T_w = 60 \text{ }^\circ\text{C}$; $N = 15 \text{ rpm}$.	70
Figura 4.21: Micrografia do aglomerado de leveduras relativa ao ensaio 2: $W_0 = 150 \text{ g}$; $T_w = 60 \text{ }^\circ\text{C}$; $N = 30 \text{ rpm}$.	70
Figura 4.22: Micrografia do aglomerado de leveduras relativa ao ensaio 3: $W_0 = 150 \text{ g}$; $T_w = 90 \text{ }^\circ\text{C}$; $N = 15 \text{ rpm}$	70
Figura 4.23: Micrografia do aglomerado de leveduras relativa ao ensaio 4: $W_0 = 150 \text{ g}$; $T_w = 90 \text{ }^\circ\text{C}$; $N = 30 \text{ rpm}$.	70
Figura 4.24: Micrografia do aglomerado de leveduras relativa ao ensaio 5: $W_0 = 300 \text{ g}$; $T_w = 60 \text{ }^\circ\text{C}$; $N = 15 \text{ rpm}$.	71
Figura 4.25: Micrografia do aglomerado de leveduras relativa ao ensaio 6: $W_0 = 300 \text{ g}$; $T_w = 60 \text{ }^\circ\text{C}$; $N = 30 \text{ rpm}$	71
Figura 4.26: Micrografia do aglomerado de leveduras relativa ao ensaio 7: $W_0 = 300 \text{ g}$; $T_w = 90 \text{ }^\circ\text{C}$; $N = 15 \text{ rpm}$.	71
Figura 4.27: Micrografia do aglomerado de leveduras relativa ao ensaio 8: $W_0 = 300 \text{ g}$; $T_w = 90 \text{ }^\circ\text{C}$; $N = 30 \text{ rpm}$.	71
Figura 5.1: Microfotografias do sedimento de levedura seco: (a) Amostra 1; (b) Amostra 2.	84

Figura 6.1: Eletroforese SDS- PAGE 7,5 % das amostras	105
Figura 6.2: Eletroforese SDS- PAGE 15% das amostras.	105
Figura 6.3: Eletroforese Phast-System com gradiente entre 4-15% das amostras.	106
Figura 7.1: Etapas desenvolvidas na presente Tese de Doutorado.	110
Figura 7.2: Curva característica de remoção de umidade.	111
Figura 7.3: Mecanismo proposto, na presente Tese, para a secagem do sedimento da biomassa de levedura de recuperação	112

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Comportamento reológico da suspensão de levedura residuária (25°C a 50°C)	13
Tabela 2.2: Comportamento reológico da suspensão de levedura residuária (faixa entre 50 °C e 75°C).	15
Tabela 2.3: Comportamento reológico do sobrenadante da suspensão de levedura residuária (faixa entre 25°C e 40 °C).	18
Tabela 2.4: Comportamento reológico do sobrenadante da suspensão de levedura residuária (faixa entre 45°C e 75 °C).	19
Tabela 2.5: Parâmetros do modelo de Power-law para o sedimento de levedura residuária (faixa entre 25°C e 45 °C).	21
Tabela 3.1: Propriedades físicas e térmicas da esfera de vidro.	31
Tabela 3.2: Classificação do sistema Tyler e suas aberturas.	32
Tabela 3.3: Valores de redução em massa do SL para os ensaios de secagem.	51
Tabela 4.1: Classificação de poros conforme o tamanho (Allen, 1997).	60
Tabela 4.2: Esfericidade dos aglomerados de leveduras.	65
Tabela 4.3: Diâmetro médio dos aglomerados de levedura.	66
Tabela 4.4: Massa específica dos aglomerados de leveduras.	69
Tabela 4.5: Porosidade dos aglomerados de leveduras.	71
Tabela 4.6: Área específica dos aglomerados de levedura.	72

Tabela 4.7: Resumo das propriedades morfológica e física dos aglomerados de levedura.	73
Tabela 5.1: Resumo dos pesquisadores que utilizaram biomassa de <i>Saccharomyces cerevisiae</i> como bioadsorvente de íons metálicos.	77
Tabela 5.2: Reagentes utilizados no preparo das soluções metálicas.	83
Tabela 5.3: Resumo das propriedades morfológica e física dos aglomerados de levedura.	83
Tabela 5.4: Resultados do teste de afinidade de levedura residuária seca para diferentes tipos de metais.	86
Tabela 6.1: Composição de aminoácido, dieteticamente indispensáveis, da referência (teórica) da DRI*	92
Tabela 6.2: Índice de digestibilidade de proteínas em alimentos.	93
Tabela 6.3: Teor de proteína encontrada na biomassa de leveduras após a secagem.	95
Tabela 6.4: Reagentes utilizados no aminograma.	96
Tabela 6.5: Reagentes utilizados na determinação de proteína.	97
Tabela 6.6: Reagentes utilizados na digestibilidade.	97
Tabela 6.7: Proteínas (%) presentes nas amostras após a secagem.	100
Tabela 6.8: Comparação dos teores de proteínas obtidas neste artigo com aqueles encontrados na Literatura.	101
Tabela 6.9: Valores de aminoácidos encontrados nos aglomerados secos de SL (mg a.a/g de proteína).	102

Tabela 6.10: Escore químico dos aminoácidos encontrados nos aglomerados secos de SL.	103
Tabela 6.11: Digestibilidade das amostras de aglomerados secos de SL.	103
Tabela 6.12: Massas molares de aglomerados secos de SL obtidas por eletroforese.	106
Tabela 6.13: RNA presentes nas amostras após a secagem.	107
Tabela 7.1: Modelos e parâmetros reológicos dos fluidos analisados na presente Tese.	110
Tabela 7.2: Resumo das propriedades morfológica e física dos aglomerados de levedura.	112
Tabela A1 - Teste de Tukey aplicado para $n = 8$ e $r = 2$.	131
Tabela A2 – Análise de variância.	132
Tabela A3 - Valores da amplitude estudentizada (q) para uso no teste de Tukey, ao nível de 5% de significância de probabilidade.	135
Tabela A4: Área específica dos aglomerados de levedura.	135

Nomenclatura

- a – coeficiente de inclinação, Pa.s;
- a_s - área específica do aglomerado seco de SL, m²/g;
- Al – alongamento da partícula, μm;
- b - coeficiente de interseção, Pa;
- c - raio da maior dimensão da partícula, μm;
- C_o - concentração inicial da solução de metal, mmol/L;
- C_e - concentração no equilíbrio da solução de metal, mmol/L;
- C_{esf} – capacidade calorífica da esfera de vidro, J/kg°C;
- d - raio da menor dimensão da partícula, μm;
- d_{esf} - diâmetro da esfera de vidro, mm
- d_{poro} - diâmetro médio do poro dos aglomerados secos de SL, °A
- d_{pS} - diâmetro de Sauter, μm;
- d_p – diâmetro da partícula, μm;
- d_{pI} – diâmetro circunscrito de uma partícula, μm;
- d_{pII} - diâmetro inscrito de uma partícula, μm;
- D - diâmetro de partícula na fração cumulativa, μm;
- D' - parâmetro do modelo RRB, sendo $D' = D_{63,2}$ (D para $X_p = 0,632$);
- D_i – diâmetro relativo a cada intervalo de peneiras, μm;
- D_{igest} – digestibilidade, %;
- EQ – escore químico, g/g;
- k - índice de consistência, Pa.s;
- K - parâmetro do modelo GGS, sendo $K = D_{100}$ (diâmetro D para $X_p = 1$);
- m - parâmetro do modelo GGS;
- m' - parâmetro do modelo RRB;
- m_{ads} - massa de adsorvente, g;
- $massa_{seca}$ – massa do sedimento seco, g;

$m_{massa_{úmida}}$ – massa do sedimento úmido, g;

m_{evap} – massa de voláteis evaporados do sedimento de levedura, g;

$m_{pó}$ – massa de pó do sedimento de levedura, g;

m_{susp} – massa de suspensão de levedura, g;

m_{sob} – massa do sobrenadante de levedura, g;

m_{sed} – massa do sedimento de levedura, g;

n - índice de comportamento do fluido, adimensional;

N - rotação das palhetas do secador, rpm;

N_b - nitrogênio produzido pela autodigestão do sistema enzimático, mg;

N_d - nitrogênio digerido, mg;

N_s - nitrogênio originalmente solúvel da amostra, mg;

N_t - nitrogênio total da amostra, mg;

q_{ads} - quantidade adsorvida de metal, mmol/g;

r^2 - coeficiente de determinação

R - remoção de íon metálico, %;

S_p - área superficial da partícula, m^2/g ;

T - temperatura do sedimento de levedura em função do tempo, °C;

T_{reo} – temperatura de operação do reômetro, °C;

T_w – temperatura da placa de aquecimento, °C;

T_0 - temperatura inicial do sedimento de levedura, °C;

V - volume de solução de metal, mL;

V_p - volume da partícula, mm^3 ;

W_0 – carga de sedimento de levedura, g;

x_i - fração mássica de partículas retidas em cada peneira, adimensional;

X_p - fração cumulativa das partículas, adimensional;

X_{bu} - umidade em base úmida do sedimento de levedura, g/g;

X_{bu} - umidade em base úmida, g/g;

$X_{bu pó}$ - umidade em base úmida de pó do sedimento de levedura, g/g;

X_{bususp} - umidade em base úmida da suspensão de levedura, g/g;

X_{bused} - umidade em base úmida do sedimento de levedura, g/g;

X_{busob} - umidade em base úmida do sobrenadante de levedura, g/g;

X_{buevap} - umidade em base úmida da massa de voláteis evaporada do sedimento, g/g;

X_0 - umidade inicial do sedimento de levedura, g/g;

$X_{fpó}$ - umidade final do pó de levedura,

$X(t)$ - umidade do sedimento de levedura em função do tempo, g/g;

Letras gregas

ε_p - porosidade da partícula, adimensional;

$\dot{\gamma}$ - taxa de deformação, s^{-1} ;

λ_{esf} - condutividade térmica, $W/m^{\circ}C$;

μ - viscosidade dinâmica, Pa.s;

μ_p - viscosidade dinâmica plástica, Pa.s;

ϕ - esfericidade, adimensional;

ρ_{esf} - massa específica das esferas de vidro, g/m^3 ;

ρ_p - massa específica da partícula, g/m^3 ;

τ_0 - tensão de cisalhamento inicial, Pa;

τ - tensão de cisalhamento, Pa;

θ - umidade do sedimento de levedura, adimensional

φ - temperatura adimensional

Siglas

CIS – cistina

FEN – fenilalanina

ILEU – isoleucina

LEU – leucina

LIS – lisina

LSR – levedura seca de recuperação

MET – metionina

SL – sedimento de levedura residual de cervejaria

TIR – tirosina

TRE – treonina

VAL – val

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a percepção e o reconhecimento da importância da questão ambiental por parte das indústrias tem levado à incorporação de práticas que congreguem vantagens econômicas com benefícios ambientais.

Em linhas gerais, é importante que as indústrias criem uma série de estratégias, práticas e condutas econômicas, ambientais e técnicas, que evitem ou reduzam a emissão de poluentes no meio ambiente através de ações preventivas, ou seja, evitando a geração de rejeitos ou criando alternativas para que estes sejam reutilizados ou reciclados.

O Brasil situa-se entre os cinco maiores exportadores de cerveja do mundo com uma produção de 10,34 bilhões litros/ano, atrás apenas dos Estados Unidos, China e Alemanha. Em 2004, os 28 milhões de litros exportados forneceram o equivalente a uma receita de mais de US\$ 12 milhões. O consumo interno per capita é de 48 litros/ano, motivado principalmente pelo perfil predominantemente jovem da população brasileira e clima tropical, na maior parte do país.

A cerveja é a bebida resultante da fermentação com uso de leveduras selecionadas, do mosto procedente do malte de cevada, sozinho ou misturado com outros produtos amiláceos transformáveis em açúcares por digestão enzimática e cozimento, e aromatizado com flores de lúpulo, seus extratos e concentrados. Apesar de existirem variações na forma de elaboração dependendo do tipo de cerveja a ser produzida, o processo consiste basicamente em quatro etapas: a) malteação (germinação da cevada); b) produção do mosto cervejeiro (extração e hidrólise dos componentes da cevada malteada seguido de uma separação dos componentes insolúveis e posterior fervura com a adição de lúpulo); c) fermentação (dividida em fermentação primária e maturação); e d) processamento final (filtração, estabilização, engarrafamento, etc.).

A fermentação do mosto (ver Figura 1.1) se divide em outras duas etapas: na primeira, denominada aeróbica, as leveduras se reproduzem, aumentando de 2 a 6 vezes sua quantidade inicial; em seguida, inicia-se a fase anaeróbia, onde se realiza a fermentação

propriamente dita em que as leveduras (*Saccharomyces cerevisiae*) em suspensão degradam e convertem os açúcares presentes no mosto em álcool e CO₂.

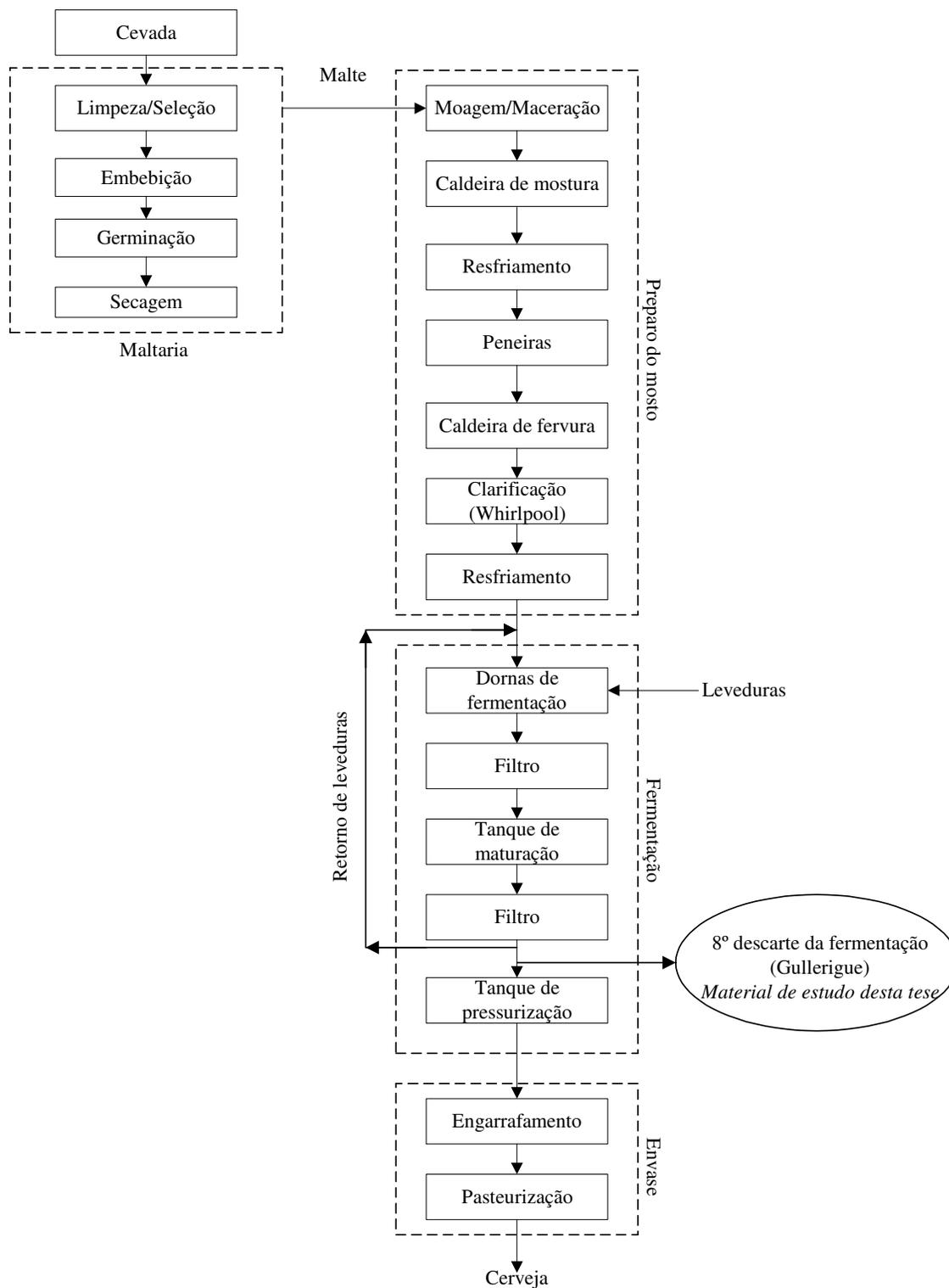


Figura 1.1: Fluxograma de produção de cerveja (adaptado de Santos, 2005).

Ao final da fermentação, é gerado um excedente de levedura, devido à sua multiplicação durante esta etapa. Em geral, parte desse excedente retorna à etapa de fermentação do mosto para nova batelada de produção de cerveja e a outra parte é descartada ao ambiente (biomassa de levedura). Entretanto, todo despejo industrial orgânico é caracterizado por substâncias sólidas e líquidas que contribuem para a elevação da carga orgânica do efluente. Por isso, o lançamento direto ao ambiente, sem o devido tratamento dos esgotos (domésticos ou industriais), causa uma série de inconvenientes, tais como aumento da turbidez e pH das águas, depósitos de areia no leito dos rios e contaminação da água com substâncias tóxicas, vírus e bactérias patogênicas, odores nocivos à população, mortandade de peixes, contaminação do lençol subterrâneo e problemas de saúde.

Esse resíduo, proveniente da fermentação do mosto, é produzido em grande quantidade e estima-se que para cada 83,3 litros de cerveja obtidos, um litro seja de biomassa de levedura residuária (suspensão), intitulado de Gullerigue ou levedura de recuperação, resultando em aproximadamente em 10 milhões de litros de resíduos por ano no Brasil.

Atualmente, algumas indústrias cervejeiras têm procurado comercializar esse subproduto da produção de cerveja e, com isso, aumentar seu valor agregado dependendo do mercado a que se destinam e do valor dos produtos que podem substituir. Por exemplo, algumas empresas exportam levedura seca a partir do excedente gerado na etapa de fermentação para produtores europeus utilizarem como ração animal para bovinos e suínos ao preço de US\$ 250 a saca de 20 kg. Em geral, cerca de 50% da produção de levedura por safra é destinada ao mercado interno. Nesse mercado, as vendas têm sido destinadas principalmente para aves (cerca de 50%) e suínos (cerca de 30%). Os outros 50% da produção são exportados, sendo que 80% são destinados principalmente para o sudeste asiático (Japão, Indonésia, Tailândia e outros), para peixes e camarões ao preço de US\$ 12,5/kg de levedura seca, segundo dados da Federação de Agricultura do Estado do Paraná (FAEP). A viabilidade da secagem de diversos tipos de pastas já foi demonstrada por diversos pesquisadores nos secadores convectivos. No entanto, ainda que os secadores condutivos sejam mais indicados do que os convectivos para secar materiais sensíveis ao calor, como os de origem biológica, principalmente por preservar a qualidade do material

são poucos os estudos que descrevem o comportamento da secagem de sedimento de levedura residuária no tipo de secador utilizado nesta Tese.

Na presente Tese, utilizou-se como matéria-prima o excedente de levedura, oriunda da fabricação de cerveja, na Cervejaria Universitária, Campinas, São Paulo. A levedura excedente a cada batelada retornou à etapa de fermentação por sete vezes e a levedura descartada na oitava batelada, especificamente o sedimento obtido após ser centrifugada, foi o material de estudo.

Desta forma, o objetivo central deste trabalho é a redução de volume da suspensão da biomassa residuária de levedura (*Saccharomyces cerevisiae*), utilizando um secador atmosférico condutivo com agitação mecânica para a secagem do sedimento que foi obtida após a centrifugação da suspensão da biomassa do processo fermentativo. Para que se possa atingir este objetivo como também avaliar alternativas de utilização do material seco como um coproduto, são estabelecidos os seguintes objetivos complementares:

1. Caracterização reológica da suspensão da biomassa residuária de leveduras, assim como do sobrenadante e do sedimento obtidos após centrifugação dessa biomassa.
2. Caracterização morfológica e física do material seco, oriundo da secagem do sedimento da suspensão da biomassa residuária de leveduras.
3. Avaliação da viabilidade do emprego do material seco como bioadsorvente de íons metálicos.
4. Avaliação da viabilidade do emprego do material seco como complemento nutricional.

A presente Tese de Doutorado será apresentada do modo como se segue:

Capítulo 1. É este no qual se apresenta a Introdução da presente Tese.

Capítulo 2. São apresentados modelos que descrevem os comportamentos reológicos da suspensão de levedura da espécie *Saccharomyces cerevisiae* de recuperação, assim como para o sobrenadante e o sedimento, os quais foram obtidos após a centrifugação da suspensão obtida de uma indústria cervejeira, depois de oito fermentações. São avaliados os efeitos da temperatura no comportamento reológico dos fluidos, permitindo-lhes a caracterização reológica no intervalo de temperatura $25^{\circ}\text{C} \leq T \leq 75^{\circ}\text{C}$.

Capítulo 3. Nesse capítulo são apresentados resultados da secagem do sedimento de levedura de recuperação, em secador atmosférico condutivo com agitação mecânica, utilizando-se esferas de vidro como material inerte. Avaliou-se a cinética ao longo do tempo, para identificar as diversas etapas de secagem, assim como permitir a proposição de mecanismo de secagem como consequência dos parâmetros operacionais carga de biomassa úmida, temperatura da placa de aquecimento e rotação do impelidor.

Capítulo 4. Os resultados relativos às características físicas e morfológicas do produto resultante da secagem do sedimento de levedura de recuperação (apresentado no capítulo anterior) são apresentados no capítulo 4. Estuda-se como as condições operacionais de carga de biomassa úmida, temperatura da placa de aquecimento e rotação do impelidor afetam o produto seco no que diz respeito ao formato de partícula, por meio da esfericidade, distribuição granulométrica e diâmetro médio de partícula, massa específica, porosidade de partícula, diâmetro de poros e área específica.

Capítulo 5. Neste capítulo são analisadas a capacidade do produto seco, obtido em duas condições operacionais de secagem, descritas no capítulo 3 e o produto caracterizado no capítulo 4, na remoção de metais divalentes como, cádmio, cobre, chumbo, níquel e zinco de efluentes sintéticos. Os ensaios de adsorção foram realizados em sistema de banho finito utilizando soluções monocomponentes.

Capítulo 6. São apresentados, neste capítulo, resultados relativos aos efeitos da operação de secagem, cujas condições são descritas no capítulo 3 e o produto resultante caracterizado no capítulo 4, no teor de proteína, aminoácidos (com destaque para a lisina) e digestibilidade da levedura seca.

Capítulo 7. Neste capítulo, expõe-se a síntese dos resultados obtidos nos capítulos 2, 3, 4, 5 e 6 de modo a traçar um panorama geral da Tese em termos de um processo tecnológico, o qual visa a redução do volume de resíduo, de forte impacto ambiental, assim como indicativos fortes e importantes na obtenção de um produto agregado (levedura seca) que possa ser oferecido a diversas partes interessadas.

Capítulo 8. São apresentados nesse capítulo as conclusões mais importantes desta Tese de Doutorado, assim como sugestões para trabalhos futuros, tendo em vista – pela própria natureza tecnológica deste trabalho – varias possibilidades de aprofundamento de estudos e portas abertas para novas pesquisas puderam, ao nosso ver, serem abertas.

CAPÍTULO 2

CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DE LEVEDURA RESIDUÁRIA (*Saccharomyces cerevisiae*)

2.1. Introdução

A prática da cervejaria originou-se, segundo evidências, na região da Mesopotâmia. A cerveja, portanto, acompanha o ser humano desde que essa espécie foi capaz de pensar em termos de processo, ou seja, a partir de uma determinada matéria-prima obter um produto, para o seu consumo ou para outrem. No Brasil, o hábito de tomar cerveja foi trazido por D. João VI, no início do século XIX (Sousa, 2003). O Brasil é um grande exportador de cerveja e situa-se como o quarto maior no mercado mundial, atrás dos Estados Unidos, China e Alemanha, com uma produção de 8,41 bilhões litros/ano (Santos, 2005).

A cerveja é uma bebida resultante da fermentação alcoólica do extrato aquoso do malte de cevada com lúpulo. A fermentação é a principal etapa do processo cervejeiro e a sua efetividade depende de várias operações anteriores, incluindo o preparo das matérias-primas. Após a fermentação, são realizadas etapas de tratamento para conferir as características organolépticas desejadas no produto final. Os principais resíduos da indústria cervejeira são provenientes principalmente da etapa de fermentação, pois, nesta etapa, utiliza-se uma quantidade em excesso de leveduras. A fermentação do mosto é dividida em duas etapas: na primeira, denominada aeróbia, as leveduras se reproduzem, aumentando a sua população de duas a seis vezes; em seguida inicia-se a fase anaeróbia, onde as leveduras realizam a fermentação propriamente dita, convertendo os açúcares presentes no mosto em CO₂ e álcool (Santos, 2005). Do produto gerado após a separação, parte do excesso de levedura retorna ao mosto para nova fermentação. Esse procedimento repete-se até a sétima geração, enquanto na oitava geração de reaproveitamento, existe o descarte de resíduos. Estima-se que de 83,3 litros de cerveja produzidos, obtenha-se 1 litro de suspensão residuária de levedura, intitulado de Gullerigue ou levedura de recuperação, no que resultou, aproximadamente, 10 milhões de litros de resíduos no Brasil em 2005.

A biomassa residuária resultante é geralmente considerada uma *commercial commodity* aproveitada como complemento nutricional devido ao seu alto teor proteico (Furuya *et al.*, 2000; Baccarin e Pezzato, 2001; Alvim *et al.*, 2002; Santucci *et al.*, 2003; Silva *et al.*, 2003; Costa, 2004; Gaioto, 2005; Araújo *et al.*, 2006; Guilherme *et al.*, 2007; Barbosa *et al.*, 2007; Junqueira *et al.*, 2008; Neto *et al.*, 2008). Esta biomassa também tem sido estudada como bioadsorvente bastante promissor, dada a sua capacidade de acumular metais pesados (Wilhelmi e Duncan, 1996; Vieira e Volesky, 2000; Padmavathy *et al.*, 2003; Ozer e Ozer., 2003; Bingol *et al.*, 2004; Goksungur *et al.*, 2005; Ferreira *et al.*, 2005; Han *et al.*, 2006; Çabuk *et al.* 2007; Chen e Wang, 2007). Independentemente do emprego da biomassa, esta, na forma de levedura residuária, apresenta-se na consistência de suspensão, a qual pode ser identificada como um corpo coloidal típico (Bruin e Luyben, 1980; Strumillo e Kudra, 1986), pertencente ao *grupo disperso não-ligado*, segundo a classificação de Strumillo *et al.* (1983), em que as partículas (células de leveduras, no presente caso) estão suspensas livremente em uma fase líquida dispersa. Desse modo, para que a biomassa possa ser aproveitada ou como complemento nutricional ou bioadsorvente, torna-se fundamental a concentração da suspensão de levedura residuária, de modo a constituir-se, pelo menos, em um material pastoso do tipo *disperso-ligado* para, a seguir, passar pela operação de secagem (Oliveira *et al.*, 1996; Rheinboldt *et al.*, 1987; Alvim *et al.*, 2002; Rocha *et al.*, 2008). O método de concentração pode ser feito por diversas operações unitárias, como filtração, centrifugação e mesmo utilizando-se hidrociclones, como no trabalho de Alves *et al.* (2006).

Independente do processo de concentração da biomassa residuária, é fundamental a caracterização reológica da levedura, a qual fornecerá parâmetros essenciais ao projeto de equipamentos (filtros, hidrociclones etc.), tais como a viscosidade dinâmica ou aparente, dependentemente do comportamento reológico da levedura. A reologia é a ciência que estuda a deformação e o escoamento de um fluido quando submetidos ou não à influência de uma tensão externa. O seu estudo é considerado adequado a materiais que não se enquadram em uma simples classificação de sólido, líquido ou gás. O comportamento reológico do fluido é descrito por relações matemáticas entre a tensão de cisalhamento (τ) aplicada e a sua respectiva taxa de deformação ($\dot{\gamma}$), resultando

$$\tau = \tau_0 + k(\dot{\gamma})^n \quad (2.1)$$

sendo τ_0 a tensão de cisalhamento inicial; k é o índice de consistência; n , índice de comportamento do fluido. Os fluidos (líquidos) não-newtonianos são classificados como aqueles cujas propriedades são *independentes do tempo* de cisalhamento, e aqueles com propriedades *dependentes do tempo* de cisalhamento.

Fluidos que não necessitam de tensão de cisalhamento inicial (τ_0) para escoar.

O modelo mais comum é aquele descrito pela lei da potência ou equação de Ostwald-de-Waele:

$$\tau = k(\dot{\gamma})^n \quad (2.2)$$

Esses fluidos podem ser classificados em pseudoplásticos e dilatantes de acordo com o valor de n . Quando o valor de n é menor que 1 são conhecidos como *fluidos pseudoplásticos*. Para n maior do que 1, são ditos *fluidos dilatantes*. No comportamento pseudoplástico, os valores de viscosidade aparente diminuem com o aumento da taxa de cisalhamento. Entre as várias causas para esse comportamento, para alguns tipos de emulsões e vários tipos de suspensões, cita-se a diminuição da quantidade de líquido retido pelos agregados, devido às suas quebras através da agitação, provocando assim uma diminuição da viscosidade aparente. Além de fatores como características físicas das partículas, área superficial, forma e dimensão das partículas, tipo de atração entre as partículas, concentração de partículas, massa molar e conformação do líquido em que as partículas estão suspensas. Dentre esses fatores, o tipo de interação entre o líquido e a partícula é o principal responsável pelo aparecimento da pseudoplasticidade. Quando o contrário acontece, ou seja, a viscosidade aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento, diz-se que o material possui comportamento dilatante. O comportamento é típico de suspensões com alta concentração de sólidos e está relacionado à quebra do empacotamento formado por essas partículas que, devido à alta concentração de sólido, faz com que o líquido presente não seja suficiente para preencher todos os vazios. Para que exista o escoamento da suspensão, é necessário que o líquido escoe nos espaços vazios entre as partículas, o que é relativamente fácil para baixas tensões de cisalhamento. Para altas taxas de cisalhamento, a fluidez é dificultada pelo aumento do número de colisões entre as partículas, aumentando, com isso, a viscosidade aparente. Quanto mais próximas as

partículas estiverem uma das outras, maior será o efeito da dilatação do fluido (Silva, 2004).

Fluidos que necessitam de uma tensão inicial (τ_0) para escoar.

Os modelos mais simples dessa categoria são *os plásticos de Bingham*, que apresentam relação linear entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação, após vencer a tensão de cisalhamento inicial (τ_0).

$$\tau = \tau_0 + \mu_p (\dot{\gamma}), \text{ para } \tau > \tau_0 \quad (2.3)$$

em que μ_p é viscosidade dinâmica plástica (Pa.s).

Os fluidos Herschel-Bulkley, por sua vez, apresentam o comportamento do tipo lei da potência com tensão de cisalhamento inicial, de acordo com a equação 2.1.

Fluidos não-newtonianos e dependentes do tempo.

Estes fluidos classificam-se em duas categorias: fluidos tixotrópicos e reopéticos e são comuns, por exemplo, na indústria alimentícia. No caso dos *fluidos tixotrópicos (ou afinantes)*, os alimentos possuem uma estrutura que é rompida em função do tempo e da taxa de deformação. Já os *fluidos reopéticos (ou espessantes)* são capazes de desenvolver ou rearranjar uma estrutura enquanto são submetidos à tensão de cisalhamento constante.

Alguns fluidos apresentam propriedades reológicas que dependem do tempo para se manifestarem, tais como a tixotropia e reopexia. O fenômeno de tixotropia consiste na redução da viscosidade aparente da suspensão em função do tempo, mantendo a taxa de cisalhamento constante. A reopexia, por sua vez, é caracterizada pelo aumento dessa viscosidade ao longo do tempo, tendo constante o valor da taxa de cisalhamento. Esses tipos de fluidos são comuns, por exemplo, na indústria alimentícia, bem como em pastas de cimento, nas quais os íons Ca^{2+} , Al^{3+} e Si^{4+} são normalmente responsáveis pelo aumento da viscosidade aparente em função da hidratação da pasta com o tempo à tensão de cisalhamento constante (Pandolfelli *et al.*, 2000).

A presente Tese objetiva, portanto, a caracterização reológica da suspensão, denominada Gullerigue, bem como do sobrenadante e sedimento após a suspensão passar pelo processo de centrifugação. Procura-se identificar quais os modelos descritos pelo

comportamento reológico destes materiais bem como fornecer as constantes reológicas do modelo. É importante ressaltar que a inexistência de parâmetros reológicos específicos sobre levedura residuária de cervejaria (*Saccharomyces cerevisiae*) na literatura foi o que impulsionou a determinar características exclusivas desse tipo de material.

2.2. Materiais e Métodos

Esta etapa foi conduzida no Laboratório de Processos em Meios Porosos (LPMP), do Departamento de Termofluidodinâmica (DTF), da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) e análise do material no Instituto de Química (IQ), da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

2.2.1. Material utilizado

Ao final do processo de fabricação de cerveja, uma fração da levedura excedente retorna às dornas de fermentação para nova batelada. Especificamente neste trabalho, o material gentilmente cedido pela Cervejaria Universitária – Campinas – SP, consiste na fração de levedura (suspensão) reutilizada por oito bateladas (Figura 2.1). Após a suspensão ser centrifugada, obteve-se o sobrenadante (Figura 2.2 (1)) e o sedimento (Figura 2.2 (2)), os quais foram utilizados na determinação do comportamento reológico. No sobrenadante foi determinado o teor de sólidos solúveis totais.



Figura 2.1: Suspensão de levedura residuária de cervejaria.

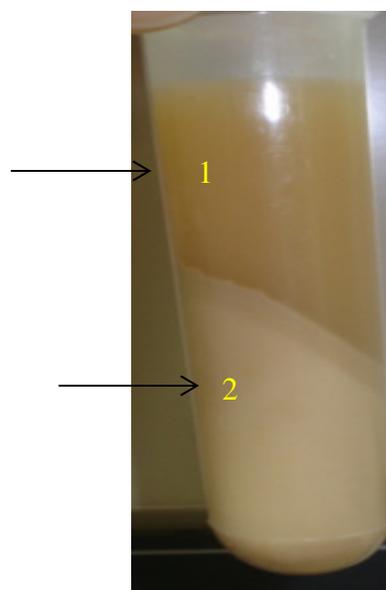


Figura 2.2: Sobrenadante (1) e sedimento de levedura residuária de cervejaria (SL) – (2).

O teor de sólidos solúveis totais foi determinado pela leitura direta em um refratômetro PSIC manual (model 0-90), com três escalas e expressos em °Brix. Os ensaios reológicos de levedura foram conduzidos no IQ/UNICAMP, utilizando-se um reômetro HAAKE rotacional e dinâmico, do tipo Rheostress RS1 controlado por tensão. A geometria (cela de Couette) consiste de cilindros concêntricos de 20 mm de diâmetro, Haake Z20 Ti - DIN 53019/ISSO 3219. Os raios do cilindro interno e externo são 10,00 e 10,85 mm, respectivamente, e o comprimento do cilindro interno é 30,00 mm. A temperatura foi controlada por meio de banho externo (Haake DC30) com precisão de 0,1 °C. A suspensão, sobrenadante e sedimento; foram acondicionados em recipiente fechado e colocados em banho até atingir a temperatura desejada, evitando que a amostra viesse a evaporar.

2.3. Resultados e Discussões

Para avaliar o comportamento reológico da suspensão de levedura residuária (Figura 2.1), foram realizados dez ensaios para as temperaturas de operação de 25 °C, 35 °C, 40 °C, 45 °C, 50 °C, 55 °C, 60 °C, 65 °C, 70 °C e 75 °C, obtendo-se cem pontos para cada ensaio. Os resultados para valores de tensão de cisalhamento (τ), como consequência da taxa de deformação ($\dot{\gamma}$), estão apresentados na Figura 2.3.

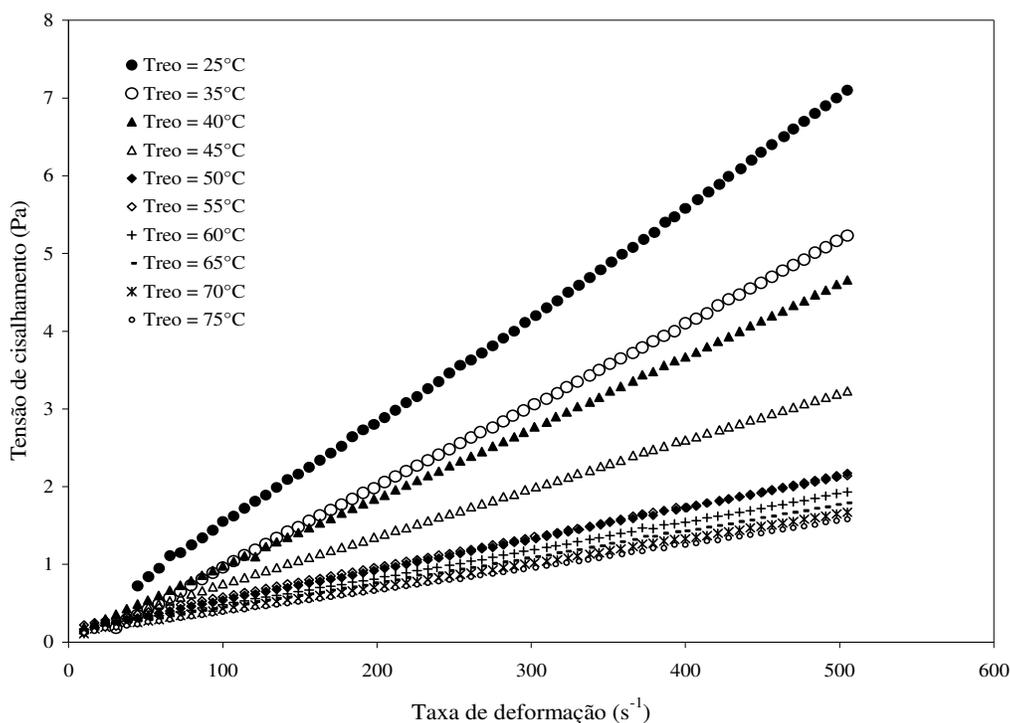


Figura 2.3: Curva reológica para várias temperaturas da suspensão de levedura residuária.

Verifica-se na Figura 2.3 que, para uma faixa razoável de taxa de deformação, existe uma dependência linear da tensão de cisalhamento com a taxa de deformação. Por outro lado, constata-se, para a temperatura de operação do reômetro na faixa $25^{\circ}\text{C} \leq T_{\text{reo}} \leq 50^{\circ}\text{C}$, um efeito mais pronunciado da temperatura quando comparado à faixa de $50^{\circ}\text{C} \leq T_{\text{reo}} \leq 75^{\circ}\text{C}$. As Figuras 2.4 e 2.5 são apresentadas no sentido de avaliar, com mais detalhes, o efeito de ambas as faixas de temperatura. Na Tabela 2.1 encontram-se os valores do coeficiente angular, bem como do coeficiente de determinação para cada reta contida na Figura 2.4.

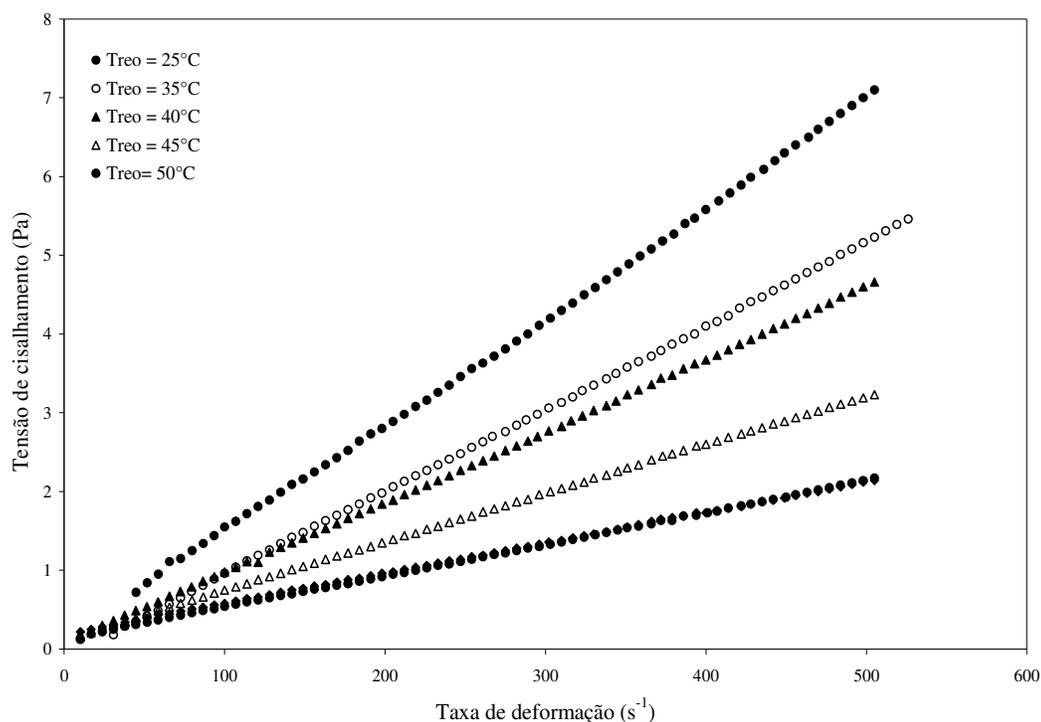


Figura 2.4: Curva reológica da suspensão de levedura residuária na faixa entre 25°C e 50°C .

Tabela 2.1: Comportamento reológico da suspensão de levedura residuária (25°C a 50°C).

Temperatura do reômetro ($^{\circ}\text{C}$)	Coefficiente de inclinação, a (Pa.s)	Coefficiente de determinação, R^2
25	$1,401 \times 10^{-2}$	0,999
35	$1,020 \times 10^{-2}$	0,999
40	$0,921 \times 10^{-2}$	0,999
45	$0,655 \times 10^{-2}$	0,995
50	$0,439 \times 10^{-2}$	0,990

Constata-se, portanto, que a curva reológica para a faixa entre 25°C e 50°C é descrita pela eq. (2.1), para $\tau_0 = 0$ e $n = 1$, retomada na forma

$$\tau = \mu \dot{\gamma} \quad (2.5)$$

ou seja, nesta faixa, a suspensão em análise comporta-se como *fluido newtoniano*, em que o coeficiente de inclinação é traduzido na viscosidade dinâmica do fluido, a qual apresenta dependência da temperatura. Essa dependência pode ser correlacionada, com $R^2 = 0,987$, como

$$\mu = 2,364 \times 10^{-2} - 3,788 \times 10^{-4} T; \mu \text{ em Pa.s; e } T \text{ em } ^\circ\text{C} \quad (2.6)$$

Já a observação da Figura 2.5, permite-se descrever a tendência das retas contidas no gráfico interceptarem o eixo (x,y) na forma $y = ax + b$. Na Tabela 2.2 encontram-se os coeficientes angulares, de intersecção e de determinação para cada reta contida na Figura 2.5.

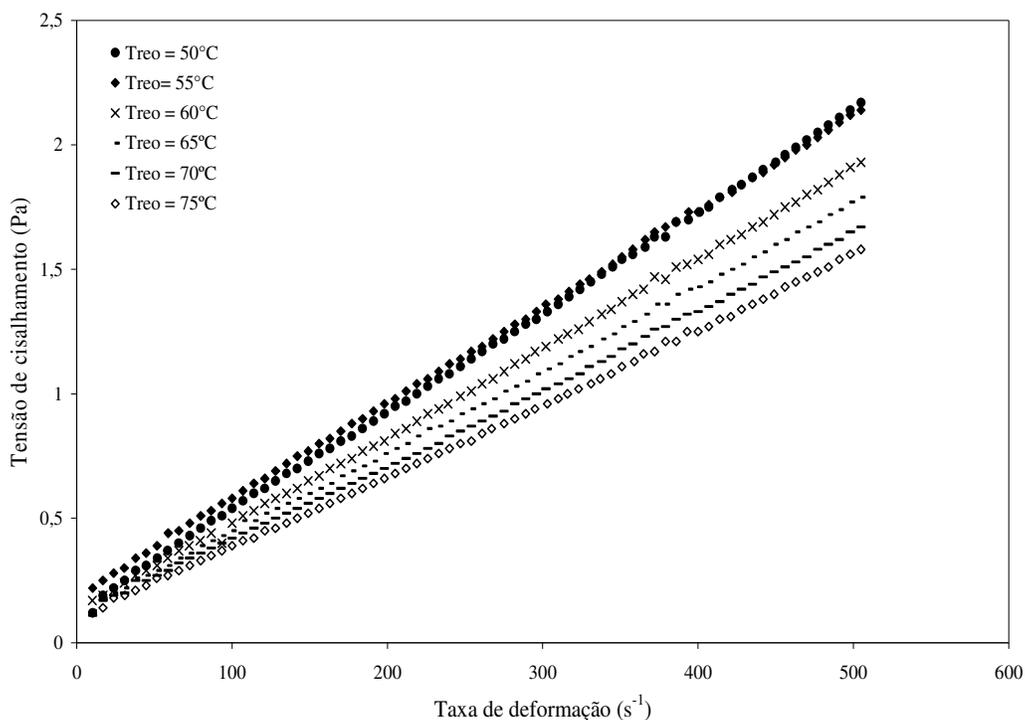


Figura 2.5: Curva reológica da suspensão de levedura residuária na faixa entre 50°C e 75°C.

Tabela 2.2: Comportamento reológico da suspensão de levedura residuária (faixa entre 50 °C e 75 °C).

Temperatura (°C)	Coefficiente de inclinação, a (Pa.s)	Coefficiente de interseção, b (Pa)	Coefficiente de determinação, R^2
50	$0,401 \times 10^{-2}$	0,1280	0,999
55	$0,386 \times 10^{-2}$	0,1938	0,999
60	$0,356 \times 10^{-2}$	0,1205	0,999
65	$0,329 \times 10^{-2}$	0,1141	0,999
70	$0,307 \times 10^{-2}$	0,1036	0,999
75	$0,291 \times 10^{-2}$	0,0906	0,999

Evidencia-se, considerando-se a Tabela 2.2, que a curva reológica para a faixa entre 50°C e 75 °C é descrita pela eq. (2.3), ou seja, na faixa considerada na Figura 2.5, a suspensão de levedura residuária analisada comporta-se como *plásticos de Bingham*, em que o coeficiente de inclinação, a , é traduzido na viscosidade dinâmica plástica do fluido (μ_p) enquanto o coeficiente de interseção, b , é identificado à tensão de cisalhamento inicial (τ_0). Ambos coeficientes, conforme apresentados na Tabela 2.2, apresentam dependência com a temperatura. No caso da viscosidade dinâmica plástica, esta dependência pode ser correlacionada, com $R^2 = 0,986$, como

$$\mu_p = 6,445 \times 10^{-3} - 4,780 \times 10^{-5} T ; \mu_p \text{ em Pa.s; } T \text{ em } ^\circ\text{C}. \quad (2.7)$$

No caso da tensão de cisalhamento inicial (τ_0), excetuando $T_{\text{re0}} = 50$ °C, tem-se;

$$\tau_0 = 0,985 - 2,386 \times 10^{-2} T - 1,598 \times 10^{-4} T^2 ; \tau_0 \text{ em Pa; } T \text{ em } ^\circ\text{C}. \quad (2.8)$$

Para avaliar o comportamento reológico como um todo, de modo a incluir a aparente disparidade em relação ao ensaio à 50°C, foi construída a Figura 2.6 que estabelece a dependência, em toda a faixa de temperatura considerada (ou seja, de 25°C a

75°C), da viscosidade dinâmica plástica com a temperatura, ou como a temperatura influencia a consistência do fluido.

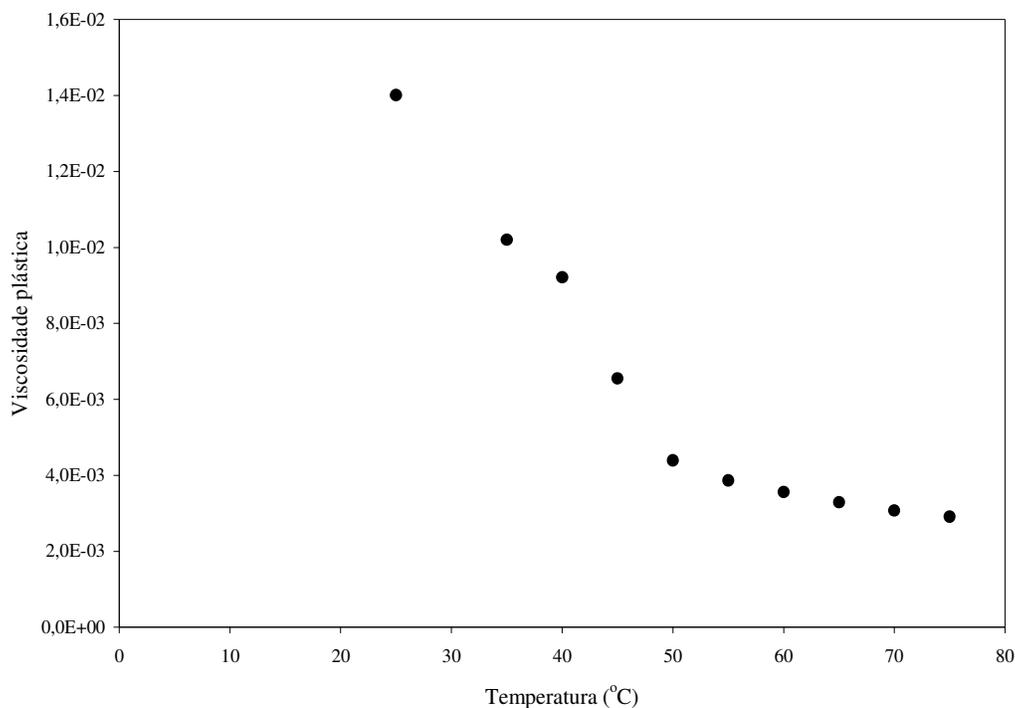


Figura 2.6: Dependência da viscosidade dinâmica plástica com a temperatura.

Pela observação da Figura 2.6 que existe uma alteração substancial no comportamento da dependência da viscosidade plástica com a temperatura em uma faixa de operação entre 45°C a 55°C, acusando a modificação no comportamento reológico do fluido em análise de newtoniano para não-newtoniano (plástico de *Bingham*), influenciando, nessa zona intermediária, os valores da tensão de cisalhamento inicial (τ_0). Nesta região, verifica-se a mudança substancial do valor da viscosidade aparente do material (por meio da sua consistência) devido ao aumento da temperatura. Ressalte-se que o aumento da temperatura provoca, naturalmente, o aumento da intensidade da agitação molecular, a qual provoca o rompimento das ligações moleculares, fazendo com que haja uma mudança, na presente situação física, de um estado em suspensão disperso não-ligado para o estado pastoso mole, do tipo *disperso-ligado*. Nota-se que para temperaturas superiores a 50°C, o efeito da temperatura é minimizado quando comparado com situações para temperaturas inferiores a 45°C, ou seja, para temperaturas inferiores a 45°C, o efeito

da temperatura é mais importante por provocar maior agitação molecular, característico de materiais do tipo disperso não-ligado (as partículas que estão em suspensão estão mais desagregadas). Já para temperaturas superiores a 50°C, existe uma concentração de partículas na suspensão, caracterizando, portanto, o tipo disperso-ligado. É importante ressaltar que, as alterações encontradas também estão relacionadas com a temperatura de desnaturação das proteínas (60°C) existentes na levedura, que devido a agitação térmica quebram as pontes de hidrogênio, assim como as ligações polares, lançando grupamentos uns contra os outros de forma aleatória causando a estabilidade das novas interações ou ligações que se formam e provocam mudanças na configuração espacial da molécula.

O sobrenadante da levedura residuária (Figura 2.2 (1)), apresentou o valor de 13,3 de sólidos solúveis totais (°Brix). Para determinar o seu comportamento reológico foram realizados dez ensaios para as temperaturas de operação do reômetro de 25°C, 35°C, 40°C, 45°C, 50°C, 55°C, 60°, 65°C, 70°C e 75°C, obtendo-se cem pontos para cada ensaio. Os resultados para valores de tensão de cisalhamento (τ) como consequência da taxa de deformação ($\dot{\gamma}$), estão apresentados na Figura 2.7 e 2.8.

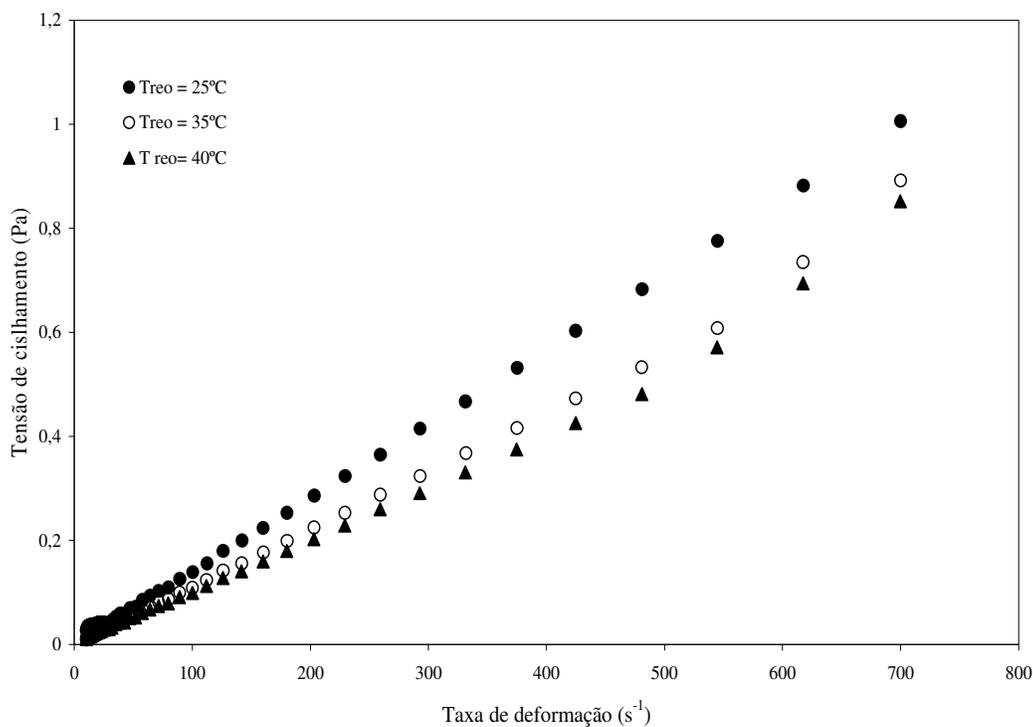


Figura 2.7: Curva reológica do sobrenadante da suspensão de levedura residuária na faixa entre 25°C e 40 °C.

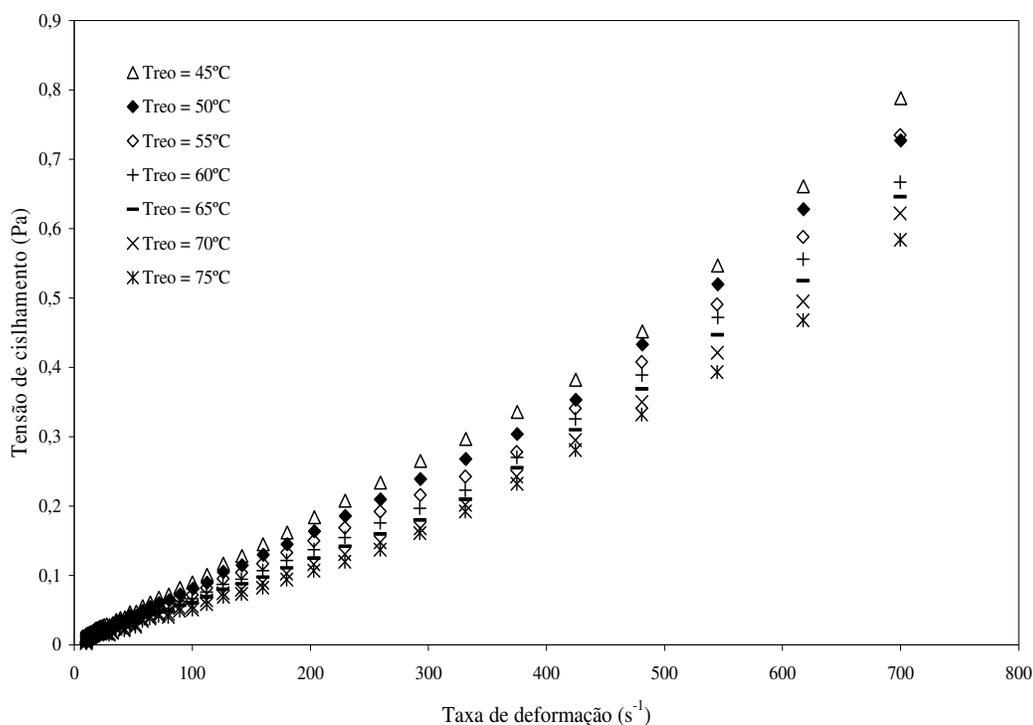


Figura 2.8: Curva reológica do sobrenadante da suspensão de levedura residuária na faixa entre 45°C e 75 °C.

Verifica-se, pela observação da Tabela 2.3, a dependência linear da tensão de cisalhamento com a taxa de deformação. Nesta Tabela, estão os valores do coeficiente angular, bem como do coeficiente de determinação para cada reta contida em tal figura.

Tabela 2.3: Comportamento reológico do sobrenadante da suspensão de levedura residuária (faixa entre 25°C e 40 °C).

Temperatura (°C)	Coefficiente de inclinação, a (Pa.s)	Coefficiente de determinação, R^2
25	$1,42 \times 10^{-3}$	0,996
35	$1,11 \times 10^{-3}$	0,995
40	$1,01 \times 10^{-3}$	0,991

Observa-se que o sobrenadante em análise comporta-se como fluido newtoniano para temperaturas entre 25°C e 40 °C, em que o coeficiente de inclinação é traduzido na viscosidade dinâmica do fluido, viscosidade esta que apresenta dependência da temperatura. Essa dependência pode ser correlacionada, com $R^2 = 0,990$

$$\mu = 2,1 \times 10^{-3} - 3 \times 10^{-5} T ; \mu \text{ em Pa.s; } T \text{ em } ^\circ\text{C}. \quad (2.9)$$

Para a faixa entre 45°C e 75 °C, o sobrenadante analisado comporta-se como um fluido dilatante. A dependência do índice de consistência com a temperatura pode ser correlacionado, com $R^2 = 0,981$, como

$$k = 2,9 \times 10^{-3} - 7,74 \times 10^{-5} T + 5 \times 10^{-7} T^2 ; k \text{ em Pa.s; } T \text{ em } ^\circ\text{C}. \quad (2.10)$$

No caso do índice de comportamento (n), com $R^2 = 0,977$, tem-se;

$$n = 0,4029 - 2,107 \times 10^{-2} T - 1,29 \times 10^{-4} T^2 ; T \text{ em } ^\circ\text{C}. \quad (2.11)$$

Na Tabela 2.4 constam os valores do índice de consistência, índice de comportamento de fluxo e do coeficiente de determinação para cada curva contida na Figura 2.8.

Tabela 2.4: Comportamento reológico do sobrenadante da suspensão de levedura residuária (faixa entre 45°C e 75 °C).

Temperatura (°C)	Índice de consistência , k (Pa.s)	Índice de comportamento do fluxo, n	Coefficiente de determinação, R ²
45	$0,55 \times 10^{-3}$	1,09	0,996
50	$0,41 \times 10^{-3}$	1,13	0,996
55	$0,26 \times 10^{-3}$	1,19	0,994
60	$0,25 \times 10^{-3}$	1,19	0,995
65	$0,18 \times 10^{-3}$	1,23	0,994
70	$0,15 \times 10^{-3}$	1,25	0,994
75	$0,14 \times 10^{-3}$	1,26	0,994

Verifica-se pela Tabela 2.4 uma diminuição dos valores do índice de consistência com o aumento da temperatura e que o sobrenadante comporta-se reologicamente como um fluido dilatante, caracterizado pelo valor do índice de comportamento do fluxo maior que a unidade. O aumento da temperatura propicia um aumento das colisões entre as partículas, que provocam uma diminuição na fluidez do sobrenadante diminuindo com isso o seu índice de consistência.

No comportamento reológico do sedimento de levedura foram realizados quatro ensaios para as temperaturas de operação de 25°C, 35°C, 40°C, 45°C, tendo sido obtidos cem pontos para cada ensaio. No caso do sedimento, a faixa da temperatura de operação foi condicionada ao reômetro utilizado. Na Figura 2.9, têm-se os pontos experimentais, representando as relações entre a tensão de cisalhamento e taxa de deformação para o sedimento de levedura. Observa-se pela Tabela 2.5, a redução no índice de consistência com o aumento da temperatura e que o sedimento comporta-se reologicamente como um fluido pseudoplástico.

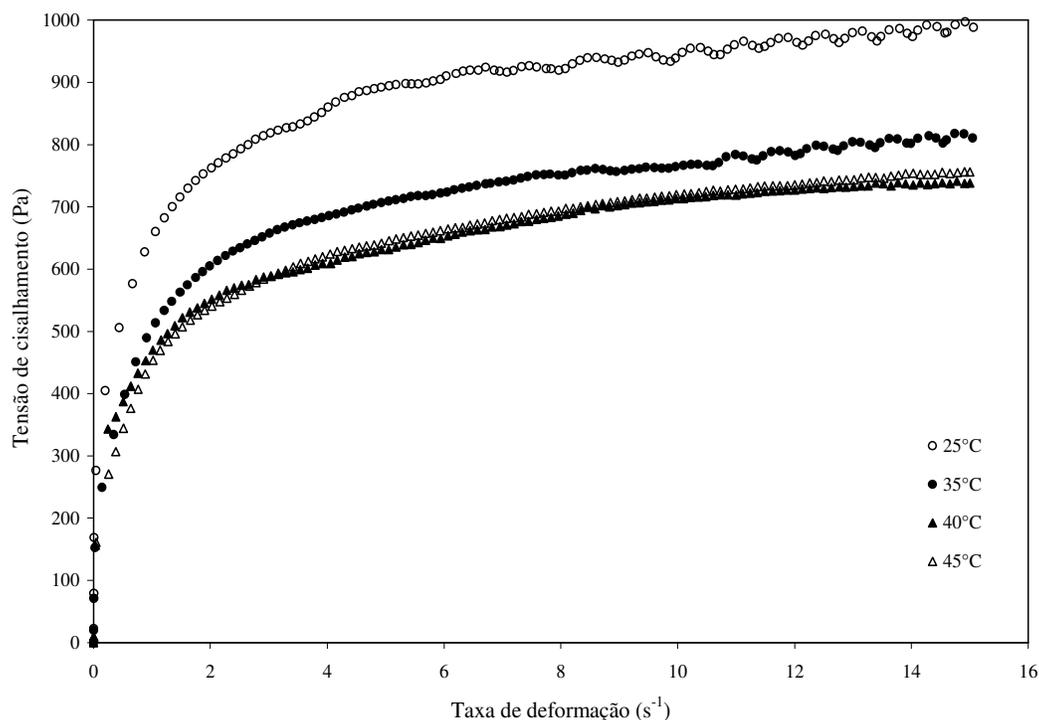


Figura 2.9: Relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação com ajuste pelo modelo de Ostwald-de-Waele.

Na Tabela 2.5 constam os valores do índice de consistência, índice de comportamento de fluxo e o coeficiente de determinação para cada curva contida na Figura 2.9.

Tabela 2.5: Parâmetros do modelo de Ostwald-de-Waele para o sedimento de levedura residuária (faixa entre 25°C e 45 °C).

Temperatura (°C)	Índice de consistência, k (Pa.s)	Índice de comportamento do fluxo, n	Coeficiente de determinação, R^2
25	639,8161	0,1758	0,976
35	501,9015	0,1906	0,979
40	466,2795	0,1825	0,987
45	453,6895	0,2007	0,986

Os valores n (índice de comportamento de fluxo) para o modelo Ostwald-de-Waele na Tabela 2.5, foram todos menores que a unidade, indicando um fluido não-newtoniano com comportamento pseudoplástico. De maneira geral os valores de k diminuíram com o aumento da temperatura. Inicialmente as partículas do sedimento encontram-se mais agregadas. Com o aumento da temperatura, evidencia-se uma diminuição do líquido retido pelos agregados, ocorre a ruptura das moléculas em decorrência da agitação das moléculas, diminuindo assim o índice de consistência do sedimento.

Por observação da Tabela 2.5, verifica-se que a dependência do índice de consistência com a temperatura esta correlacionada com $R^2 = 0,9274$ da seguinte forma:

$$k = 864,58 - 9,6319T, \text{ k em Pa.s; T em } ^\circ\text{C}. \quad (2.12)$$

No caso da tensão de cisalhamento inicial (n), com $R^2 = 1$, tem-se;

$$n = -1,32 + 0,14T - 3,87 \times 10^{-3} T^2 + 3,87 \times 10^{-5} T^3; T \text{ em } ^\circ\text{C}. \quad (2.13)$$

2.4. Conclusão

Mediante os resultados apresentados para com comportamentos reológicos da suspensão de levedura da espécie *Saccharomyces cerevisiae*, oriunda de uma cervejaria, após oito fermentações, verificou-se que para temperatura até 50 °C, a suspensão comporta-se como fluido newtoniano. Na temperatura entre 45 °C e 75 °C, o fluido passa ser não-newtoniano (plástico de *Bingham*). O sobrenadante comporta-se como um fluido newtoniano nas temperaturas de 25°C a 40°C. Na temperatura entre 45°C e 75°C o comportamento reológico deixa de ser um fluido newtoniano e segue o modelo de Ostwald-de-Waele, apresentando comportamento dilatante.

O sedimento caracterizou-se como um fluido não-newtoniano, com características pseudoplásticas (modelo de Ostwald-de-Waele) nas temperaturas de 25°C a 45°C, com redução do índice de consistência com o aumento da temperatura e os valores de n (índice de comportamento de fluxo) menores que a unidade.

CAPÍTULO 3

SECAGEM DO SEDIMENTO DE BIOMASSA DE LEVEDURAS RESIDUÁRIA (*Saccharomyces cerevisiae*) EM SECADOR ATMOSFÉRICO CONDUTIVO COM AGITAÇÃO MECÂNICA

3.1. Introdução

A visão contemporânea sobre os bens de produção não se volta, tão-somente, ao produto gerado, seja no aspecto de qualidade ou econômico. Com o crescimento e intensificação das atividades de processamento tecnológico, as atenções da sociedade também são direcionadas aos resultados da produção quanto aos resíduos gerados, como evitá-los e, não sendo possível, como otimizá-los no processo produtivo de modo a minimizar esta consequência. Como exemplo, pode-se citar a produção de cerveja, principalmente no que refere ao que fazer com a biomassa residuária de levedura. Estima-se que, para cada dois mil litros de mosto, utiliza-se 40 litros de levedura pastosa que submetida à fermentação, duplica esse valor.

A secagem é uma das alternativas que podem ser utilizadas tanto para reduzir a quantidade de resíduos gerados pela indústria cervejeira como para reutilizar na forma de bioadsorvente de metais pesados e complemento nutricional.

Os secadores usualmente utilizados na secagem de biomassa residuária de leveduras são os do tipo tambor ou rolo rotativo, e o *spray dryer*. Estudos recentes abordam a utilização do secador do tipo leito de jorro. As unidades de pequeno porte adotam geralmente o secador de rolo rotativo por questão de minimizar investimentos, enquanto as unidades de maior porte, em geral, utilizam o *spray dryer* (Zanutto *et al.*, 1999).

Os valores de temperatura máxima atingida e o tempo de contato durante a secagem no *spray dryer* (superfície aquecida superior a 200°C) são menores quando comparados à secagem por rolos rotativos. No *spray dryer*, a levedura é bombeada para uma câmara cilíndrica de secagem passando por um cabeçote atomizador, que girando a altíssima velocidade, atomiza a levedura em forma de névoa. Esta, combinando com o

fluxo de ar quente, seca instantaneamente, precipitando-se no fundo da câmara em forma de cone. Partículas mais finas são separadas em ciclones externos. O produto é descarregado através de uma válvula rotativa, pronto para o ensaque na forma de pó, sem necessidade de peneirar, moer ou qualquer outra operação (Zanutto *et al.*, 1999).

É importante mencionar que não foram encontradas, na literatura, informações sobre o emprego de secadores condutivos na secagem de biomassa de levedura de recuperação. Ressalta-se que estes secadores são utilizados para secar materiais granulados como produtos farmacêuticos, pós-minerais, produtos agrícolas, gêneros alimentícios e pastas, bem como, no tratamento de despejos domésticos ou que sejam sensíveis ao calor, ou seja, uma configuração bastante apropriada para a secagem de biomassas, principalmente quando se pretende o seu emprego para complemento nutricional.

De acordo com Sztabert (1989), o mecanismo de secagem em secadores por contato indireto, depende da temperatura da superfície aquecedora, temperatura e propriedade do material “in natura”, da operação mecânica do secador e da pressão de operação (vácuo ou atmosférico). Daud e Armstrong (1988) investigaram a influência da razão entre a espessura da placa e do filme, e das condições iniciais sobre as características da secagem condutiva de filmes espessos de amidos gelatinizados. Concluíram que os resultados apresentados favorecem a hipótese da remoção de umidade ser limitada pelo gradiente de umidade no filme de amido e que a influência da espessura da placa e do filme podem ser desprezadas.

Os secadores por contato também podem ser operados por agitação mecânica, como é o caso do trabalho de Ferasse *et al* (2000). Esses autores estudaram os processos de secagem de materiais pastosos, neste caso, despejos de esgotos municipais. De acordo com os autores, existe uma velocidade crítica do agitador e uma limitação na resistência térmica devido à resistência de contato entre a placa de aquecimento e o leito de secagem. Observaram também a existência de três períodos de secagem. Inicialmente uma fase fluída, com altas taxas de secagem, em seguida uma fase sólida e posteriormente uma fase granular.

Melo e Cremasco (2004), utilizando um secador atmosférico por contato indireto com agitação mecânica por palhetas, para a secagem de borra de café, observaram que a remoção de umidade ocorre preferencialmente na etapa do período constante de secagem.

Constataram que a umidade final do material é influenciada pela temperatura da placa de aquecimento e pela carga de material, sendo que a temperatura final do produto é afetada, predominantemente, pela temperatura da placa de aquecimento da câmara de secagem.

Oliveira *et al.* (1996) usaram o secador *spray dryer* piloto, na secagem de levedo termolisado, trabalhando com temperaturas do ar de secagem de 73 a 140 °C, obtiveram teores de umidade de 7,77 a 11,21 % em base seca, enquanto Gimenes *et al.* (1996) utilizaram secador *spray dryer* com atomizador de disco para secar leveduras residuais e excedentes no processo fermentativo de produção de etanol nas temperaturas do ar de secagem de 100 a 140 °C. O material resultante apresentou massa específica igual a 1,38 g/cm³, umidade média de 7,77 a 10,38 % em base seca, e diâmetro médio de 20,04 a 30,33 µm. Rocha *et al.* (2008) estudaram a secagem de levedura em leito de jorro convencional com inertes, com umidade inicial de 70 % em base úmida. Os teores de umidade final variaram de 11,91 a 31,34 %.

Independentemente do tipo de secador, normalmente a secagem de pastas com corpos inertes ocorre em três etapas: o material cobre a superfície do inerte na forma de uma camada fina, ocorre a redução da umidade e, finalmente, remove-se mecanicamente a película seca aderida ao sólido (Mrowiec e Ciesielczyk, 1977; Collares, 2001). Durante o processo de secagem por contato com recheios inertes, o material que reveste o suporte seca, torna-se quebradiço e se desprende. A superfície do inerte, por conseqüência, é reaquelada e novamente exposta à pasta a ser seca ou desidratada.

De maneira geral, segundo o comportamento durante a secagem, os materiais úmidos podem ser divididos em três grupos (Bruin e Luyben, 1980; Strumillo e Kudra, 1986):

corpos coloidais típicos: São aqueles que, durante a secagem, alteram o tamanho, todavia preservam suas propriedades elásticas durante a secagem, do modo como ocorre com géis elásticos (gelatina e agar), soluções líquidas de carboidrato, proteínas, extrato de café e sucos de frutas;

corpos porosos-capilares rígidos. São os materiais que, durante a secagem, tornam-se quebradiços, levemente encolhidos, podendo ser facilmente triturados após a secagem, como os géis quebradiços (carvão vegetal);

corpos coloidais porosos-capilares. São aqueles materiais que, durante a secagem, apresentam as propriedades descritas dos anteriores. As paredes dos capilares são elásticas e se expandem durante a umidificação. São os materiais com estrutura porosa desenvolvida durante a secagem, com matriz de natureza coloidal como, por exemplo, vegetais e tecidos de carnes.

As pastas de natureza semelhante à biomassa de levedura de recuperação podem ser consideradas, do ponto de vista reológico, como um sistema coloidal: sistema sólido-líquido constituído de partículas microscópicas ou de partículas coloidais dispersas em um líquido (Freire, 1992), compreendendo pastas duras (tortas de filtração e precipitados), pastas moles e lamas (pastas de amido e polpas em geral), suspensões (soro de leite), emulsões (leite natural, maionese) e soluções (açúcar em água) (Strumillo *et al.*, 1983; Freire, 1992; Collares, 2001).

Tendo em vista uma gama considerável de características morfológicas e de distribuição granulométrica, existem numerosas estruturas no sistema sólido-fluido quando se trata de material pastoso. Entretanto, Strumillo *et al.* (1983) classificaram tais sistemas em dois grupos, segundo o conteúdo de sólidos:

grupo disperso não-ligado: as partículas sólidas estão livremente suspensas em uma fase dispersa líquida (emulsões, suspensões finas).

grupo disperso ligado: as partículas estão interconectadas, tais como pastas moles e duras, suspensões densas.

O processamento térmico dos corpos coloidais porosos-capilares causa alterações nas propriedades físicas do material, devido à natureza da ligação da umidade evaporada do material. Dessa forma, o corpo passa do estado pseudoplástico para um estado elástico quebradiço. A remoção da umidade, portanto, é acompanhada por distúrbio de ligação. Em se tratando de pastas, tais ligações podem ser capilares, osmóticas, química e adsorptivas (Strumillo *et al.*, 1983; Collares, 2001).

Ressalte-se que, durante a remoção de água por evaporação, várias substâncias, como álcoois, gorduras, açúcares e soluções de proteínas podem ser convertidos em um estado amorfo (White e Cakebread, 1966; Collares, 2001). Um dos problemas que ocorrem na secagem desse tipo de material (notadamente em pastas de natureza semelhante ao estudo na presente Tese) é a formação de um produto com a parte externa mais seca do que

a interna quando exposto a condições operacionais inadequadas do secador. A secagem, por via de consequência, tende a ser menos eficiente em virtude da lenta taxa de difusão da umidade através dessa camada. Os materiais pastosos são caracterizados, principalmente, pela transferência difusiva da umidade da superfície de evaporação, exibindo uma curva de cinética em que o segundo período de secagem é mais prolongado em relação ao primeiro.

Collares (2001) cita um outro problema que pode surgir durante a secagem de pastas. É o fenômeno de *stickiness* (pegajosidade), que se refere à coesão entre partícula-partícula e a adesão partícula-parede do equipamento. A coesão que se refere às forças físicas de atração existentes entre as partículas sólidas, mantendo-as unidas. No segundo caso, tem-se a adesão, que se trata de uma propriedade interfacial (Papadakis e Bahu, 1992). Para produtos sensíveis ao calor, o *stickiness* pode ocasionar o superaquecimento do material, resultando em características sensoriais indesejáveis e/ou degradação, como no caso de materiais proteicos.

Vários pesquisadores relacionaram o *stickiness* ao fenômeno da transição vítrea do material que está sendo seco (Lazar *et al.*, 1956; White e Cakebread, 1966; Brennan *et al.*, 1971; Hynd, 1980; Downton, *et al.*, 1982; Levine e Slade, 1989; Papadakis e Bahu, 1992; Chuy e Labuza, 1994; Pasley *et al.*; 1995; Ross, 1995). Essa transição vítrea está associada à transição de um sólido, dito vítreo, com viscosidade acima de 10^{12} Pa.s para uma fase semelhante à líquida, de consistência elástica ou “borrachuda”. Esta característica é típica do estado amorfo da matéria, em que o fenômeno ocorre à temperatura de transição vítrea (Collares, 2001). Dessa maneira, a mais importante transformação ou mudança no estado amorfo que envolve a transição de um estado elástico a um estado sólido vítreo, ou o inverso, ocorre nesta temperatura. Nos sistemas vítreos, a mobilidade do soluto, no caso da umidade, é praticamente inexistente. Ao se alcançar temperatura acima à da vítrea, o material passa a apresentar elasticidade, com redução substancial da sua consistência (Bell e Hageman, 1994).

A principal consequência da transição vítrea, acima da temperatura que a caracteriza, é o aumento exponencial na mobilidade molecular e no volume livre, bem como modificações de propriedades mecânicas e elétricas. O volume livre corresponde ao volume não ocupado pelo material, representando a região livre para o movimento do soluto (Flink, 1983). Sendo assim, algumas reações químicas, controladas pela difusão, também podem ser influenciadas pela transição vítrea, afetando as taxas de escurecimento

não-enzimático (White e Bell, 1999) e na estabilidade térmica da enzima lisozima (Buera e Karel, 1995; Bell e Touma, 1996).

A transição vítrea em sistemas amorfos é um fenômeno cinético de mudança do estado físico da matéria que depende da temperatura, do tempo e da composição do material (Ferry, 1980; Goff, 1992; Collares, 2001). Dessa maneira, quando da secagem de pastas à semelhança a levedura de estudo, a rápida remoção de água e a passagem do material a um estado amorfo, a temperatura da transição vítrea do produto se eleva em decorrência do aumento da concentração de sólidos (Collares, 2001). O fenômeno da transição vítrea, conforme encontrado em Collares (2001), pode ser utilizado para explicar a textura mole de produtos extrudados, cristalização da sacarose em sólidos amorfos, mudanças nas propriedades de textura do pão, na gelatinização e retrogradação do amido.

Durante o processo de secagem de corpos coloidais poroso-capilares do tipo disperso é comum ocorrer o fenômeno de coesão (Collares, 2001), ocasionando, por sua vez, o fenômeno de aglomeração. A aglomeração é um processo de aumento do tamanho de partículas e pode ocorrer pela formação de pequenos grânulos gerados por meio da colisão e aderência entre partículas unitárias ou pela formação de uma camada em torno de um núcleo, no qual as partículas colidem (Dacanal, 2005). De acordo com Pietsch (2003), as partículas podem ser unidas por diversos mecanismos: fusão parcial ou cristalização de substâncias solúveis, quando as partículas são solúveis no líquido ligante; reação química, endurecimento do líquido ligante, líquidos ligantes de alta viscosidade ou camadas de adsorção; pontes líquidas ou cristalização de material dissolvido no líquido ligante; forças moleculares, forças eletrostáticas, forças magnéticas ou forças de van der Waals; encaixe superficial; e forças capilares.

A aglomeração de partículas por meio de pontes líquidas decorre da ação da capilaridade entre a partícula e o fluido, ou por um ligante de alta viscosidade, realizando-se a diferentes níveis de saturação (Dacanal, 2005), os quais são identificados em estados de saturação de líquido que podem ocasionar a formação de um aglomerado. No estado pendular, as pontes líquidas se formam nos pontos de contato entre as partículas. O estado capilar ocorre em função da completa saturação dos poros do grânulo, entretanto a superfície do grânulo não é recoberta com líquido. O estado funicular caracteriza-se por ser a transição entre os estados pendular e capilar, onde os poros não estão completamente preenchidos com líquido. Dá-se o encapsulamento quando a superfície externa das

partículas é totalmente recoberta por uma camada de líquido, enquanto o estado pseudoencapsulado, a partícula possui, ainda, alguns poros vazios (Dacanal, 2005).

Dado o exposto, na presente Tese será avaliada a secagem do sedimento de levedura residuária em secador atmosférico condutivo com agitação mecânica. Objetiva-se avaliar a redução em massa do sedimento, remoção de umidade, identificando-se etapas de secagem como consequência dos parâmetros operacionais: carga de sedimento úmido, temperatura da placa de aquecimento e rotação das palhetas de mistura.

3.2. Materiais e métodos

Esta Tese foi conduzida no Laboratório de Processos em Meios Porosos (LPMP), do Departamento de Termofluidodinâmica (DTF), da Faculdade de Engenharia Química (FEQ), da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

3.2.1. Material utilizado

O sedimento resultante da centrifugação da suspensão de levedura (ver Figura 2.2 (2)), foi o material utilizado nos ensaios de secagem. No preparo da pasta, foram centrifugados em uma centrífuga da marca Centribio Mod. 80-2b, 212,5 e 425 mL de suspensão de levedura residuária a uma velocidade de rotação de 2000 rpm por 10 minutos; para produzir 150 g e 300 g de carga de sedimento, respectivamente. Na Figura 3.1 está o fluxograma do balanço de massa para obtenção do pó de levedura.

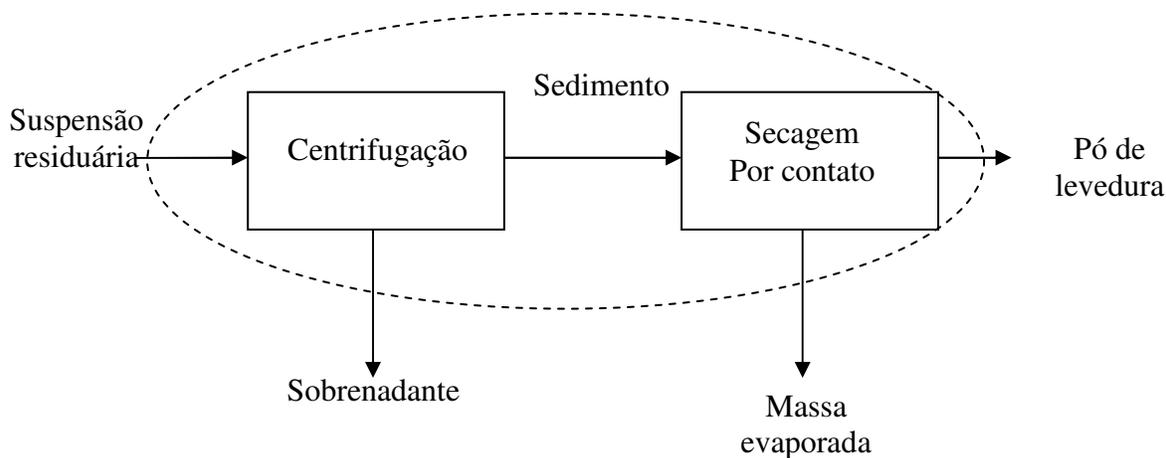


Figura 3.1: Fluxograma do Balanço de massa para obtenção do pó de levedura.

Balanço de massa de sólidos (obtenção do sedimento)

$$m_{susp} \times (1 - X_{bususp}) = m_{sob} \times (1 - X_{busob}) + m_{sed} (1 - X_{bused}) \quad (3.1)$$

Balanço de massa (obtenção do pó de levedura)

$$m_{sed} \times (1 - X_{bused}) = m_{pó} (1 - X_{bupó}) \quad (3.2)$$

3.2.2. Testes preliminares

Foram realizados ensaios preliminares no secador, com intuito de verificar em quais condições de operação de secagem, o sedimento da levedura ficava na forma de pó, após um período de duas horas de secagem. No primeiro ensaio, a carga de sedimento de levedura foi mantida em 300 g e dois níveis de temperatura da superfície da placa de aquecimento foram testados: 60°C e 90°C. Assim que o sistema de secagem foi interrompido, para as diferentes temperaturas testadas, o material produzido apresentava-se na forma pegajosa, aderido à superfície aquecedora do secador, ao conjunto de pás e à parede do secador. Ao proceder a realização do segundo ensaio, mediante a adição de 50 g de maltodextrina ao sedimento sob as mesmas condições operacionais do primeiro ensaio, verificou-se que o material resultante tinha características semelhantes às encontradas no primeiro ensaio.

Diante das tentativas acima expostas, adotou-se como último recurso, a colocação de material inerte para auxiliar a secagem, aumentar a dispersão do material no secador e proporcionar uma maior área efetiva de secagem e, com isso observou-se que essas condições de operação do secador foram favoráveis à formação do pó da levedura.

Uma série de testes foi realizada com esferas de vidro, com a finalidade de estabelecer a melhor distribuição, entre a carga de material úmido de levedura e a quantidade de material inerte no leito de secagem, em função do tempo de operação do sistema. Nos ensaios de secagem foram testadas todas as possíveis combinações de carga de sedimento de levedura (150 g e 300 g) para carga de esferas de 1200 g, 660 g e 500 g

(com diâmetros de 3,36; 2,90 e 2,00 mm para cada carga aplicada), mantendo a temperatura da superfície aquecedora em 60°C, com velocidade de rotação do conjunto de pás de 15 rpm.

Em todos os ensaios, as esferas adicionadas à câmara de secagem, foram aquecidas no período de estabilização da temperatura do leito de secagem. Posteriormente, foi acionado o sistema de agitação e em seguida adicionou-se a carga de sedimento de levedura, dando assim, início ao processo de secagem. Durante o período de secagem constatou-se por meio da visualização que, independente da carga de inertes utilizada, as esferas com maior diâmetro ocasionaram uma diminuição da área efetiva do leito, implicando no aumento da massa do material e, conseqüentemente na presença de pequenos aglomerados desse material ao fim do tempo de operação do secador. As esferas com diâmetro de 2,90 mm proporcionaram uma maior área de troca térmica do que aquelas com diâmetros de 2,00 mm. Dessa forma, os estudos ficaram restritos às relações entre a massa de inertes (com diâmetro de 2,90 mm) e a massa de sedimento da levedura.

Quando a carga de inertes foi de 1200 g verificou-se uma quantidade excessiva de material inerte para secar, tanto a massa de 150 g quanto de 300 g de sedimento de levedura. Para a carga de 660 g houve uma melhora da distribuição de carga de esferas por material de levedura. No entanto, ainda assim não se apresentou tão favorável quanto à carga de 500 g que, visualmente, atendeu as necessidades de secagem deste material neste tipo de secador. Sendo assim, para todos os ensaios de secagem foram utilizadas 500 g de esferas de vidro com diâmetro de 2,90 mm. As propriedades físicas e térmicas das esferas encontram-se na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Propriedades físicas e térmicas da esfera de vidro.

ρ_{esf} (kg/m ³)	d_{esf} (mm)	C_{esf} (J/kg.°C)	λ_{esf} (W/m.°C)
2640	2,90	750	1,4

O valor da massa específica das esferas de vidro foi medido por intermédio de um picnômetro a gás *Accupy* 1330. Os valores de capacidade calorífica C_{esf} e condutividade térmica λ_{esf} foram os encontrados na obra de Incropera e Dewitt (1998).

Para a determinação do diâmetro médio de Sauter das esferas de vidro foi utilizado um conjunto de peneiras da série Tyler da marca GRANUTEST, com 6 peças (de 2 até 4 mesh), os quais estão classificados de acordo com o sistema Tyler e suas respectivas aberturas na Tabela 3.2. Foram colocados 200 g de material inerte por vez, na primeira bandeja do conjunto de peneiras utilizado. A movimentação das peneiras deu-se por vibração, durante um intervalo de tempo de 20 minutos, separando assim as partículas nas diversas bandejas, de acordo com os seus tamanhos. A partir da relação entre cada diâmetro médio (média entre o diâmetro da peneira pela qual passou as esferas e o da subsequente em que ficou retida) em função da fração mássica retida entre as duas peneiras, possibilitou o cálculo do diâmetro médio de Sauter das esferas, conforme a equação 3.3.

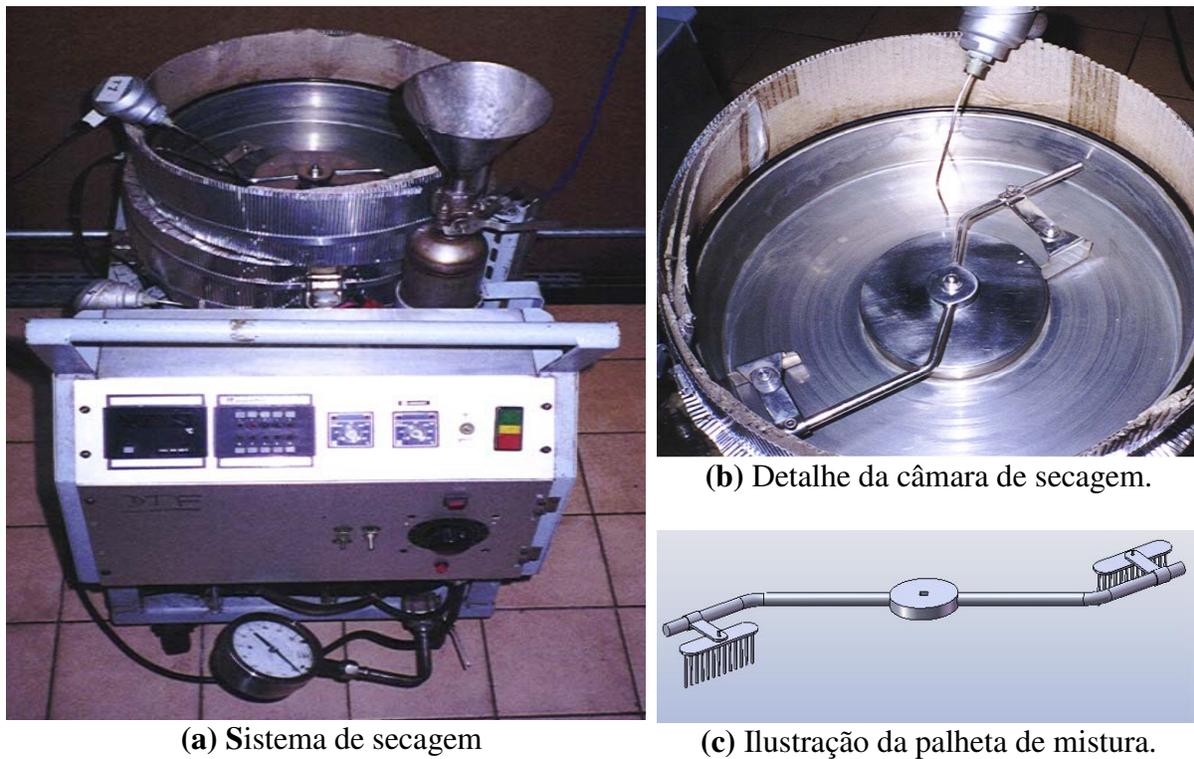
Tabela 3.2: Classificação do sistema Tyler e suas aberturas.

Malha Tyler	Abertura (mm)
5	4,00
6	3,36
7	2,83
8	2,38
9	2,00

$$d_{pS} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{x_i}{D_i} \right)} \quad (3.3)$$

3.2.3 Equipamentos

A operação de secagem do sedimento de levedura residuária (SL) foi em secador atmosférico condutivo com agitação mecânica em aço inoxidável, isolado com lã de rocha. A Figura 3.2 apresenta fotografias e detalhes de alguns dos componentes desse secador.



(a) Sistema de secagem

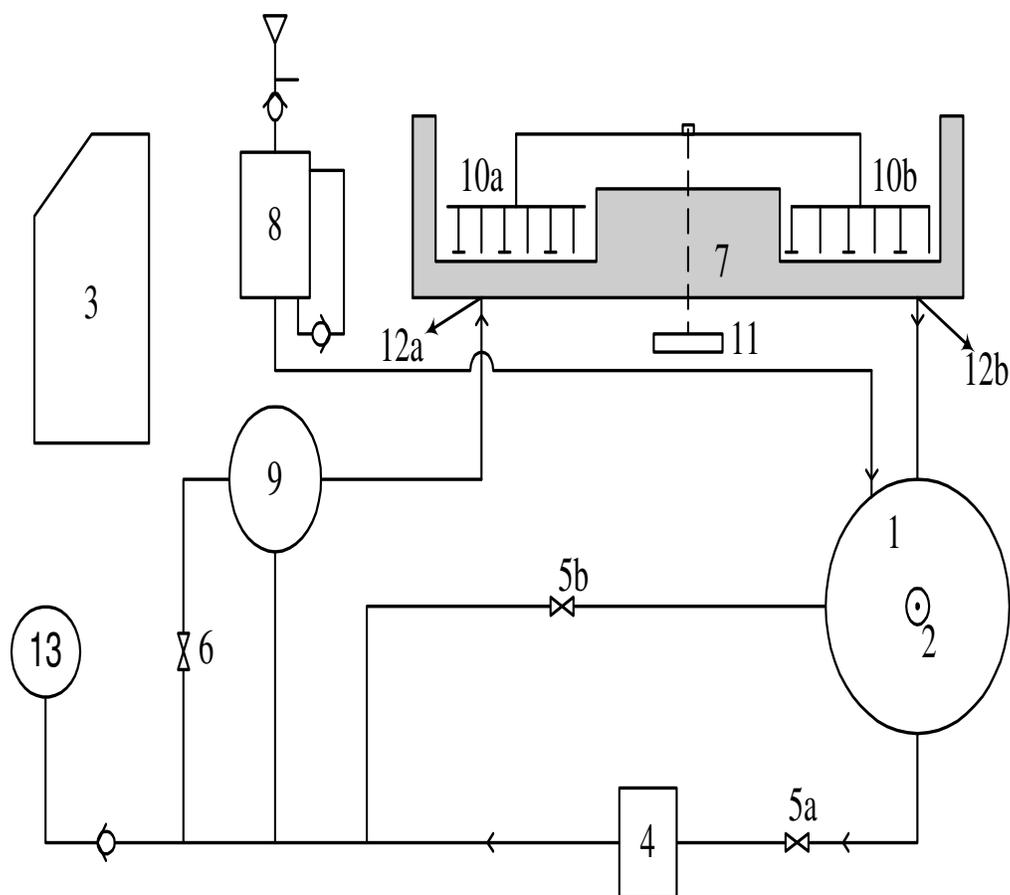
(b) Detalhe da câmara de secagem.

(c) Ilustração da palheta de mistura.

Figura 3.2: Detalhes do sistema de secagem.

O esquema do sistema de secagem ilustrado na Figura 3.3 constitui-se em uma câmara de secagem em aço inoxidável de forma cilíndrica com 0,24 m de diâmetro, espessura de 1,5 cm e área de secagem de 0,11 m², com manta interna de aquecimento através da qual circula óleo de silicone. Esta câmara está interligada ao reservatório (1) contendo óleo de silicone de 350 cP. Nesse reservatório, estão acopladas duas resistências de 750 W cada (12), destinadas ao aquecimento do óleo, as quais são controladas a partir do painel de controle (3). Uma bomba de engrenagem (4) efetua a circulação do óleo. O controle da pressão dessa bomba dá-se por duas válvulas globo (5a, 5b), sendo que uma delas (5b) opera semi-aberta e fica logo após o *by-pass*. Esse *by-pass* (6) tem por função controlar a direção do fluxo do óleo para o reservatório ou para a manta de aquecimento. Existe um reservatório de reposição do óleo (8) munido de visor, permitindo ao operador verificar o nível de óleo no reservatório. Há um segundo reservatório que é destinado à distribuição do óleo para o sistema (9). O sistema de agitação (10a, 10b) é constituído por um motor de corrente contínua (11), uma haste de conexão situada entre o motor e um conjunto de pás (Figura 3.2c). Um variador de voltagem controla o sistema de agitação. O sistema de secagem, por sua vez, contém ainda na entrada e na saída do reservatório de

óleo, termopares tipo J (12a, 12b), os quais estão ligados a um indicador de temperatura. As tomadas de pressão são monitoradas por um manômetro (13) acopladas à linha.



Legenda:

- 1 - Reservatório de aquecimento de óleo;
- 2 - Resistências para aquecimento do óleo;
- 3 - Painel de controle;
- 4 - Bomba de impulsionamento do óleo para a camisa de aquecimento do leito de secagem;
- 5a e b - Controle da pressão da bomba e do retorno do óleo;
- 6 - By-pass;
- 7 - Manta de aquecimento;
- 8 - Reservatório de reposição do óleo;

- 9 - Sub-reservatório para distribuição do óleo no sistema;
- 10a e b - Sistema de agitação;
- 11 - Motor de corrente contínua;
- 12a e b - Termopares tipo T;
- 13 - Manômetro.

—⊗— Válvula globo

—○— Válvula de esfera

—>— Direção do óleo na linha

Figura 3.3: Esquema do sistema de secagem.

3.2.4. Acessórios para os ensaios de secagem

A massa de esferas de vidro utilizada foi pesada em uma balança semi-analítica, marca C&F, com resolução de 0,1 g. A massa retida de esferas em cada bandeja foi determinada em uma balança OHAUS Modelo GT 4000. A massa de sedimento de levedura inicial, a massa coletada a cada 15 minutos do secador e a massa de pó resultante dos ensaios de secagem, foram medidas em uma balança analítica, marca BG400 Gehaka, com resolução de 0,001 g. A estimativa do conteúdo de umidade foi determinada pelo método da estufa, o qual consiste em acondicionar amostras de material úmido em uma estufa por um período de 24 h a 105 °C. A estufa utilizada é da marca FANEM, modelo 315 SE. A temperatura da amostra foi medida por meio de um termopar digital tipo T modelo IOPE Therm com precisão de 0,1 °C.

3.2.5. Procedimento experimental

Inicialmente, ajustou-se a temperatura desejada à superfície de aquecimento por meio das resistências monitoradas pela leitura da temperatura no painel de controle. De acordo com o estudo realizado por Melo e Cremasco (2004), de distribuição de temperatura na câmara de secagem deste secador, o tempo de duas horas é suficiente para que esta câmara, contendo 500 g de esferas de vidro com diâmetro de 2,90 mm, alcance o regime permanente. Passado o período de estabilização da temperatura da câmara, adicionou-se a carga úmida de material total ao secador e em seguida acionou-se o sistema de agitação mecânica. Para todos os ensaios estabeleceu-se o tempo de 2 h de secagem. Uma amostra deste material com esferas de vidro foi coletada a cada 15 minutos em um cadinho, previamente pesado. A cada coleta mediu-se a temperatura da amostra e posteriormente esse cadinho foi acondicionado por 24 horas em estufa a 104 ± 5 °C para estimativa do conteúdo de umidade. A umidade da amostra, em base úmida, foi determinada por

$$X_{bu} = \frac{massa_{úmida} - massa_{seca}}{massa_{úmida}} \quad (3.4)$$

Ao final do período de secagem (duas horas), o material resultante (levedura em pó + esferas de vidro) foi succionado por meio de um aspirador de pó Electrolux NEO por 15 minutos. A separação das esferas do pó de levedura foi realizada mediante o peneiramento por mais 10 minutos, em peneira com abertura de 2,83 mm, do material coletado (esferas + pó de levedura) em saco contido na parte interna do aspirador. Posteriormente, mediu-se a massa de pó resultante em cada ensaio de secagem. No entanto, mesmo após o peneiramento, a separação do pó não ocorreu em sua totalidade, parte dele ainda permaneceu aderida às esferas de vidro. Notou-se também a presença de pó na parede do secador mesmo após a sucção do material pelo aspirador.

Nos ensaios de secagem as condições operacionais utilizadas foram: cargas de 150 g, 300 g do sedimento de levedura (SL), valor imposto pela capacidade da câmara de secagem, nas temperaturas da placa de aquecimento de 60° C e 90° C, determinadas com base na temperatura limite e acima para que ocorra a desnaturação da proteína da levedura, bem como rotações de 15 e 30 rpm, estabelecidas de acordo com estudos prévios realizados por Melo e Cremasco (2004) neste tipo de secador para uma melhor distribuição do material; obedecendo a um planejamento fatorial 2^3 , em duplicata, perfazendo 16 experimentos.

3.3. Resultados e discussões

Na intenção de avaliar o comportamento da secagem do sedimento de levedura - SL, foram realizados 8 ensaios em duplicatas, totalizando 16 experimentos. Os parâmetros operacionais utilizados foram: carga de sedimento de levedura, W_0 , (150 e 300 g), temperatura da placa de aquecimento, T_w , (60 e 90 °C) e rotação do impelidor do secador, N , (15 e 30 rpm).

Para melhor definição dos estágios de secagem desse sedimento, fotografou-se o experimento realizado a carga de SL de 150 g, temperatura de placa de aquecimento de 60°C e rotação das pás de 30 rpm, cujo resultado está apresentado na Figura 3.4.



Figura 3.4 (a e b): Comportamento da secagem do sedimento de levedura residuária ($W_0=150$ g; $T_w = 60$ °C; $N = 30$ rpm; $X_{fp0}= 0,24$ %).

Inicialmente, quando o sedimento de levedura foi adicionado aos inertes (esfera de vidro), que se encontrava previamente aquecido, formou um material pastoso com excesso de umidade livre, removida nos primeiros 15 minutos (Figura 3.4 (a) e (b)). Neste período, diz-se que o material estava no estado encapsulado, ou seja, formou-se uma camada líquida sobre a superfície externa das partículas. A remoção da umidade deu-se rapidamente por consequência do maior tempo de contato do material com o agente de secagem (placa de aquecimento e esferas de vidro)

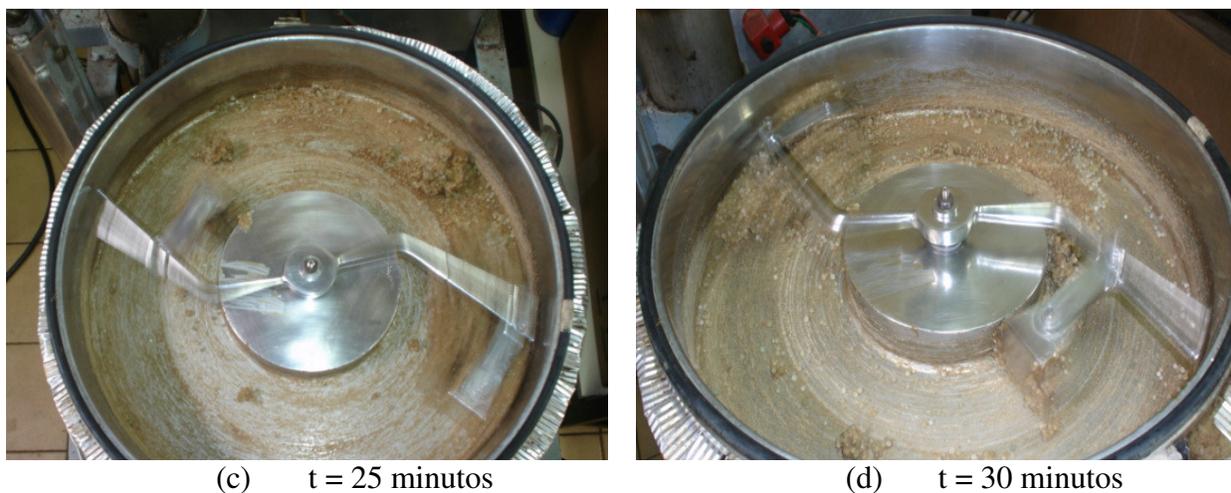


Figura 3.4 (c e d): Comportamento da secagem do sedimento de levedura residuária ($W_0=150$ g; $T_w = 60$ °C; $N = 30$ rpm; $X_{fp0}= 0,24$ %).

Aos 25 minutos, as colisões partícula-partícula, partícula-inerte, partícula-palhetas, associadas aos fenômenos de coesão e adesão (*stickness*), propiciam a formação de um grande aglomerado aderido preferencialmente junto às palhetas do secador, mantido até os 30 minutos (Figura 3.4 (c) e (d)). Com a remoção da umidade livre, a pasta de levedura passa a caracterizar-se por um estado elastoquebradiço, tendo os poros dos grânulos totalmente preenchidos com líquido.



(e) t = 40 minutos



(f) t = 50 minutos

Figura 3.4 (e , f): Comportamento da secagem do sedimento de levedura residual ($W_0 = 150$ g; $T_w = 60$ °C; $N = 30$ rpm; $X_{fp0} = 0,24$ %).

A remoção constante de umidade neste aglomerado, do período de 25 minutos a 40 minutos, ocorreu basicamente na sua parte externa e, de modo mais lento, na parte interna. O volume dos poros está parcialmente preenchido por líquido. Quando a energia cedida pelo agente de secagem foi maior que as forças intrapartícula, ou seja, aos 40 minutos, ocorreu a eclosão e subdivisão do aglomerado em proporções menores, bem como os que ainda se mantiveram aderidos nas palhetas do secador. As pontes líquidas existem apenas nos pontos de contato entre as partículas (Figura 3.4e).

Somente aos 50 minutos de secagem (Figura 3.4 (f)), que o material aderido às palhetas se desprende e dispersa sobre a superfície aquecida (representado por uma coloração marrom na Figura 3.4 (g) e (h)).



(g) t = 55 minutos



(h) t = 60 minutos

Figura 3.4 (g e h): Comportamento da secagem do sedimento de levedura residuária ($W_0=150$ g; $T_w = 60$ °C; $N = 30$ rpm; $X_{fp0}= 0,24$ %).

Com o decorrer da secagem e, à medida que a umidade foi removida, esse material adquire a coloração amarela claro que o caracteriza até o final da secagem, cujo resultado consiste na formação do sedimento de levedura seco na forma de pó, representado pela Figura 3.4 (i) até a Figura 3.4 (q).



(i) t = 65 minutos



(j) t = 70 minutos



(k) $t = 75$ minutos



(l) $t = 80$ minutos



(m) $t = 85$ minutos



(n) $t = 90$ minutos



(o) $t = 100$ minutos



(p) $t = 110$ minutos



(q) t = 120 minutos

Figura 3.4 (i até q): Comportamento da secagem do sedimento de levedura residuária ($W_0=150$ g; $T_w = 60$ °C; $N = 30$ rpm; $X_{fp0}= 0,24$ %).

Tendo em vista que o valor da umidade inicial do SL não foi o mesmo para todos os ensaios, optou-se por adimensionalizar a remoção de umidade ao longo do tempo, $X(t)$, tendo como referência o valor da umidade da amostra com vidro na forma,

$$\theta = \frac{X}{X_0} \quad (3.2)$$

em que θ é a umidade adimensional, X é a umidade da amostra em função do tempo e X_0 é a umidade inicial da amostra em cada experimento.

No caso da evolução da temperatura do SL, também optou-se por adimensionalizar a temperatura do SL, $T(t)$, referenciando o valor inicial da temperatura da amostra com esferas de vidro, T_0 , segundo

$$\varphi = \frac{T}{T_0} \quad (3.3)$$

em que φ é a temperatura adimensional, T é a temperatura da amostra em função do tempo e T_0 é a temperatura inicial da amostra em cada experimento.

Os resultados para os 16 ensaios experimentais de remoção de umidade adimensional e da evolução da cinética temperatura adimensional do sedimento de

levedura, ao longo do tempo, estão apresentados nas Figuras (3.5) a (3.12). A Figura 3.13 apresenta os resultados obtidos, para todos os ensaios de secagem. Entretanto, em virtude dos experimentos serem realizados em duplicata, são apresentados apenas os valores médios adimensionais de remoção dos voláteis para cada ensaio experimental. Já a Figura 3.14 apresenta, analogamente, à Figura 3.13 a evolução da temperatura do material em função do tempo. Dessa maneira, torna-se possível observar alguns estágios, assim como propor a existência das etapas como segue:

1) Evaporação da umidade livre do sedimento. Nessa etapa a biomassa de SL está na forma coloidal e categorizada como do tipo disperso não-ligado. Existe a maior elevação da temperatura do sedimento de levedura, principalmente para as condições operacionais do secador com menor carga, temperatura e rotação. Essa elevação está condicionada ao maior contato do material com o agente de secagem (tanto a superfície aquecida quanto as esferas), proporcionado pela menor rotação (veja a Figura 3.4).

2) Após a etapa descrita anteriormente, há uma diminuição tanto da mobilidade molecular quanto do volume livre do sedimento, ocasionando à formação de um grande aglomerado (*cluster* de material inerte e sedimento). A formação do aglomerado é caracterizada tanto pela passagem do material de um estado elastoplástico para um elastoquebradiço e quanto pelo fenômeno de *stickiness* por coesão entre as partículas, bem como a adesão dessas com as palhetas. Dessa forma, inicialmente a remoção de umidade dá-se preferencialmente na parte externa, ou seja, apenas na parte que o material tenha contato com o agente de secagem. Com o início da remoção da umidade intersticial do material agregado, o sedimento assume o tipo disperso-ligado, com características *coloidais porosos-capilares*. No caso das condições de secagem mais drásticas, essa fase é curta, acarretando elevação da temperatura do material de modo mais suave.

3) Formação de pequenos aglomerados amorfos resultantes da eclosão do *cluster* original, devido aos fortes gradientes internos de umidade e de temperatura. Os aglomerados, por sua vez, e dependentes da agitação também podem sofrer coalescência.

4) Passagem do estado elastoquebradiço para o estado sólido poroso úmido, em que a remoção de umidade é controlada pelas resistências internas aos fenômenos de transferência de calor e de massa. Nesta etapa, os aglomerados já estão dispersos, e a remoção de umidade é praticamente a interna, havendo a partir de então o aquecimento dos *clusters* sem que haja uma substancial transferência de massa.

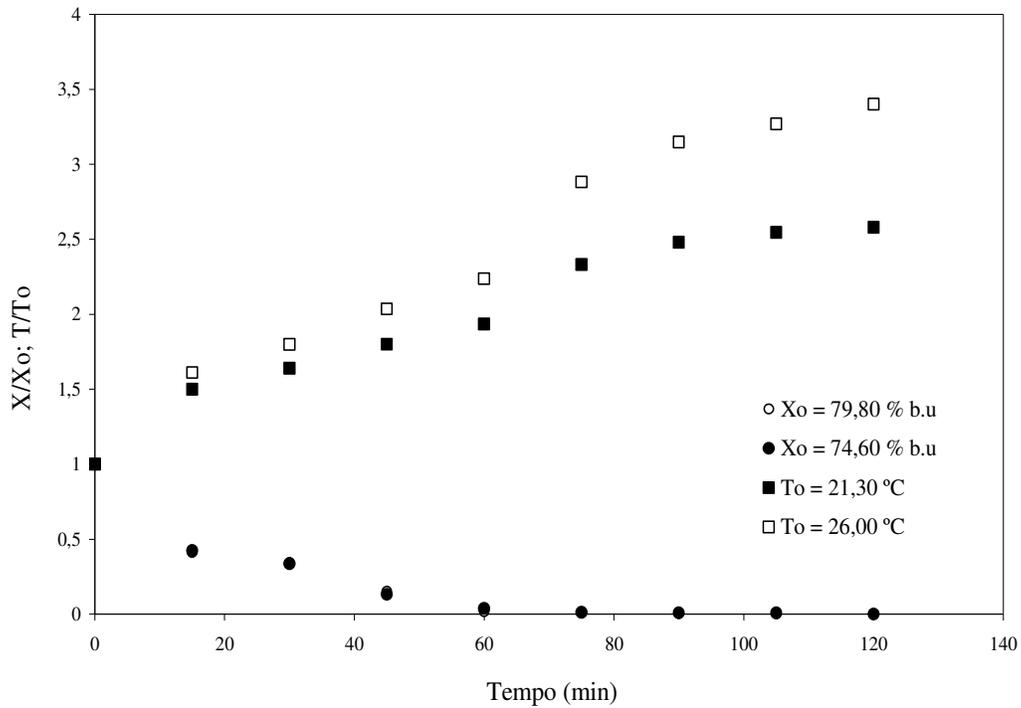


Figura 3.5: Curvas de secagem de voláteis adimensional, X/X_o , de evolução da temperatura adimensional do SL, T/T_o ($W_0 = 150\text{ g}$; $T_w = 60\text{ }^\circ\text{C}$; $N = 15\text{ rpm}$; $X_{fp0} = 0,20\%$).

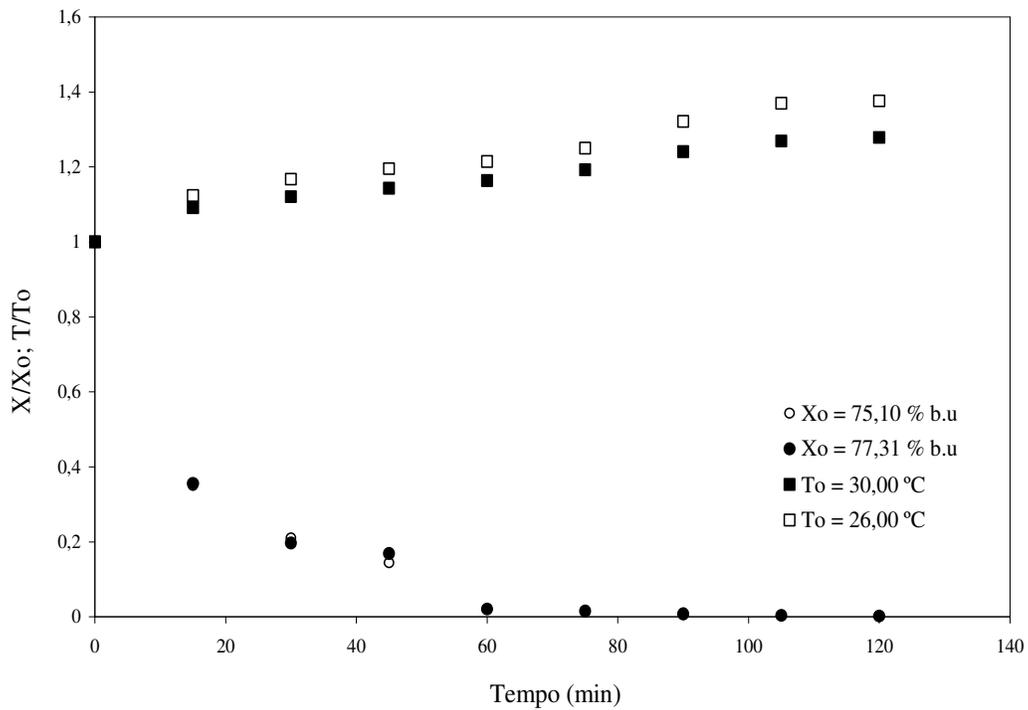


Figura 3.6: Curvas de secagem de voláteis adimensional, X/X_o , de evolução da temperatura adimensional do SL, T/T_o ($W_0 = 150\text{ g}$; $T_w = 60\text{ }^\circ\text{C}$; $N = 30\text{ rpm}$; $X_{fp0} = 0,20\%$).

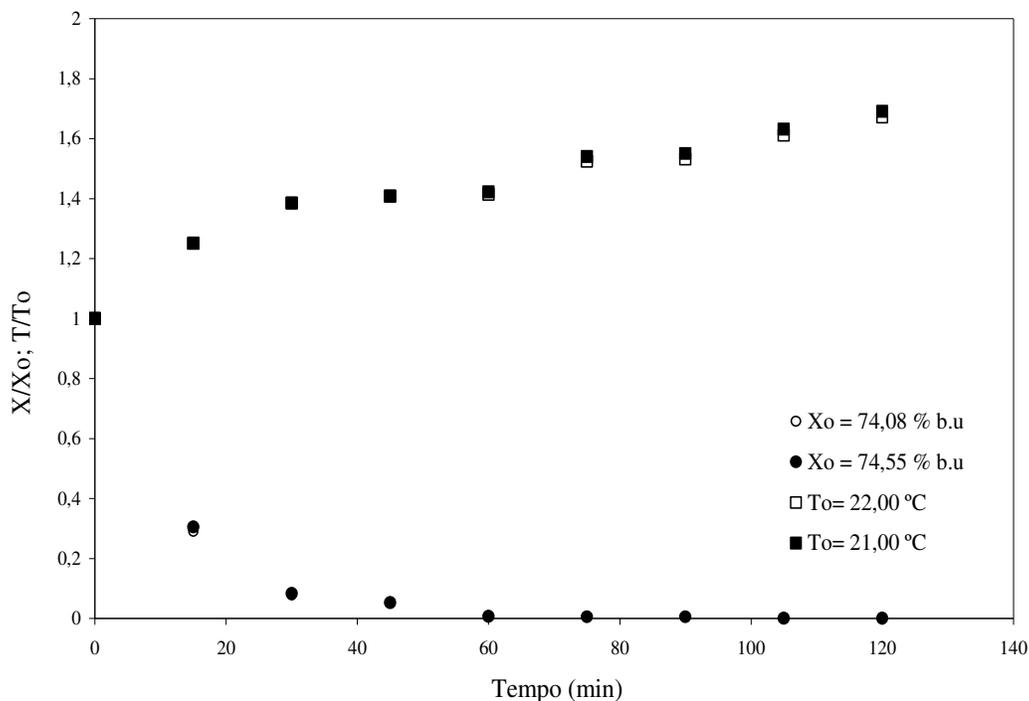


Figura 3.7: Curvas de secagem de voláteis adimensional, X/X_0 , de evolução da temperatura adimensional do SL, T/T_0 ($W_0=150$ g; $T_w=90$ °C; $N=15$ rpm; $X_{fp0}=0,14$ %).

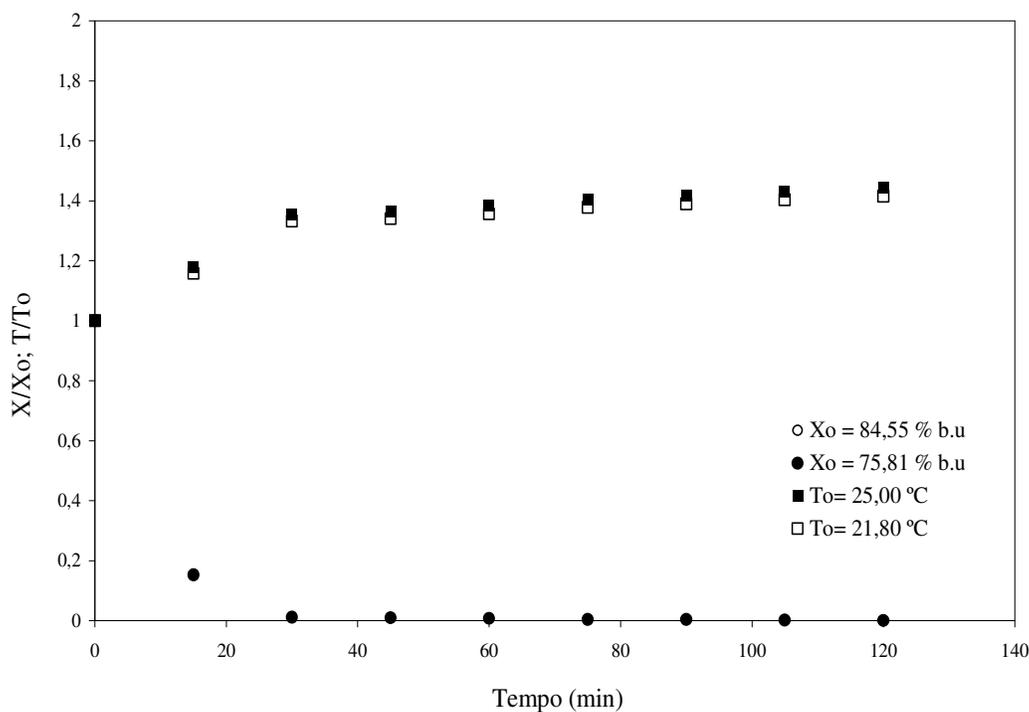


Figura 3.8: Curvas de secagem de voláteis adimensional, X/X_0 , de evolução da temperatura adimensional do SL, T/T_0 ($W_0=150$ g; $T_w=90$ °C; $N=30$ rpm; $X_{fp0}=0,16$ %).

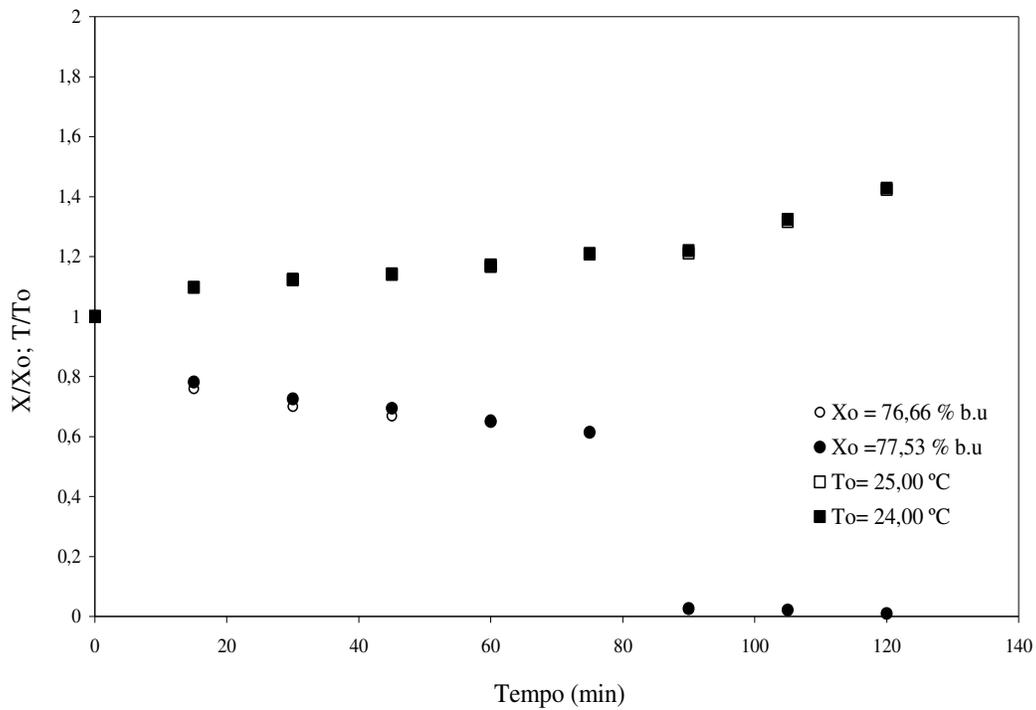


Figura 3.9: Curvas de secagem de voláteis adimensional, X/X_o , de evolução da temperatura adimensional do SL, T/T_o ($W_0=300$ g; $T_w=60$ °C; $N=15$ rpm; $X_{fp0}=1,01$ %).

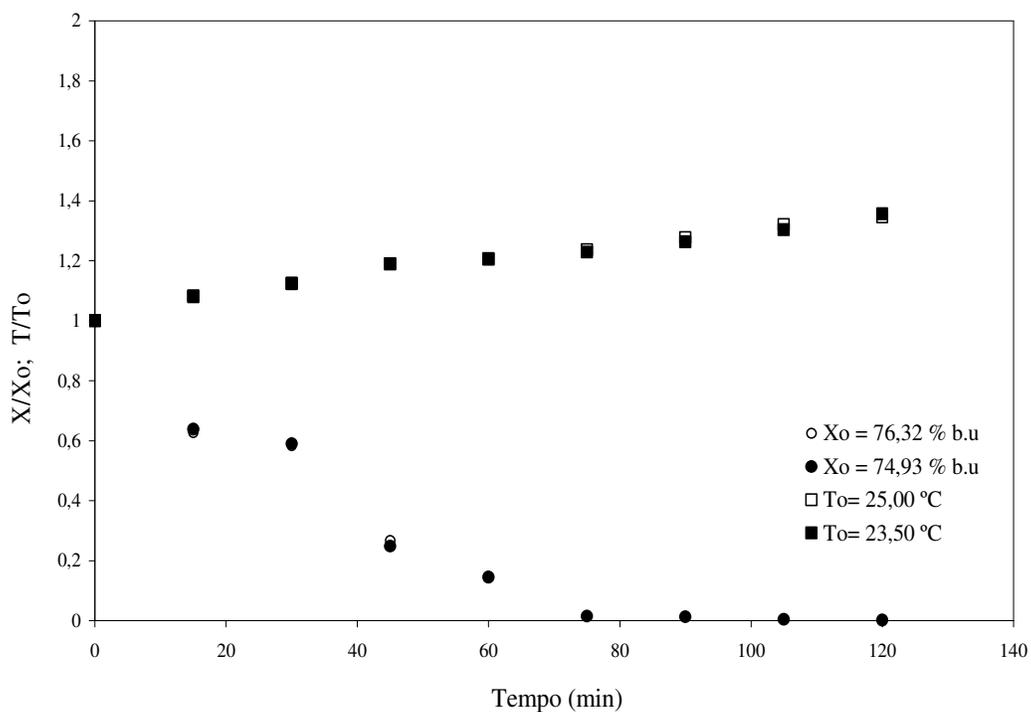


Figura 3.10: Curvas de secagem de voláteis adimensional, X/X_o , de evolução da temperatura adimensional do SL, T/T_o ($W_0=300$ g; $T_w=60$ °C; $N=30$ rpm; $X_{fp0}=1,03$ %).

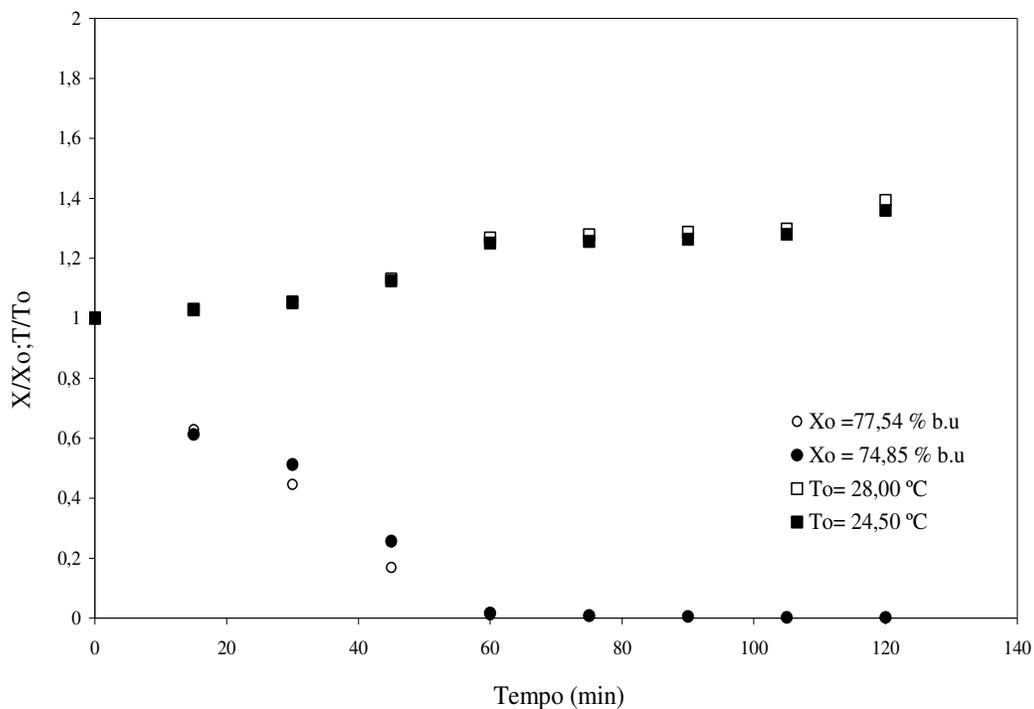


Figura 3.11: Curvas de secagem de voláteis adimensional, X/X_o , de evolução da temperatura adimensional do SL, T/T_o ($W_0 = 300$ g; $T_w = 90$ °C; $N = 15$ rpm; $X_{fp0} = 0,80$ %).

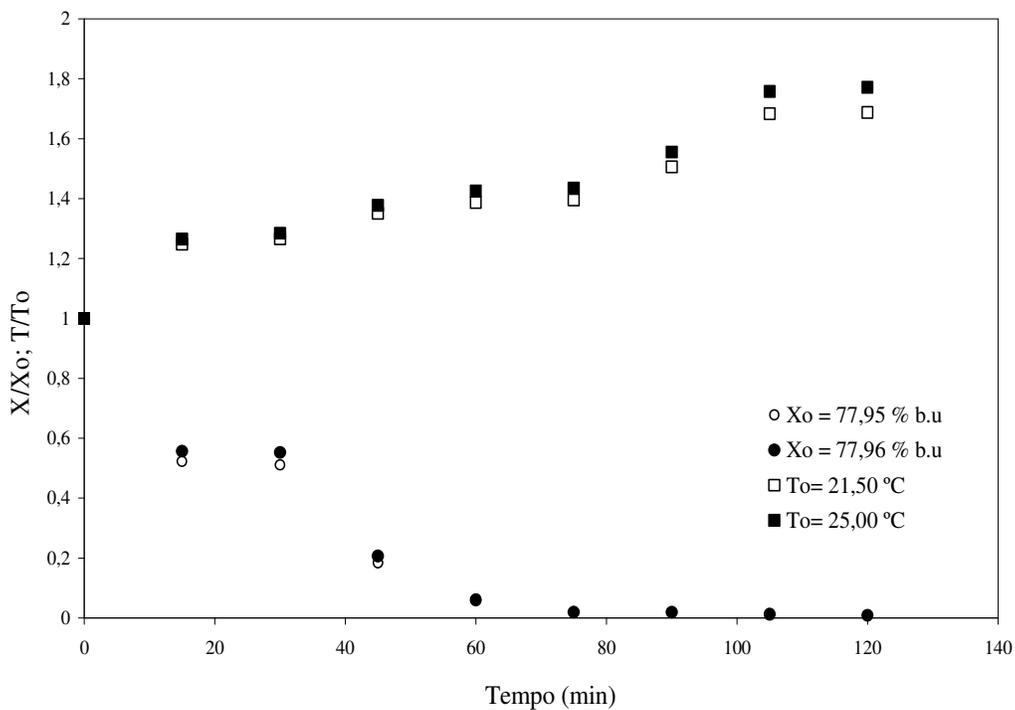


Figura 3.12: Curvas de secagem de voláteis adimensional, X/X_o , de evolução da temperatura adimensional do SL, T/T_o ($W_0 = 300$ g; $T_w = 90$ °C; $N = 30$ rpm; $X_{fp0} = 0,90$ %).

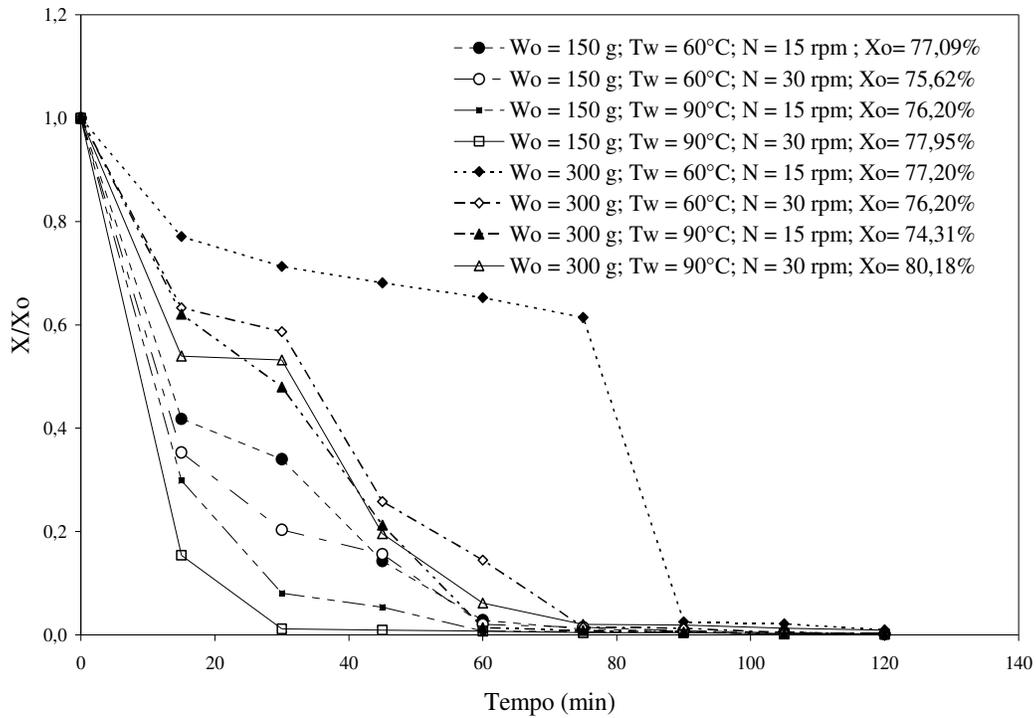


Figura 3.13: Curvas de secagem de voláteis para todos ensaios de secagem.

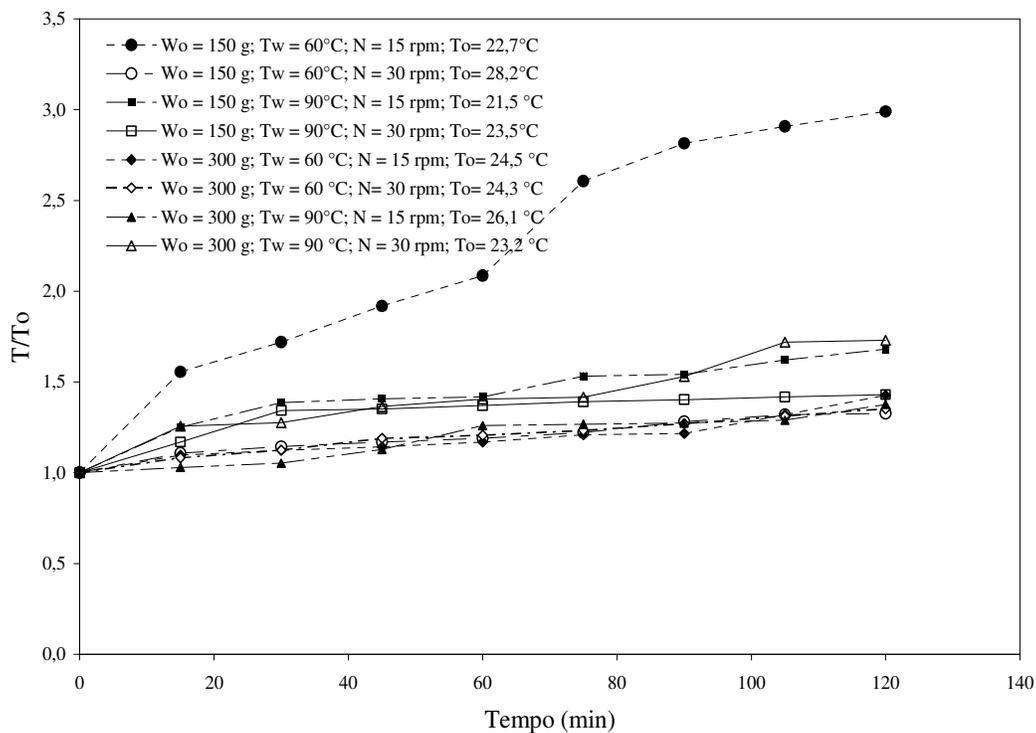


Figura 3.14: Curva de evolução de temperatura do SL.

Verifica-se na Figura 3.13, que em relação à rotação, a menor carga de sedimento e maior temperatura da placa, bem como na maior carga de SL e menor temperatura da placa, o aumento da rotação das palhetas favorece a diminuição do tempo dos estágios 2 e 3 por uma combinação de tensões internas advindas de gradientes internos de umidade e de temperatura dos *clusters*, associados às quebras mecânicas devido ao atrito entre o SL, já com a consistência de grânulo úmido, e as palhetas do secador, assim como a própria ação do atrito ocasionado pelo choque entre as esferas de vidro. Para a menor carga e menor temperatura, bem como na situação operacional de maior carga de SL e maior temperatura da placa verifica-se que a influência da rotação das palhetas é insignificante.

De modo geral, o sedimento de levedura, logo no início da secagem, comporta-se como corpo coloidal pertencente ao *grupo disperso não-ligado de natureza reológica pseudoplástica*. Durante os primeiros instantes da secagem, o aquecimento da pasta remove a umidade livre de modo que o estado da pasta torna-se amorfo, em que o corpo passa do estado pseudoplástico para um estado elastoquebradiço. Neste estado surge o fenômeno de *stickiness*, em que existe tanto a coesão entre partícula-partícula quanto a adesão partícula-parede da palheta. Ainda neste estado, o exterior do produto tende a tornar-se mais seco do que o interior, ocasionando o superaquecimento interno do material, como se o mesmo tivesse sendo cozido. Com o transcorrer da remoção de umidade, para uma dada temperatura e concentração de sólido, ocorre a mudança do estado elastoquebradiço para o estado sólido poroso. A partir de então, praticamente toda a umidade do material já está removida e o material em estado sólido granulado, de modo que ao se continuar a secagem, ocasionará o aquecimento do material sem que ocorra o fenômeno de transferência de massa.

Pelo exposto, o fenômeno da secagem do sedimento da biomassa de levedura de recuperação pode ser descrito por um processo de desaglomeração, governado por pontes líquidas, decorrente da ação de capilaridade entre partícula e líquido, apresentando alta viscosidade aparente. Sendo assim, é proposto o mecanismo para a secagem do sedimento de levedura conforme ilustra a Figura 3.15. Neste caso, considera-se inicialmente que a superfície externa das partículas é totalmente recoberta por uma camada de líquido, de forma a partícula estar *encapsulada*. Com o transcorrer do processo de secagem e com a remoção preferencial da umidade externa, tem-se o estado *capilar*, no qual os poros dos grânulos preenchidos com água, e com o tempo e com a remoção da umidade desses poros,

estes passam pelo estado *funicular*, onde os poros passam a ter seus volumes parcialmente preenchidos com líquido. Com o aumento do tempo e conseqüente remoção de umidade, do estado funicular passa-se ao estado *pendular*, em que as pontes de líquidos residem nos pontos de contato entre as partículas, o qual será rompido próximo ao final da secagem quando da formação do aglomerado poroso e seco. Durante tais estados, em particular entre os estados encapsulado e capilar, ocorre a coalescência entre aglomerados maiores, combinando-se para formar grânulos, devido à agitação inerente ao secador e à colisão entre os aglomerados. Estes processos são governados pelos parâmetros operacionais do secador.

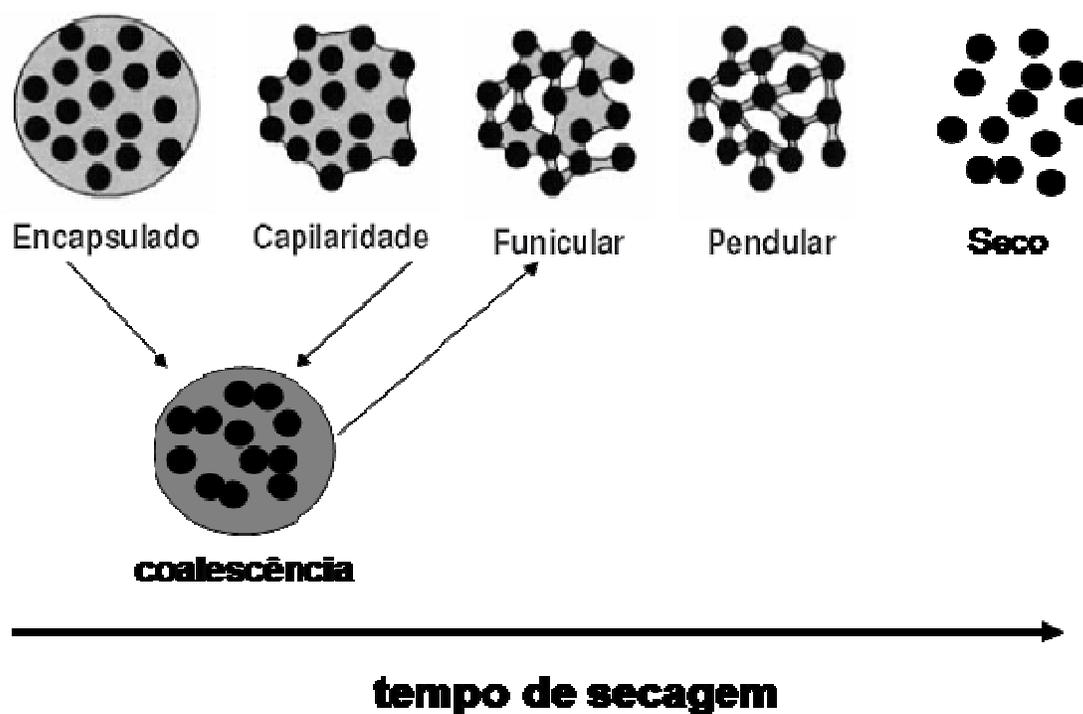


Figura 3.15: Mecanismo proposto, na presente tese, para a secagem do sedimento da biomassa de levedura residuária.

Nas Figuras 3.16 e 3.17, é possível identificar quais etapas, envolvidas no mecanismo proposto na Figura 3.15, estão presentes nas situações mais extremas das condições operacionais de secagem do sedimento de levedura, ou seja, maior carga, temperatura e rotação assim como a menor carga, temperatura e rotação.

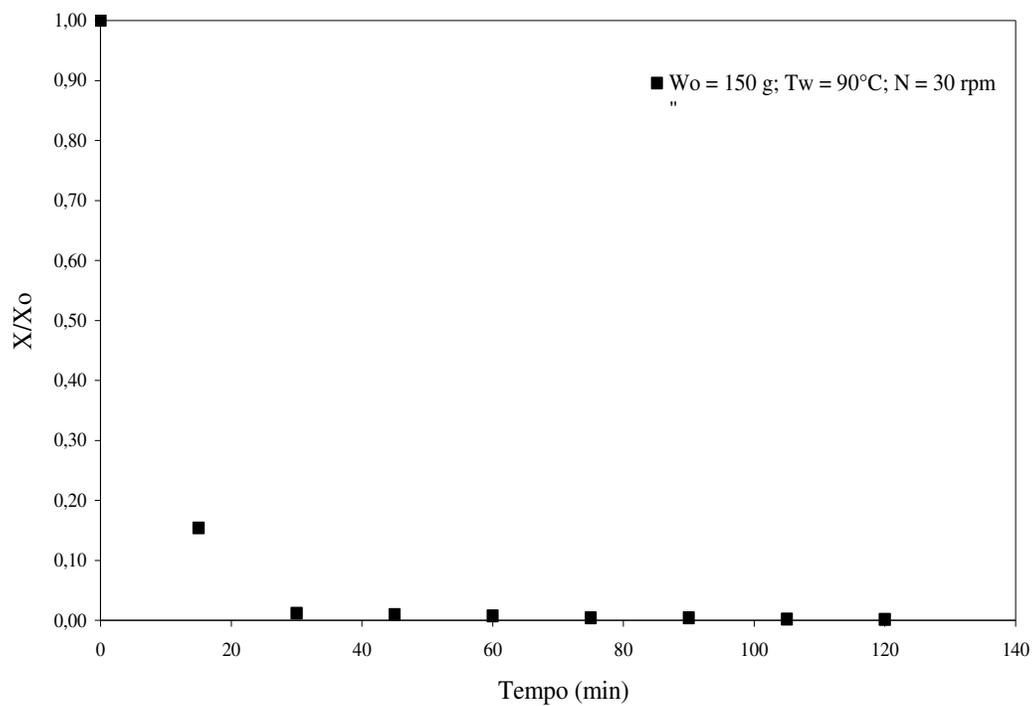


Figura 3.16: Curva de secagem o ensaio $W_0= 150$ g; $T_w=90$ °C; $N=30$ rpm.

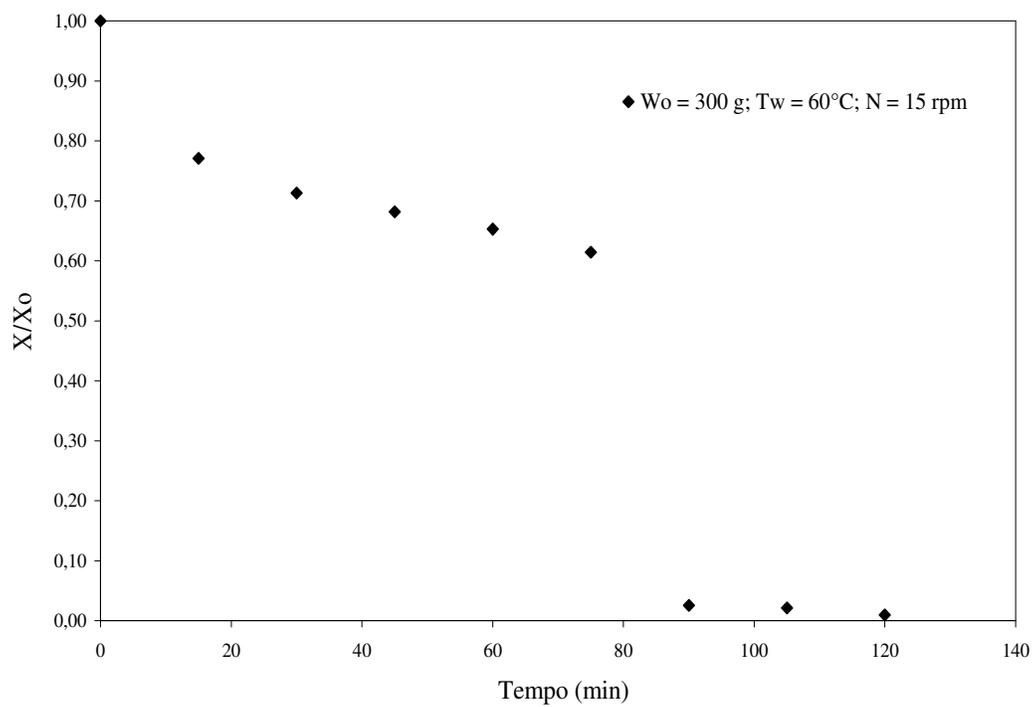


Figura 3.17: Curva de secagem do ensaio $W_0= 300$ g; $T_w=60$ °C; $N=15$ rpm.

Na condição mais intensa de secagem, $W_0 = 150$ g; $T_w = 90$ °C; $N = 30$ rpm, comparando a Figura 3.16 com a Figura 3.15, praticamente não existe a coalescência, ou seja, em torno dos 30 minutos devido à rápida evaporação da umidade livre, bem como do aumento mais agressivo da temperatura no interior do aglomerado, o material passa do estado encapsulado a pendular e seco.

Entretanto, quando as condições operacionais para a secagem são atenuadas: aumento da carga de sedimento, diminuição da temperatura da placa de aquecimento, diminuição da rotação das palhetas de mistura, Figura 3.17, observa-se que o estágio de coalescência, ocorrido entre os estados encapsulado e capilar, permanece até os 70 minutos de secagem. Posteriormente, entre os 70 minutos e 90 minutos de secagem passa pelo estado funicular. Dos 90 minutos em diante, o material encontra-se no estado pendular e seco.

Os valores das massas específicas para o sobrenadante, suspensão e sedimento da levedura, obtidos por picnometria, foram $0,81$ g/cm³, $0,96$ g/cm³ e $1,01$ g/cm³, respectivamente. A partir desses valores, foi possível determinar o percentual de redução de massa para cada ensaio, por meio do balanço de massa para obtenção do pó da levedura (ver Figura 3.1). Na Tabela 3.3, estão apresentados apenas as médias de redução para cada ensaio de secagem.

Tabela 3.3: Valores de redução em massa do SL para os ensaios de secagem.

Carga de levedura (g)	Temperatura da placa (°C)	Rotação do impelidor (rpm)	Redução em massa (%)
150	60	15	77,16
150	60	30	76,18
150	90	15	74,30
150	90	30	80,00
300	60	15	76,98
300	60	30	75,60
300	90	15	76,17
300	90	30	77,85

De modo geral, os valores apresentados na Tabela 3.3, demonstram que na secagem do sedimento de levedura no secador atmosférico condutivo com agitação

mecânica ocorre uma redução em média de 77 % em massa, ou seja, o secador mostra-se eficiente na redução do volume de resíduos gerados pela cervejaria. Verifica-se por inspeção dessa tabela, que no tempo pré-estabelecido de duas horas de secagem, ocorre uma menor redução em massa do sedimento para os ensaios utilizando maior carga do sedimento de levedura (W_0). Nesta situação, o predomínio do estágio 2 acentua o fenômeno de coesão das partículas e a remoção da umidade interna é mais lenta, aumentando assim as forças de coesão entre as partículas. Em virtude de tais forças serem rompidas próximo do final da secagem, os aglomerados formados ainda permanecem com umidade interna não removida. No entanto, o fenômeno oposto ocorre nas condições mais drásticas de secagem, $W_0 = 150$ g; $T_w = 90$ °C; $N = 30$ rpm, pois no tempo estabelecido de secagem, o estágio 2 é mais curto, o material se dispersa mais rapidamente na superfície aquecedora e fica exposto a um tempo maior de remoção da umidade interna.

3.4. Conclusão

No que se refere à secagem identificou-se quatro etapas distintas de secagem para condições mais brandas de operação do secador (maior W_0 , menor T_w , e menor N); e três etapas para condições mais drásticas (menor W_0 , maior T_w , e maior N). Tais etapas são acompanhadas pela evolução do aquecimento da temperatura do material exposto à secagem. Os resultados obtidos neste trabalho, resumidos na Figura 3.14, permitem a comparação com a figura clássica de remoção de umidade como a representada na Figura 3.18.

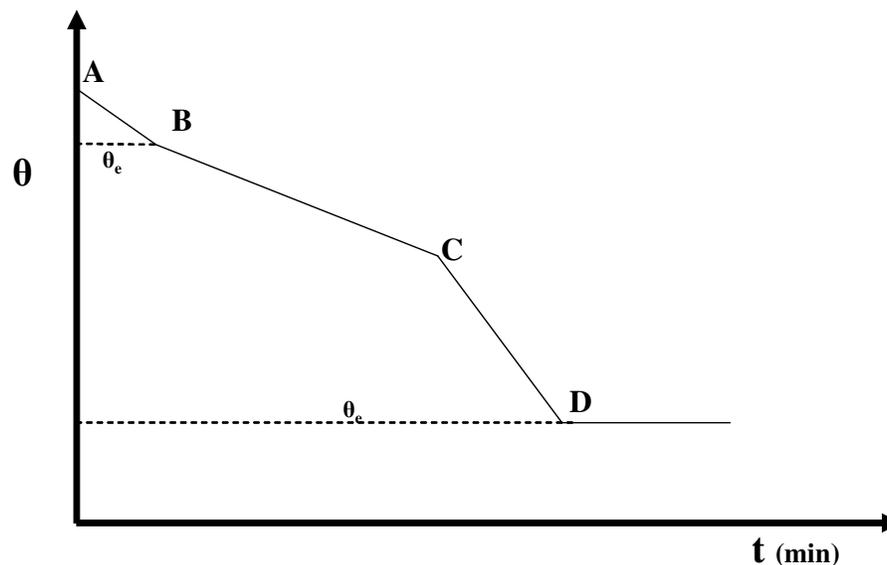


Figura 3.18: Curva característica de remoção de umidade.

Inicialmente, o material úmido colocado no secador por estar mais frio ajusta sua temperatura à do agente de secagem que, no presente trabalho, refere-se à placa de aquecimento da câmara de secagem, o qual corresponde ao segmento AB na Figura 3.18. Ao se comparar com os mecanismos propostos neste trabalho, o segmento equivale à evaporação da umidade livre do sedimento, estando presente em todos os ensaios de secagem aqui apresentados (Figuras 3.5 a 3.12). O trecho BC da Figura 3.18 corresponde ao período de velocidade constante de remoção de umidade. No presente trabalho, este segmento de remoção de umidade está associado à formação de um grande aglomerado (*cluster* original de esferas e SL), principalmente para as condições amenas de secagem (alto W_0 , baixa T_w e baixa N). Esse aglomerado move-se constantemente no secador pela ação da rotação e durante esse período há remoção da umidade intersticial no interior desse enorme *cluster*. O ponto C, da Figura 3.18, corresponde ao fim do período de velocidade constante que, para o mecanismo ora proposto, equivale à eclosão do *cluster* original. O trecho da curva CD corresponde ao primeiro período de velocidade decrescente e, que, na maioria dos casos de secagem, como na presente situação, a velocidade de secagem decresce linearmente. Esta etapa está associada à formação de pequenos aglomerados (estado elastoplástico) resultantes da eclosão do *cluster* original. Do ponto D em diante, na Figura 3.18, ocorre o segundo período de velocidade decrescente, em que a umidade do material diminui até alcançar a umidade de equilíbrio. Neste trabalho, equivale-se ao período da secagem do pó até o final da operação.

Ressalte-se que as etapas descritas são afetadas substancialmente pelas condições operacionais de secagem. Em situações mais drásticas, como em $W_0 = 150$ g; $T_w = 90$ °C; $N = 30$ rpm, tem-se, praticamente, os três primeiros períodos, sendo o trecho BC ocorrendo de forma muito mais rápida, ou seja, a rápida eclosão do *cluster* original em aglomerados menores e a sua rápida remoção de umidade. Nesse caso, o material comporta-se de modo análogo a um material pouco poroso, no qual existe umidade superficial que, em boa parte, evapora em forma de água livre. Em condições mais amenas de secagem, como em $W_0 = 300$ g; $T_w = 60$ °C; $N = 15$ rpm, ocorre a predominância do tempo de secagem do *cluster* original, que se comporta como um material poroso. Nesse caso, existe a remoção da umidade superficial concomitantemente à remoção dessa umidade do interior do *cluster* original, configurando a partir de então as etapas de velocidade decrescente de remoção de

umidade. Nota-se, claramente, que as condições operacionais de secagem empregadas definem o mecanismo de secagem para o mesmo tipo de material.

A redução em massa do sedimento está relacionada com a predominância do trecho BC da curva 3.18, visto que influencia no produto final de secagem. Dependendo das condições de secagem adotadas, se esse período for mais lento, prevalece o fenômeno de *stickiness* (coesão partícula-partícula e adesão partícula-esfera de vidro), a remoção da umidade interna é mais lenta e conseqüentemente forma um material poroso com umidade interna não removida na sua totalidade. Caso esse período seja mais curto, a remoção da umidade interna é favorecida, à medida que expõe os aglomerados já secos, a um tempo maior de atrito entre si; entre eles, a câmara de secagem e o impelidor.

CAPÍTULO 4

CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E MORFOLÓGICA DO PRODUTO RESULTANTE DA SECAGEM DO SEDIMENTO DA BIOMASSA DE LEVEDURA RESIDUÁRIA (*Saccharomyces cerevisiae*) EM SECADOR ATMOSFÉRICO CONDUTIVO COM AGITAÇÃO MECÂNICA

4.1. Introdução

Em virtude do excesso gerado de biomassa na produção de cerveja que, no Brasil, é da ordem de 10 milhões de litros anualmente, tornam-se importantes estudos direcionados para minimizar impactos ambientais ocasionados pela eventual descarga de matéria orgânica no ambiente sem o devido tratamento.

O resultado final da secagem de pastas normalmente é a geração de produto na forma de aglomerados de pós. Estes, em geral, não se apresentam com tamanho e morfologia homogêneos para todas as partículas que compõem o sistema particulado. Além dessas características físicas, tamanho e formato, o conhecimento da massa específica bem como a área superficial do material resultante da secagem é importante para a sua aplicação em diversos processos industriais, notadamente na indústria química, como bioadsorvente, e na de alimentos, enquanto complemento nutricional.

Existem diversas maneiras para representar o tamanho das partículas ou mesmo dos aglomerados. O mais usual é a representar da distribuição de tamanho pela fração mássica, na qual a distribuição é dividida por diâmetros. O peneiramento é o método mais popular dentre os utilizados para análise da distribuição de tamanho de partículas (Araújo, 2001; Souza, 2007). Essa técnica é indicada para partículas com diâmetro médio superior a 75 micra. Para partículas menores são recomendadas outras técnicas, tais como sedimentação, pelo uso de microscópio ou técnicas de campo elétrico, difração a laser e condutividade elétrica (Souza, 2001).

Dentre as técnicas destinadas à obtenção de diâmetros médios de partícula inferiores a 75 micra, destaca-se aquela que se baseia na difração a laser. Nos instrumentos

que se utilizam do princípio da difração da luz (Mastersizer, por exemplo), um feixe de laser é enviado em direção à amostra a ser analisada. Quando o feixe colimado encontra as partículas, parte do laser é difratado e, subseqüentemente, focado, por meio de lentes, no detector. O diâmetro das partículas é inversamente proporcional ao ângulo do desvio sofrido pelo raio laser; quanto menor o tamanho da partícula, maior será o ângulo de difração. Dentre as medições para o diâmetro equivalente, está o $D_{3,2}$, que corresponde ao diâmetro médio superficial ou diâmetro de *Sauter*. Este diâmetro normalmente é utilizado em estudos relacionados aos fenômenos interfaciais (Ramalho e Oliveira, 1999; Câmara *et al.*, 2008).

Uma alternativa às técnicas que se utilizam da distribuição granulométrica para a obtenção do valor do diâmetro médio de partícula é aquela que se baseia na análise de imagens de partículas. Laitinen *et al.* (2002) compararam as distribuições de partículas obtidas por análise de imagens com aquelas advindas de peneiramento e difração a laser. Esses autores concluíram que imagens digitais obtidas da superfície de pós contêm todas as informações necessárias para a análise da distribuição de tamanho de partículas. Entretanto, a análise de imagens apresenta um problema chave que é a determinação do número mínimo de partículas a serem analisadas. Diversos autores trabalharam com a determinação do número mínimo de partículas para a avaliação do diâmetro equivalente médio, alongamento médio, circularidade média e compacidade média (Pons *et al.*, 1999; Faria *et al.*, 2003; Turchiuli *et al.*, 2005), com número de 100 (Pons *et al.*, 1999), 150 (Turchiuli *et al.*, 2005), chegando até a 500 partículas (Faria *et al.*, 2003).

Independentemente da técnica de medida do tamanho de partícula, a distribuição estatística de tamanhos ou *granulometria* é expressa, usualmente, em função da frequência relativa das partículas que detêm certo diâmetro. Essa função, como apresentado no item anterior, pode ser expressada em função da massa (no caso de peneiramento), volume (difração a *laser*) e número de partículas (análise de imagens). Além da distribuição de frequência, a distribuição do tamanho de partículas (ou massa, ou volume, ou número de partículas) também pode ser representada pela fração cumulativa de partículas que possuem diâmetro menor e maior que um valor médio de partícula em um intervalo de 0 a 100 % da grandeza acumulada. Já a definição de diâmetro médio de partícula decorre do conhecimento da distribuição da frequência de tamanhos de uma determinada amostra.

Qualquer que seja a distribuição granulométrica, torna-se possível descrevê-la por modelos matemáticos na forma de $X = X(D)$. Existem vários modelos para descrever uma determinada distribuição granulométrica, destacando-se os modelos de Gates, Gaudin e Schumann (GGS) e o de Rosin, Rammler e Bennet (RRB) (Massarani, 1984).

O modelo GGS é representador por:

$$X_p = \left(\frac{D}{K}\right)^m \quad (4.1)$$

sendo: $D \leq K$; $m > 0$; $K = D_{100}$, em que D_{100} refere-se ao diâmetro D para $X_p = 1$; $m = 1$ (distribuição uniforme) e $m \neq 1$ (casos usuais). Nesse caso, tem-se uma reta ao se representar em forma gráfica ($\ln D$ vs $\ln X$).

O Modelo RRB, por sua vez, é representado segundo:

$$X_p = 1 - \exp\left[-\left(\frac{D}{D'}\right)^{m'}\right] \quad (4.2)$$

em que $m' > 0$; $D' = D_{63,2}$, sendo $D_{63,2}$ o diâmetro D para $X_p = 0,632$. Nesse modelo, tem-se uma reta ao se representar em forma gráfica $\ln D$ vs $\ln[\ln(1/(1 - X_p))]$.

Além da distribuição de tamanho, a forma das partículas desempenha um papel essencial em vários aspectos da tecnologia de partículas tendo como exemplo o efeito no valor da velocidade terminal, bem como na superfície de contato das partículas. A forma da partícula, do grão ou do aglomerado pode ser avaliada por análise de imagens (fotografias, microfotografias ou ainda visualmente, na dependência da dimensão da partícula) e comparada com uma figura contendo formas padrões de partículas, conforme ilustra a Figura 4.1.

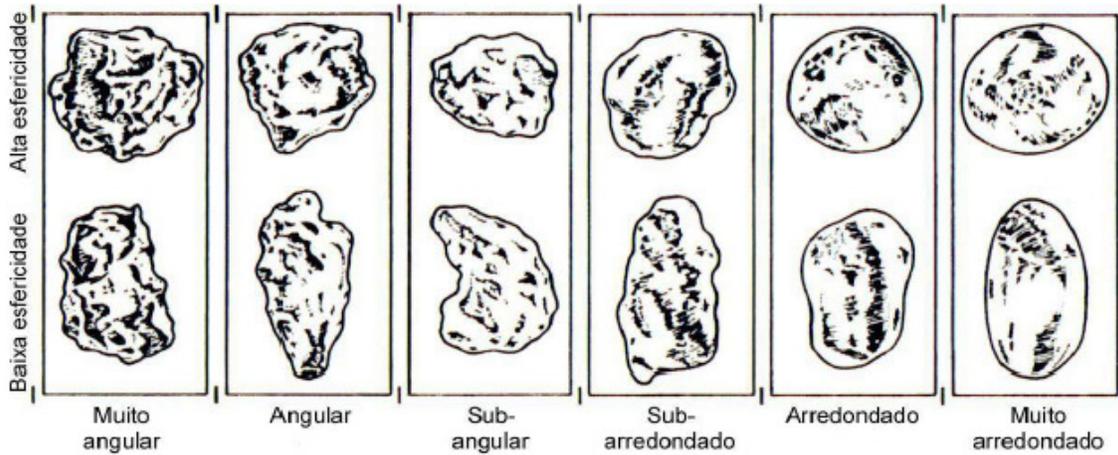


Figura 4.1: Padrão de imagens de arredondamento (McLane, 1995)

A utilização de ferramentas de análise de imagens possibilita uma caracterização da quantidade das partículas analisadas, por meio de fatores de forma. Dentre os diversos fatores de forma, destacam-se:

a) alongamento, Al . O alongamento mede a razão entre o maior e o menor eixo do objeto.

$$Al = \frac{c}{d} \quad (4.3)$$

em que c , é o raio da maior dimensão da partícula; d , raio da menor dimensão da partícula. Caso o alongamento seja igual a 1, o objeto é circular ou quadrático; para valores superiores a 1, o objeto será mais alongado. O alongamento também pode ser definido a partir da determinação dos diâmetros inscrito, d_{pi} , e circunscrito, d_{pc} , de uma partícula; obtidos por meio da projeção da sombra dessa partícula sobre um plano em repouso (Figura 4.2). (Dias, 2007). Desta forma, o alongamento é determinado pela equação 4.4:

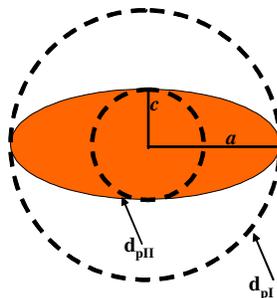


Figura 4.2.: Diâmetros circunscrito e inscrito da projeção da sombra de uma partícula.

$$A_\ell = \frac{d_{pI}}{d_{pII}} \quad (4.4)$$

b) esfericidade, ϕ . No estudo da forma das partículas, observa-se uma tendência em considerá-las esféricas na intenção de simplificar os cálculos. Dificilmente tais partículas apresentar-se-ão nesse formato, fazendo-se necessário, portanto, conceituar um índice que traduz o quanto o formato da partícula se aproxima ao de uma esfera. Este índice é o grau de esfericidade, ϕ . Na prática o intervalo para a esfericidade é de 0,45 (partícula alongada) a 0,97 (muito esférica).

Uma aproximação empregada para a obtenção do valor da esfericidade, principalmente quando se utiliza de análise de imagens bidimensionais, é o de relacionar o grau de alongamento, definido pela eq. (4.3), com o grau de esfericidade na forma (Dias, 2007):

$$\phi = \frac{I}{A_\ell} \quad (4.5)$$

Outra característica importante na análise das características de materiais particulados refere-se à porosidade da partícula e a sua massa específica. Segundo Souza (2001), os materiais porosos possuem massa específica efetiva maior do que a massa específica real da partícula, enquanto a massa específica *bulk* depende do volume de contorno total da partícula. As definições distintas para a massa específica decorrem de como o volume da partícula é considerado. O volume total de uma amostra é composto pelo volume da matriz sólida e pelo volume de vazios (poros). Os poros podem ser fechados, fechados em apenas uma extremidade (*dead end pore*) e abertos. Os poros fechados não contribuem para os fenômenos de transporte, como energia e matéria (Dullien, 1992). Caso os poros abertos e/ou *dead end pore* encontrem-se entre partículas, estes são denominados poros interpartículas (Krishna e Wesseningh, 1997).

Dependendo do tipo do material poroso, o valor da porosidade pode variar de próximo de zero até perto da unidade. Como exemplo, pode-se citar que alguns metais e

tipos de pedras vulcânicas possuem porosidades muito baixas. Já os filtros fibrosos e isolantes térmicos são materiais bastante porosos. Desse modo, os poros podem ser classificados por tamanho, conforme apresentado na Tabela 1. Já as técnicas de medidas estão associadas à obtenção da massa específica do material (material poroso e não-poroso), as quais serão discutidas no próximo item.

Tabela 4.1: Classificação de poros conforme o tamanho (Allen, 1997).

Tipos de poros	Tamanho de poros
Macroporos	Maior que 50 nm
Mesoporos	entre 2 e 50 nm
Microporos	entre 0,6 e 2 nm
Ultramicroporos	Menor que 0,6 nm

A massa específica de um material, por sua vez, é definida como a massa desse material dividida pelo volume ocupado pelo mesmo. O valor da massa específica real da partícula pode ser obtida tanto por picnometria a gás, bem como por intrusão de mercúrio. Este método, por sua vez, permite a determinação do valor da massa específica *bulk*. No caso de a partícula apresentar poros completamente fechados (poros sem acesso), o ensaio por picnometria a gás ou intrusão de mercúrio fornece o valor da massa específica efetiva da partícula. Caso a partícula não apresentar poros fechados, tanto o ensaio por picnometria a gás quanto por intrusão de mercúrio fornecem o valor da massa específica real.

A área específica ou superfície específica é definida como a área superficial da partícula por unidade de massa, a_M , ou por unidade de volume, a_V . O conhecimento da área específica superficial é fundamental nos estudos de fenômenos e operações de transferência de calor, de massa e combinados, pois está associada diretamente à área disponível à troca de energia e/ou matéria, como são os casos da adsorção e secagem bem como em situações em que ocorrem reações químicas, como na situação de catálise heterogênea e na combustão. Além disso, o conhecimento dessa propriedade é essencial na indústria farmacêutica, principalmente em operações de recobrimento de comprimidos ou revestimento de pellets. Existem diferentes métodos para a determinação do valor da área

específica superficial. A primeira delas é aquela que advém de cálculos dos valores do diâmetro da partícula ou da distribuição de diâmetros de partículas em um aglomerado, como aqueles valores obtidos em instrumentos que se utilizam do princípio da difração da luz. A segunda, por meio da adsorção gasosa ou líquida, a qual se baseia na quantidade em que um determinado soluto (espécie química) é adsorvido fisicamente sobre a superfície da amostra, de modo a formar uma monocamada, que é proporcional à sua área superficial. A quantidade de gás adsorvido (nitrogênio ou criptônio, por exemplo) pode ser determinada por gravimetria, volumetria ou por uma técnica de fluxo contínuo. A terceira técnica, permeabilidade gasosa ou líquida, baseia-se no princípio da capacidade do agente permear um leito fixo. A área superficial, portanto, é obtida a partir da resistência que o leito de partículas oferece ao fluxo do fluido.

Dado o exposto, no presente capítulo será avaliado como as condições operacionais de carga de biomassa úmida, temperatura da placa de aquecimento e rotação do impelidor afetam o produto seco no que diz respeito ao formato de partícula, por meio da esfericidade, diâmetro médio de partícula, massa específica, porosidade de partícula e área específica.

4.2. Materiais e Métodos

O material utilizado e o equipamento de secagem foram os mesmos detalhados no capítulo 3 desta Tese.

Para cada um dos experimentos de secagem foi realizada a caracterização física do aglomerado (pó) em duplicata obtido por meio das análises de: picnometria de gás hélio (massa real do sólido); fisissorção de N₂ (BET), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e distribuição de tamanho médio de partículas (Mastersizer S). O equipamento *LEO 440i* de alta resolução destinou-se à análise morfológica. Este possui imagem digital com aumento de 5x a 300.000x, com os detectores: SE (elétrons secundários); BSE (retro-espalhamento de elétrons); SCM (Specimen Current Measurements). Foram tiradas micrografias com aumento de 300X para cada amostra, pertencente ao LCPP/DTF/FEQ/UNICAMP.

Para avaliar a forma dos aglomerados, utilizou-se a técnica da análise de imagens, as quais foram obtidas por meio de um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) *LEO*

440i. Foi utilizado o software LEICA Qwin para processar as imagens, no sentido de estimar o valor da esfericidade de acordo com a Eq. (4.4) por meio da estimativa dos valores do maior e menor diâmetro do aglomerado, conforme apresentado na Figura 4.3.

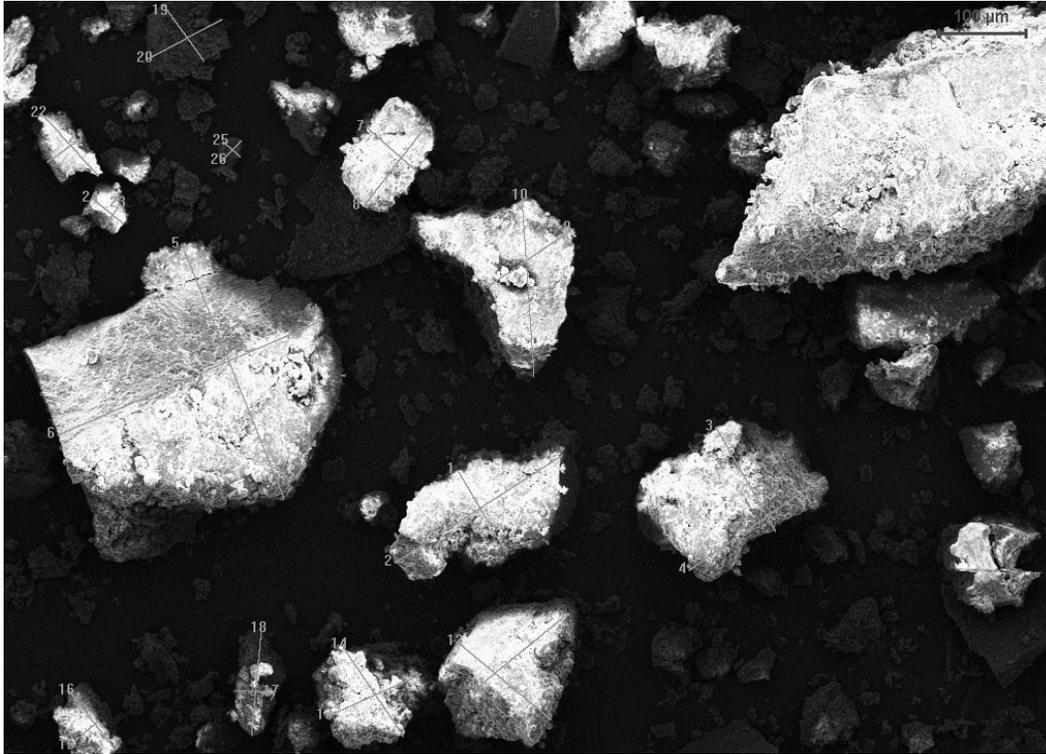


Figura 4.3: Medições dos diâmetros menor e maior das partículas ou aglomerados presentes nas microfotografias.

O equipamento Mastersizer S Long Bench-MAM 5005 da Malvern foi utilizado na análise da distribuição do tamanho dos aglomerados PLR. A técnica consiste no espalhamento da luz pelas partículas da amostra, sendo o tamanho inversamente proporcional ao desvio do ângulo da luz espalhada. Podem ser medidas partículas com tamanho entre 0,05 micra até 900 micra.

A massa específica foi determinada em um picnômetro a gás Hélio, modelo AccuPyc 1330 (Micrometrics), pertencente ao Laboratório de Calibração e Planta Piloto (LCPP)/DTF/FEQ/UNICAMP. A área superficial do pó proveniente da secagem foi obtida por fisissorção de N_2 (método BET). Esta análise foi realizada em um equipamento BET Gemini III 2375 Surface Area Analyser da Micromeritics.

4.3. Resultados e Discussões

O produto resultante de cada ensaio de secagem foi caracterizado com a finalidade de se verificar quais os efeitos das condições operacionais nas grandezas: esfericidade do aglomerado, diâmetro médio de aglomerados; porosidade, massa específica, área superficial.

4.3.1 Forma dos aglomerados (esfericidade)

Com o objetivo de avaliar o aspecto do produto oriundo de cada ensaio de secagem, foram obtidas imagens de partículas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), as quais estão apresentadas nas Figuras de 4.4 a 4.11, de modo a propiciar melhor avaliação da alteração nas formas das partículas. Observa-se que não há distribuição homogênea, de forma e de tamanho, das partículas secas.

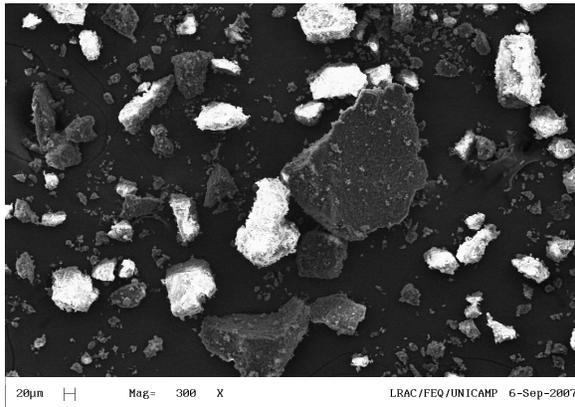


Figura 4.4: Micrografia do aglomerado de leveduras relativa ao ensaio 1: $W_0=150$ g ; $T_w= 60$ °C; $N=15$ rpm.

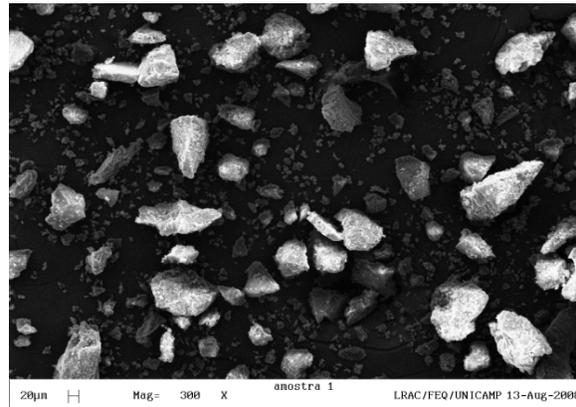


Figura 4.5: Micrografia do aglomerado de leveduras relativa ao ensaio 2: $W_0= 150$ g ; $T_w= 60$ °C; $N = 30$ rpm.

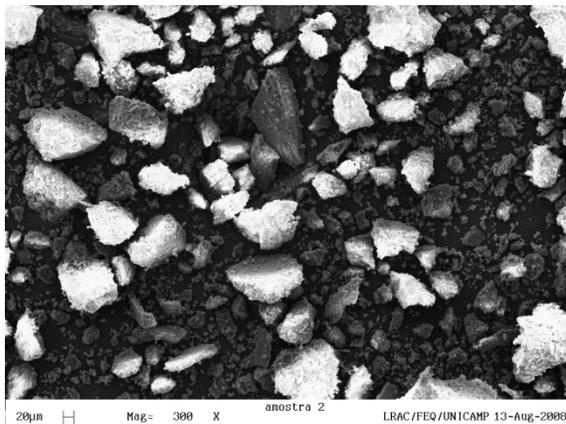


Figura 4.6: Micrografia do aglomerado de leveduras relativa ao ensaio 3: $W_0=150$ g ; $T_w= 90$ °C; $N =15$ rpm.

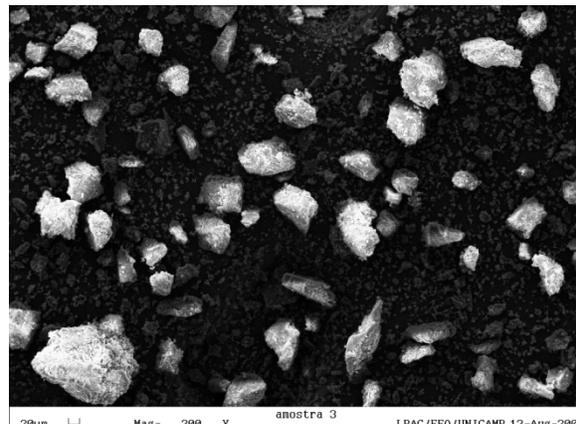


Figura 4.7: Micrografia do aglomerado de leveduras relativa ao ensaio 4: $W_0= 150$ g ; $T_w= 90$ °C; $N = 30$ rpm.

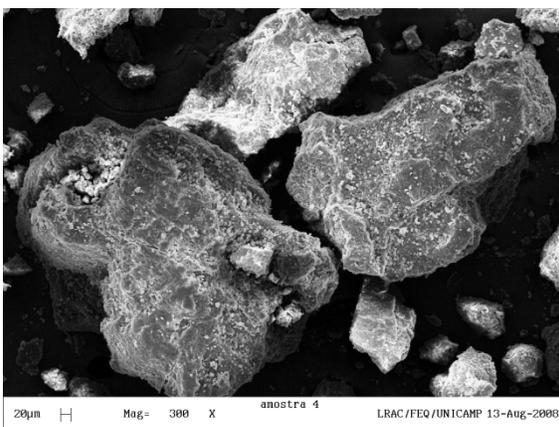


Figura 4.8: Micrografia do aglomerado de leveduras relativa ao ensaio 5: $W_0=300$ g ; $T_w= 60$ °C; $N =15$ rpm.

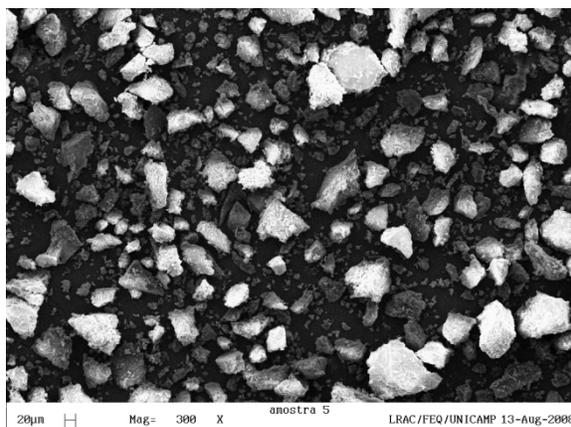


Figura 4.9: Micrografia do aglomerado de leveduras relativa ao ensaio 6: $W_0= 300$ g ; $T_w= 60$ °C; $N = 30$ rpm.

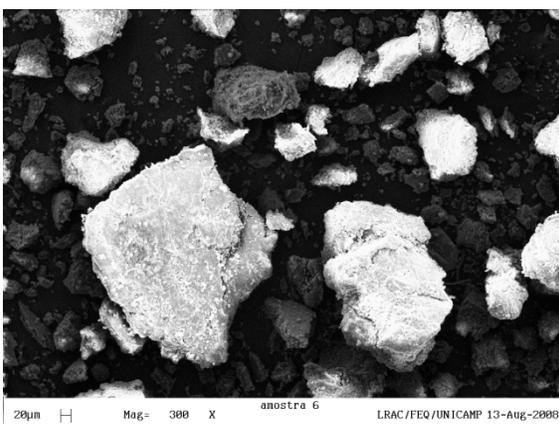


Figura 4.10: Micrografia do aglomerado de leveduras relativa ao ensaio 7: $W_0=300$ g ; $T_w= 90$ °C; $N =15$ rpm.

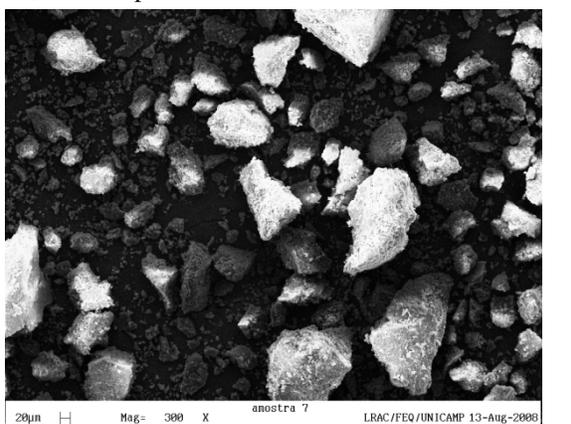


Figura 4.11: Micrografia do aglomerado de leveduras relativa ao ensaio 8: $W_0= 300$ g ; $T_w= 90$ °C; $N = 30$ rpm.

Verifica-se nas Figuras 4.4 a 4.11, situando-se, com base na Figura 4.1, principalmente nas categorias de anguloso e subanguloso no que se refere ao grau de arredondamento e com esfericidade intermediária entre alta e baixa, com tendência para a última. É importante mencionar que tal morfologia é totalmente diversa daquela encontrada no trabalho de Gimenes *et al.* (1996), onde se encontram partículas praticamente esféricas. É importante ressaltar que no trabalho desses autores, utilizou-se um secador spray *dryer* o qual favorece este formato de partícula. Na presente Tese, as formas decorrentes das partículas são fortemente influenciadas pelas condições experimentais já mencionadas no capítulo 3, assim como pela própria ação de atrição aglomerado/inerte, como aglomerado/impelidor, aglomerado/câmara de secagem e, já no final da secagem, aglomerado/aglomerado.

Considerando a possibilidade de se medir os diâmetros menor e maior de cada aglomerado, conforme já indicado na Figura 4.2, bem como havendo, em média, 1400 partículas em cada fotografia, avaliou-se uma amostra de 16% dessa população, acarretando em torno de 240 partículas, resultando em um número de partículas compatível com aqueles citados na literatura (Pons *et al.*, 1999; Faria *et al.*, 2003; Turchiuli *et al.*, 2005). Os valores médios para a esfericidade, utilizando-se a eq. (4.18), assim como os desvios relativos e padrão, são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Esfericidade dos aglomerados de leveduras.

W_0 (g)	T_w (°C)	N (rpm)	ϕ	Desvio relativo	Desvio padrão
150	60	15	0,64	0,16	0,19
150	60	30	0,63	0,10	0,13
150	90	15	0,63	0,12	0,15
150	90	30	0,65	0,16	0,20
300	60	15	0,65	0,10	0,14
300	60	30	0,62	0,08	0,10
300	90	15	0,68	0,16	0,19
300	90	30	0,65	0,16	0,19

Nota-se da Tabela 4.2 que o valor médio da esfericidade é 0,64, que se trata de um valor intermediário entre o alongado, $\phi = 0,45$, e o muito esférico, $\phi = 0,97$, de acordo com Ritenhouse apud Carr et al. (1990). Observa-se, desta tabela, por inspeção dos valores de desvio padrão, os quais refletem a dispersão dos valores obtidos, a tendência dos valores de esfericidade serem maiores para operações mais drásticas de secagem (150 g/ 90°C/ 30 rpm), em especial quanto à influência da temperatura. Em tais situações, como observado na Figura 3.8, o tempo de remoção de umidade é baixo, o que expõe os aglomerados, já secos, a um tempo maior de atrição entre eles e entre eles e a câmara de secagem e impelidor, levando, inclusive, a um processo de redução de tamanho de partículas, alterando, com isso, a forma das mesmas.

4.3.2. Diâmetro médio dos aglomerados

Para a determinação do diâmetro médio dos aglomerados, foi utilizado o diâmetro de Sauter, oriundo do Mastersizer S. Para cada amostra de material foram realizadas 10 medições, sendo selecionadas duas de cada ensaio. As medidas escolhidas para representar os valores apresentados na Tabela 4.3 referem-se àquelas que tiveram menor valor residual. As Figuras de 4.12 a 4.19 apresentam a distribuição granulométrica para cada condição operacional ($W_0/T_w/N$). É importante ressaltar que, qualitativamente, antes mesmo da utilização do Mastersizer S, é possível observar a distribuição bastante heterogênea relativa ao tamanho de partículas por meio da inspeção das Figuras 4.4 a 4.11, indicando claramente uma distribuição polidispersa. Isto é visível, também, por meio da análise da figura, por exemplo, Figura 4.17, em que se divisam notadamente duas curvas de distribuição, principalmente a partir de uma fração acumulada da ordem de 10%. Dessa maneira, com o objetivo de avaliar também o efeito das condições operacionais do secador na distribuição granulométrica, esta foi analisada dentro de uma fração total acumulada de 90 %, verificando-se a aplicabilidade do modelo de distribuição de Rosin, Rammler e Bennet (Massarani, 1984), eq. (4.5). Os resultados para os coeficientes do modelo, assim como o coeficiente de correlação para o ajuste de reta estão apresentados também na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Diâmetro médio dos aglomerados de levedura.

W_0 (g)	T_w (°C)	N (rpm)	d_{ps} (µm)	m'	D' (µm)	r^2
150	60	15	11,38 ^b	1,04	132,80	0,999
150	60	30	9,54 ^c	1,04	120,10	0,998
150	90	15	10,25 ^c	0,98	136,30	0,998
150	90	30	5,49 ^d	1,07	77,60	0,992
300	60	15	22,47 ^a	1,20	281,10	0,997
300	60	30	11,47 ^b	1,08	161,30	0,998
300	90	15	10,20 ^c	1,08	251,70	0,997
300	90	30	9,61 ^c	1,27	118,40	0,990

Verifica-se, por inspeção da Tabela 4.3, que os maiores valores para os diâmetros dos aglomerados estão relacionados com a utilização da maior carga de SL. Existe nesta situação o predomínio das etapas capilar e funicular, as quais estão representadas na Figura

3.15, notadamente para os menores valores de temperatura da placa de aquecimento e de rotação, acarretando maiores valores (Figura 3.9), para d_{ps} e D' . As condições mais drásticas de operação do secador, as quais ocorrem na menor carga de SL, maior temperatura da placa de aquecimento e rotação do impelidor, ocasionam a passagem mais rápida do estágio encapsulado ao pendular, o qual foi apresentado na Figura 3.15, de modo a ser a remoção de umidade mais rápida e favorecendo a atrição dos aglomerados formados, entre si, bem como a placa de aquecimento e com as paredes do impelidor. Os valores apresentados na Tabela 4.3 apresentam diferença estatística a 5% de significância segundo o teste de Tukey (anexo A) nos valores dos diâmetros, quando as condições operacionais passam da situação menos drástica para as mais drásticas.

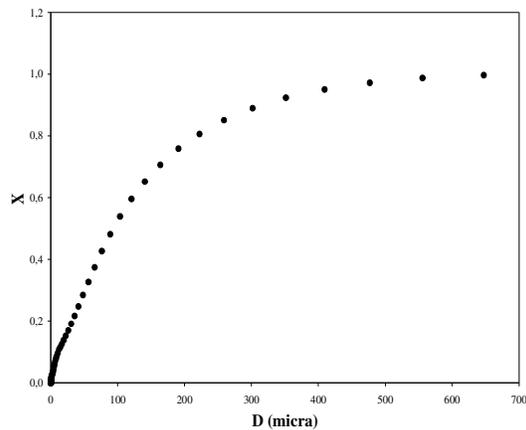


Figura 4.12: Distribuição granulométrica do ensaio 1: $W_0=150$ g ; $T_w= 60$ °C; $N=15$ rpm.

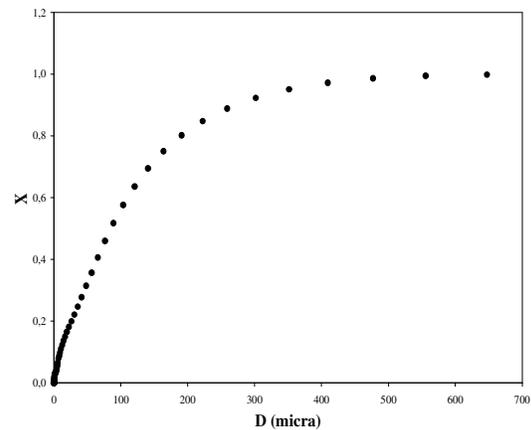


Figura 4.13: Distribuição granulométrica do ensaio 2: $W_0= 150$ g ; $T_w= 60$ °C; $N= 30$ rpm.

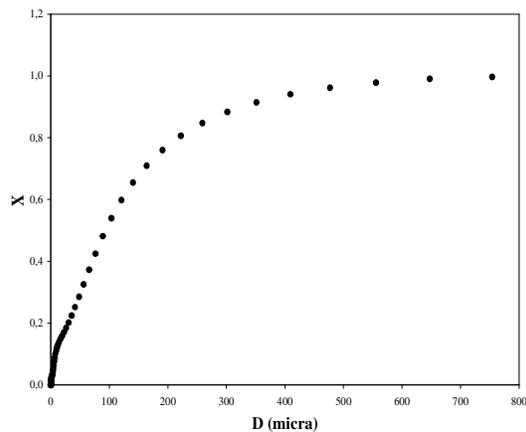


Figura 4.14: Distribuição granulométrica do ensaio 3: $W_0=150$ g ; $T_w= 90$ °C; $N=15$ rpm.

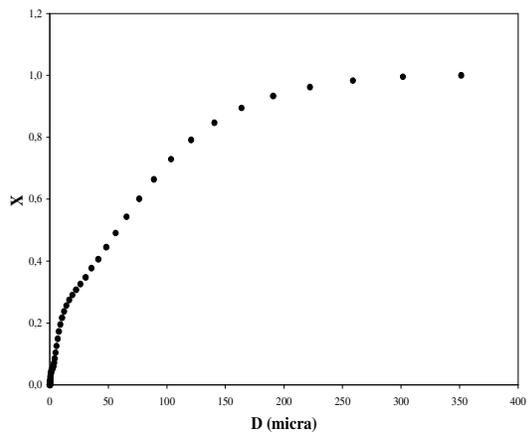


Figura 4.15: Distribuição granulométrica do ensaio 4: $W_0= 150$ g ; $T_w= 90$ °C; $N= 30$ rpm.

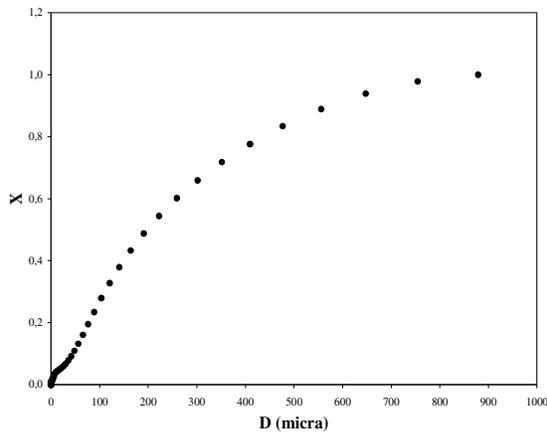


Figura 4.16: Distribuição granulométrica do ensaio 5: $W_0=300$ g ; $T_w= 60$ °C; $N=15$ rpm.

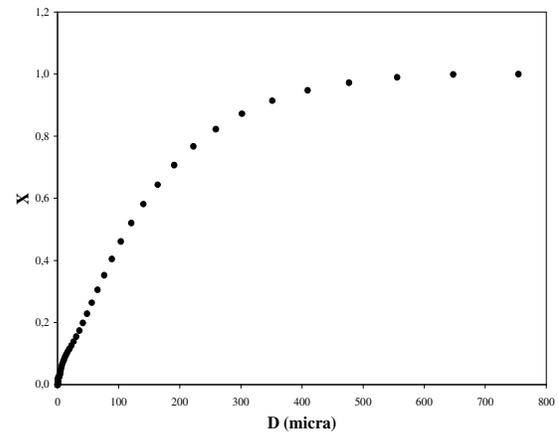


Figura 4.17: Distribuição granulométrica do ensaio 6: $W_0= 300$ g ; $T_w= 60$ °C; $N = 30$ rpm.

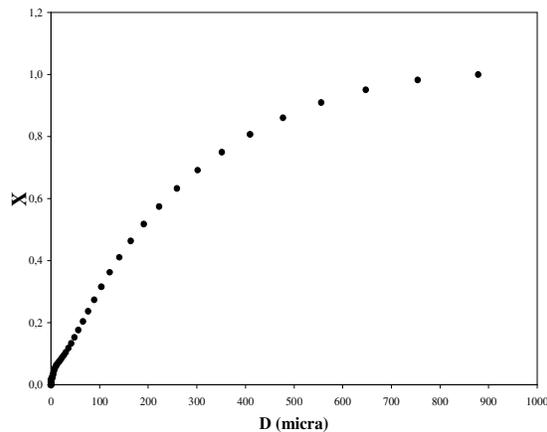


Figura 4.18: Distribuição granulométrica do ensaio 7: $W_0=300$ g ; $T_w= 90$ °C; $N =15$ rpm.

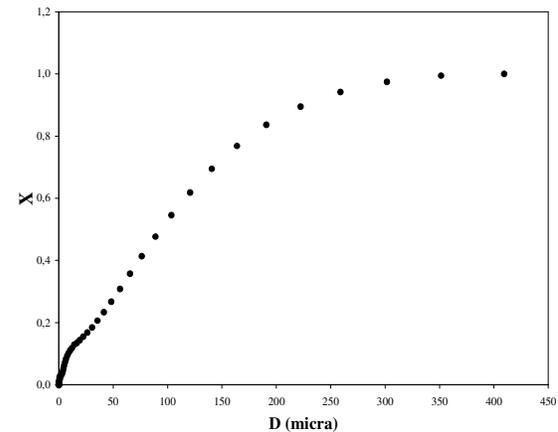


Figura 4.19: Distribuição granulométrica do ensaio 8: $W_0= 300$ g ; $T_w= 90$ °C; $N = 30$ rpm.

É importante ressaltar que as diferentes condições operacionais do secador conduzem a diferentes valores para o diâmetro médio de aglomerado. Além disso, os diâmetros médios encontrados neste trabalho apresentam valores menores do que aqueles reportados por Gimenes *et al.* (1996), os quais encontraram valores entre 20,04 a 30,33 μm . Estas diferenças podem ser creditadas, sobretudo, ao tipo de secador utilizado; no trabalho desses autores, utilizou um secador *spray dryer* com atomizador de disco.

4.3.3. Massa específica real

Para a obtenção da massa específica do material, os ensaios foram conduzidos em duplicata, acarretando em dezesseis experimentos, cujos valores médios obtidos encontram-se apresentados na Tabela 4.4. Verifica-se, por inspeção dessa tabela, que não houve diferença a 5% significância de acordo com o teste de Tukey, apresentado no Anexo A desta tese, para todas as condições operacionais de secagem. Ressalta-se, portanto que nestas condições obteve-se um valor médio para a massa específica de $1,39 \text{ g/cm}^3$ com valor igual ao reportado por Gimenes *et al.* (1996).

Tabela 4.4: Massa específica dos aglomerados de leveduras.

W_0 (g)	T_w (°C)	N (rpm)	ρ_p (g/cm ³)
150	60	15	1,38
150	60	30	1,38
150	90	15	1,39
150	90	30	1,39
300	60	15	1,41
300	60	30	1,41
300	90	15	1,39
300	90	30	1,39

4.3.4. Porosidade e área específica do aglomerado

As Figuras de 4.20 a 4.27 apresentam micrografia dos aglomerados do sedimento de levedura com magnitude 3KX e na Tabela 4.5 são apresentados os valores do diâmetro médio de poro e porosidade determinados no porosímetro de mercúrio para cada ensaio experimental.

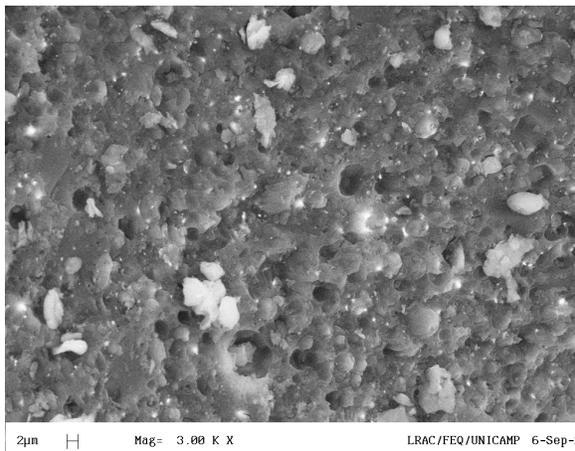


Figura 4.20: Micrografia do aglomerado de leveduras relativa ao ensaio 1: $W_0=150$ g ; $T_w= 60$ °C; $N=15$ rpm.

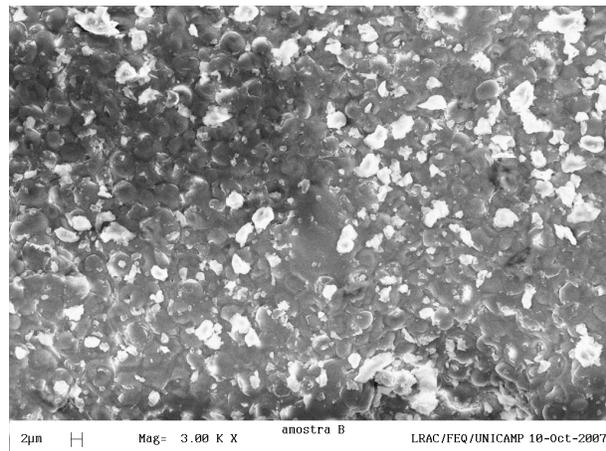


Figura 4.21: Micrografia do aglomerado de leveduras relativa ao ensaio 2: $W_0= 150$ g ; $T_w= 60$ °C; $N = 30$ rpm.

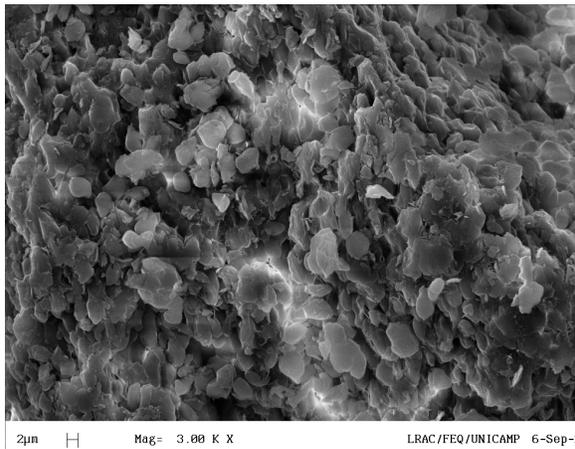


Figura 4.22: Micrografia do aglomerado de leveduras relativa ao ensaio 3: $W_0=150$ g ; $T_w= 90$ °C; $N=15$ rpm.

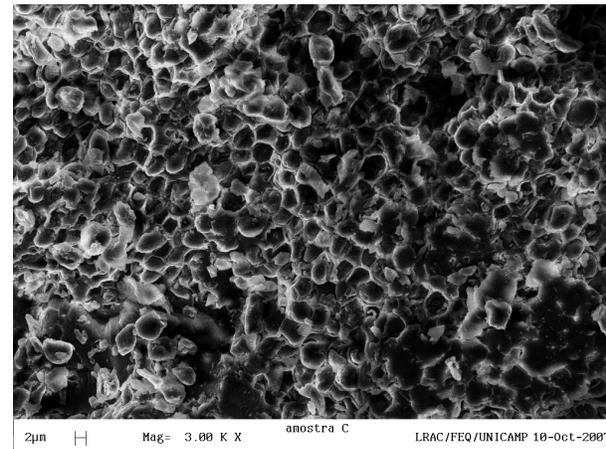


Figura 4.23: Micrografia do aglomerado de leveduras relativa ao ensaio 4: $W_0= 150$ g ; $T_w= 90$ °C; $N = 30$ rpm.

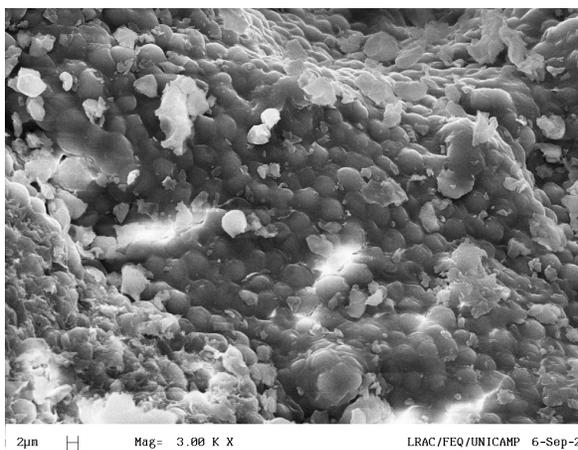


Figura 4.24: Micrografia do aglomerado de leveduras relativa ao ensaio 5: $W_0=300$ g ; $T_w= 60$ °C; $N=15$ rpm.

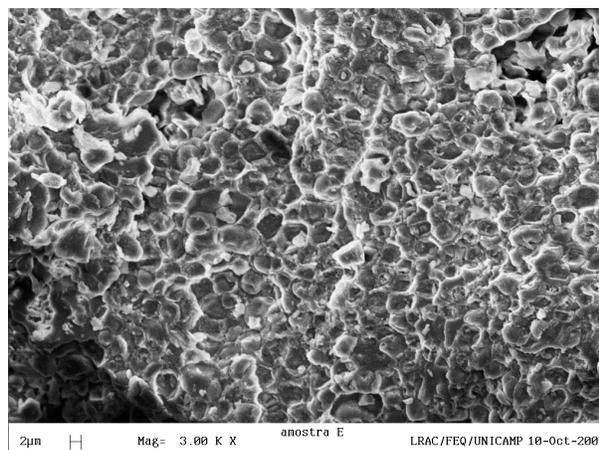


Figura 4.25: Micrografia do aglomerado de leveduras relativa ao ensaio 6: $W_0= 300$ g ; $T_w= 60$ °C; $N= 30$ rpm

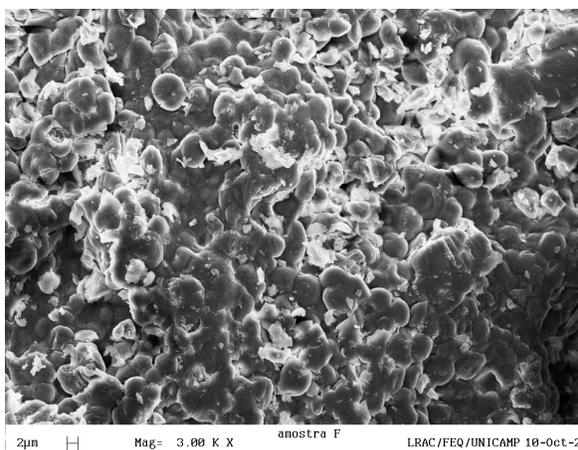


Figura 4.26: Micrografia do aglomerado de leveduras relativa ao ensaio 7: $W_0=300$ g ; $T_w= 90$ °C; $N=15$ rpm.

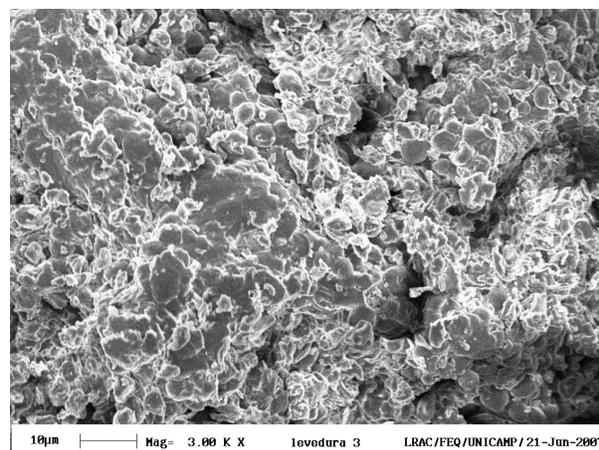


Figura 4.27: Micrografia do aglomerado de leveduras relativa ao ensaio 8: $W_0= 300$ g ; $T_w= 90$ °C; $N= 30$ rpm.

Tabela 4.5: Porosidade dos aglomerados de leveduras.

W_0 (g)	T_w (°C)	N (rpm)	Diâmetro médio de poro (°A)	Porosidade ϵ_p (%)
300	60	15	1055,00 ^a	42,70 ^a
300	90	15	990,00 ^a	42,28 ^a
300	90	30	762,00 ^{a,b}	40,93 ^{a,b}
150	60	15	1081,50 ^a	40,72 ^{a,b}
300	60	30	931,50 ^{a,b}	39,75 ^{a,b}
150	90	15	849,00 ^{a,b}	39,33 ^{a,b}
150	60	30	667,00 ^{a,b}	37,20 ^b
150	90	30	537,00 ^b	30,53 ^c

Ao se comparar os valores dos diâmetros médios de poros apresentados na Tabela 4.5 com aqueles apresentados na Tabela 4.2, verifica-se, claramente, que o produto resultante da secagem é de natureza macroporosa em qualquer situação operacional utilizada na presente Tese. Observa-se também, por inspeção da Tabela 4.5, que as condições mais drásticas de remoção de umidade acarretam em menor valor para o diâmetro médio de poro, ou seja, o tempo de remoção da umidade baixo, expõe os aglomerados, já secos, a um tempo maior de atrição entre eles e entre eles e a câmara de secagem e impelidor. Este resultado é comprovado por meio do teste de Tukey a 5% de significância (Anexo A), representado na Tabela 4.5 por meio de letras, isto é, os diâmetros sofrem alteração significativa de uma condição menos drástica para mais drástica de secagem. Da mesma forma, verifica-se a variação estatisticamente significativa (5%) também conforme o teste de Tukey nos valores de porosidade, com maiores valores principalmente na situação menos drástica ($W_0 = 300$ g; $T_w = 60^\circ$ C; $N = 15$ rpm). Em tal situação a biomassa de SL comporta-se como um corpo coloidal poroso-capilar, com natureza amorfa de modo a acentuar o fenômeno de *stickiness*, principalmente quanto à coesão dos aglomerados, acentuando a coalescência, bem como o superaquecimento interno dos aglomerados e favorecendo a gelatinização do ligante (líquido residual) no interior do aglomerado. Este fenômeno também influencia os resultados de área específica, conforme pode ser constatado por inspeção da Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Área específica dos aglomerados de levedura.

W_0 (g)	T_w ($^\circ$ C)	N (rpm)	a_s (m^2/g)
150	90	30	0,40 ^a
150	60	15	0,39 ^{a,b}
150	60	30	0,36 ^b
150	90	15	0,31 ^c
300	60	30	0,24 ^d
300	90	30	0,22 ^d
300	90	15	0,22 ^d
300	60	15	0,19 ^e

Observa-se, por inspeção da Tabela 4.6 que o maior valor de área superficial ocorre na menor carga (W_0), maior temperatura da placa de aquecimento (T_w) e maior rotação do impelidor (N), pois, neste caso específico predomina o estágio 3 de secagem, (descrito e discutido no item 3.3) por mais tempo que as demais condições operacionais e com o predomínio da etapa pendular. Nesta situação, a remoção de umidade é favorecida pela proporção da carga de esfera/carga de SL (as esferas estão aquecidas dentro do secador) que permitem melhor distribuição do material na placa aquecedora, a qual estando mais aquecida e sujeita a maior rotação propicia maior tempo de contato do material com a placa aquecedora. Assim, obtém-se um material mais seco, com menor propensão para a formação de aglomerados regidos pelas etapas capilar e funicular. De acordo com a Tabela 4.6, constata-se que as condições operacionais que utilizam menor carga de material são estatisticamente significativo (5%), de acordo com o teste de Tukey (Anexo A) aplicado, comparadas àquelas que possuem maior carga.

4.4 Conclusões

Observou-se que as distintas condições operacionais do secador, em termos de W_0 (carga de SL), T_w (temperatura da placa de aquecimento) e N (rotação do impelidor) influenciaram no diâmetro médio de partícula, porosidade, diâmetro de poro e área específica das mesmas, com menor intensidade à massa específica dos aglomerados. A Tabela 4.7 apresenta o resumo dos resultados obtidos no presente trabalho.

Tabela 4.7: Resumo das propriedades morfológica e física dos aglomerados de levedura.

W_0 (g)	T_w (°C)	N (rpm)	ϕ	m'	D' (μm)	d_{pS} (μm)	ρ_p (g/cm^3)	ε_p (%)	d_{poro} (°Å)	a_s (m^2/g)
150	60	15	0,64	1,04	132,8	11,38	1,38	40,72	1081,50	0,39
150	60	30	0,63	1,04	120,1	9,54	1,38	37,20	667,00	0,37
150	90	15	0,63	0,98	136,3	10,25	1,39	39,33	849,00	0,31
150	90	30	0,65	1,07	77,6	5,49	1,39	30,53	537,00	0,40
300	60	15	0,65	1,20	281,1	22,47	1,41	42,70	1055,00	0,19
300	60	30	0,62	1,08	161,3	11,47	1,41	39,75	931,50	0,24
300	90	15	0,68	1,08	251,7	10,20	1,39	42,28	990,00	0,22
300	90	30	0,65	1,27	118,4	9,61	1,39	40,93	762,00	0,22

Por meio da inspeção da Tabela 4.7 é possível contextualizar os efeitos dos parâmetros operacionais ($W_0/T_w/N$) nas propriedades dos aglomerados secos de levedura. Percebe-se que a maior rotação do impelidor conduz a menores valores para os diâmetros médios de aglomerados. Isto pode ser explicado devido ao aumento da atrição entre as esferas de vidros e conseqüente redução dos *clusters*, principalmente na etapa final da secagem. Efeito contrário é observado com o aumento da carga de SL, pois apresenta maior volume de material (SL), o que leva a um processo de secagem mais lento acarretando, por via de conseqüência, *clusters* maiores, com elevado valores de diâmetro médio de poros e com menores valores para a área superficial específica. No caso, com a influência da temperatura da placa de aquecimento, verifica-se que o seu efeito é afetado pela influência dos outros parâmetros operacionais (W_0 e N).

CAPÍTULO 5

AFINIDADE DE COBRE, CÁDMIO, CHUMBO, NÍQUEL E ZINCO AO PÓ SECO DO SEDIMENTO DE LEVEDURA RESIDUÁRIA DE CERVEJARIA (*Saccharomyces cerevisiae*)

5.1. Introdução

As atividades industriais, agrícolas e o descarte de resíduos contribuem de forma significativa para o aumento da concentração de íons metálicos em águas, causando problemas de contaminação de ecossistemas aquáticos. Estes poluentes (não biodegradáveis) em excesso podem causar muitas doenças e sérios problemas fisiológicos, já que tendem a se acumular no organismo. O contato com a pele pode causar dermatite alérgica e, mais raramente, provocar ulcerações na pele formando cicatrizes, perfurações do septo nasal, câncer, alteração comportamental, irritação neuromuscular, cefaléia, náuseas e desmaios. Há também suspeitas de que possam afetar o sistema imunológico de seres humanos. De acordo com a Organização Mundial de Saúde (1984) os metais que mais preocupam são alumínio, cromo, manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco, cádmio, mercúrio e o chumbo (Costa, 1998).

Em geral, a remoção de metais pesados de efluentes líquidos vem sendo realizada por métodos convencionais como: precipitação, troca iônica, redução química, ultrafiltração e osmose inversa. No entanto, esses métodos de sorção apresentam como desvantagens o alto custo de seus adsorventes e produção de resíduos (lodos químicos tóxicos) difíceis de ser tratar que podem se apresentar muito onerosos, especialmente em soluções diluídas com concentração de 1- 100 mg/L. (Volesky, 1990; Wang e Chen, 2006; Ahluwalia e Goyal, 2007, Han *et al.*, 2006).

Sendo assim, buscando alcançar as concentrações de metais exigidas pela legislação para descarte do efluente líquido industrial, o processo da bioadsorção surge como alternativa aos métodos convencionais.

Várias são as fontes de materiais bioadsorventes disponíveis para o emprego em processo de bioadsorção. Entre elas, pode-se citar aquelas naturalmente abundantes (por exemplo, algas marinhas) e aquelas provenientes de resíduos de operações industriais.

Segundo Volesky (2001), os resíduos de fermentação são considerados a fonte mais barata de biomassa, pois apresentam um crescimento extremamente rápido e, em decorrência, causam sérios problemas de disposição à empresa. Normalmente, esse tipo de biomassa residual industrial apresenta-se como um lodo molhado ou bolo seco ou pó que necessita ser processado em pequenos grânulos (alteração da consistência) para suportar as condições do processo de sorção em grande escala.

De acordo com Volesky (1990), a biomassa fúngica proveniente de fontes industriais pode eventualmente suportar condições drásticas de processamento, as quais podem afetar a eficiência da biomassa como bioadsorvente.

Uma das alternativas tecnológicas para a remoção de metais pesados é a adsorção, que se refere ao fenômeno no qual o sorbato (metais, no caso), presente em fase fluida, transfere-se para sítios ativos de uma partícula sólida adsorvente. Vários estudos apontam à viabilidade técnica e econômica da utilização de biomassa como adsorventes ou bioadsorventes, os quais fornecem um novo e atraente substrato para a tecnologia de remoção de metais. Entende-se como biomassa toda matéria orgânica de origem vegetal, animal ou microbiana, incluindo materiais procedentes de suas transformações naturais ou artificiais, podendo ser classificada como: (a) biomassa natural, a qual é produzida na natureza sem intervenção humana; (b) biomassa produzida, referente àquela cultivada com intuito de obter matéria-prima sujeita a processamento para viabilizá-la como produto comercializável; (c) biomassa residual, a qual é gerada como subproduto de atividades antropogênicas, tais como processos agropecuários e processos fermentativos (Ahluwalia e Goyal., 2007). É nesta última categoria (c) que se enquadra da biomassa de levedura (*Saccharomyces cerevisiae*) de recuperação, produzida, entre outras, na indústria cervejeira.

A levedura (*Saccharomyces cerevisiae*) é um dos biomateriais que pode ser utilizado no processo de bioadsorção, por ser tratar de um resíduo (levedura excedente do processo de fermentação) obtido em grandes quantidades como subproduto dos processos industriais (de panificação, cervejarias e destilarias) e a um baixo custo. Além disso, a levedura pode crescer facilmente usando técnicas de fermentações baratas e também ser

manipulada geneticamente e morfológicamente, possibilitando a produção de um bioadsorvente com propriedades adsorptivas específicas.

As leveduras podem ser usadas em suas diferentes formas: célula ativa, inativa, íntegra, diativada, imobilizada, como material “*in natura*”, pré-tratada por processos físico-químicos, floculadas, de resíduos industriais ou culturas de células cultivadas em laboratório (Wang e Chen, 2006). Vários trabalhos mencionam o emprego da biomassa de levedura (*Saccharomyces cerevisiae*) como bioadsorvente de metais, conforme apresentado na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Resumo dos pesquisadores que utilizaram biomassa de *Saccharomyces cerevisiae* como bioadsorvente de íons metálicos.

Autores	Íons metálicos
Chen <i>et al.</i> , 2007	Ag ⁺ , Cs ⁺ , Co ⁺² , Sr ⁺² , Cr ⁺³
Ozer e Ozer (2003); Padmavathy <i>et al.</i> (2003); Chen <i>et al.</i> , 2007; Bakkaloglu <i>et al.</i> (1998)	Ni ⁺²
Ozer e Ozer (2003); Goksungur <i>et al.</i> (2005); Han <i>et al.</i> (2006), Suh <i>et al.</i> (1999); Chen <i>et al.</i> , 2007	Pb ⁺²
Goksungur <i>et al.</i> (2005); Ferreira <i>et al.</i> (2005); Canuto <i>et al.</i> (2007) ; Park <i>et al.</i> (2003) ; Chen <i>et al.</i> , 2007	Cd ⁺²
Han <i>et al.</i> (2006); Chen <i>et al.</i> , 2007; Bakkaloglu <i>et al.</i> (1998)	Cu ⁺²
Ozer e Ozer (2003)	Cr ⁺⁴
Chen <i>et al.</i> , 2007, Bakkaloglu <i>et al.</i> (1998)	Zn ⁺²

A eficiência da célula microbial como adsorvente depende do estado fisiológico e das propriedades específicas da superfície da célula, bem como do pH e outros parâmetros da solução contendo o metal.

As diferentes propriedades da célula influenciam na interação entre a levedura e o metal. Nas leveduras, a parede celular (por ser uma estrutura complexa) é formada de

diferentes polímeros, onde se incluem: proteínas, glicanas, mananas e uma pequena quantidade de quitina.

Um estudo relativo à arquitetura da parede da célula da *Saccharomyces cerevisiae* conclui que possui uma estrutura microfibrilar, multiamina consistindo de 90% de polissacarídeos, com β -glucanas e mananas sendo a principal estrutura das leveduras (Muter *et al.*, 2002).

Sobre a superfície da biomassa, diversos grupos presentes podem atrair e, subsequentemente, sequestrar os metais das soluções aquosas, como os grupos acetamidos de quitina, grupos aminos e fosfatos de ácidos nucleicos, aminos, amidos, iminos, sulfidril e grupos carboxílicos de proteínas. Mesmo assim, a presença desses grupos funcionais não necessariamente garante sua acessibilidade como sítios de sorção, devido a possível coexistência de barreiras estéreas, conformacionais ou outros tipos de barreira (Zouboulis *et al.*, 1999).

A capacidade da taxa de adsorção do metal pelo bioadsorvente é baseada no estado de equilíbrio do sistema de sorção. A taxa de capacidade de sorção, q_{ads} , é usualmente expressa em miligramas de metal sorvido por gramas do sorvente (seco), ou mmol g⁻¹ ou meq g⁻¹ (Kratochvil and Volesky, 1998).

Utilizando a configuração de banho finito, a quantidade adsorvida de metal pesado é obtida pela equação 5.1:

$$q_{ads} = \frac{V}{m_{ads}}(C_o - C_e) \quad (5.1)$$

sendo q_{ads} a quantidade adsorvida de metal; V o volume de solução de metal utilizada; C_o e C_e a concentração inicial e no equilíbrio da solução de metal, respectivamente e m_{ads} a massa de adsorvente utilizada.

Para determinar qual íon metálico tem afinidade com a levedura, é necessário comparar a capacidade adsortiva de diferentes metais nas mesmas condições experimentais. Em alguns casos a bioadsorção é seletiva e, em outros casos, competitiva. Entretanto, são poucas as informações sobre a sorção competitiva da sorção dos íons de metal com

biomassa fúngica, principalmente com relação à levedura *S. cerevisiae* (Kapoor e Viraraghavan, 1997). Em princípio, a *S. cerevisiae*, tem maior afinidade por urânio, chumbo, e mercúrio do que por cobre, níquel ou outros.

A capacidade de bioadsorção é influenciada por fatores como: estado da célula (idade da célula), propriedades dos íons metálicos (raio iônico, valência), condições dos meios de cultura (fonte de carbono, fonte de nutrição, composição o crescimento do meio, etc), condições de bioadsorção (pH, temperatura, tempo de contato, co-íons na solução, concentração inicial do metal e da biomassa, disponibilidade dos íons metálicos e micronutrição, etc).

Segundo Kapoor e Viraraghavan (1997), a bioadsorção é influenciada linearmente pelo raio iônico, mas independe da carga iônica ou da força eletrostática. Segundo Muter *et al.* (2002), as diferenças nos mecanismos de adsorção podem ser explicadas pelo estado iônico dos metais na solução. O zinco, o cádmio e o cobre são metais móveis de cátions. De acordo com os estudos de metais pesados e leves, os metais pesados ou da classe A (Ca, K, Mg, Na) ligam-se preferencialmente aos ligantes (fortes) contendo oxigênio enquanto os metais leves ou da classe B (chumbo, cádmio) formam ligações mais estáveis com ligantes leves contendo nitrogênio e enxofre como CN^- , RS^- , SH^- , NH_2^- e imidazol. Há os íons intermediários (cobre ferro, manganês, cromo), que tem propriedades das classes A e B de metais e são menos tóxicos. A aplicabilidade deste princípio para a capacidade de adsorção de diversos metais pela *S. cerevisiae*, independem do metabolismo.

O pH influencia fortemente não somente a dissociação dos sítios da superfície da biomassa, mas também a solução química do metal: hidrólise, complexação por ligantes orgânicos ou inorgânicos, reações de redox, precipitação, especiação e a disponibilidade dos metais (Wang, 2002). A capacidade adsorptiva aumenta com o aumento do pH, mas não varia linearmente. Por outro lado, se o pH for muito alto pode ocasionar a precipitação dos complexos metálicos. Quando os valores estão acima dos valores favoráveis da adsorção dos metais ocorre uma diminuição do poder adsorptivo do bioadsorvente. Ozer e Ozer (2003) verificaram que em pH menores, os ligantes da parede da célula se associaram com os hidrônios H_3O^+ e limitaram a aproximação dos cátion dos metais devido as forças repulsivas. No pH 5.0, tanto o íon metálico chumbo quanto o níquel ficaram disponíveis para interagir com os grupos carregados negativamente da biomassa. Por outro lado, a camada externa da parede da célula da *S. cerevisiae* (que consiste de uma camada proteica)

pode ficar carregada por meio da dissociação dos grupos dos lados ionizáveis dos aminoácidos. O estado iônico dos ligantes, como os grupos carboxílicos, fosfatos, aminos, imidazol dos aminoácidos, promoverão as reações dos íons metálicos carregados positivamente.

Vianna *et al.* (2000) estudaram a capacidade de bioadsorção dos cátions do cobre, zinco, cádmio, que dependem fortemente do pH, em que a capacidade no pH 4.5 é muito maior do que no pH 2.5 e 3.5. Para este caso, a atração eletrostática para os grupos funcionais carregados negativamente pode ser um dos mecanismos de bioadsorção específicos. No pH 4.5, os grupos mais importantes são os fosfatos e os outros grupos moleculares ativos são os sulfatos e os grupos carboxílicos.

As reações de adsorção normalmente são exotérmicas, por isso a capacidade de bioadsorção aumenta com o aumento da temperatura. Entre 15 e 40°C, a capacidade máxima pela *S. cerevisiae* é alcançada na temperatura de 25°C. Nas temperaturas entre 25°C e 40°C, ocorre uma diminuição na capacidade em temperaturas maiores, devido aos prejuízos nos sítios ativos da biomassa.

O processo de bioadsorção pela *S. cerevisiae* é rápido (Kapoor e Viraraghavan, 1997). Geralmente diz-se que quanto maior for o tempo de contato, maior é a capacidade e a eficiência de remoção do íon metálico. Entretanto, Malik (2004) destaca que nos estudos de bioadsorção curta, é difícil observar e avaliar a retenção da acumulação intracelular e, portanto, muitos estudos concluem apenas a existência da adsorção física do metal. Por isso, na prática, é preciso otimizar esse tempo, considerando a eficiência da remoção da dessorção e regeneração da biomassa.

O aumento da taxa de adsorção do metal ocorre juntamente com o aumento da concentração inicial da biomassa. Caso contrário, a capacidade passa a ser inversamente proporcional a concentração inicial da biomassa quando a concentração inicial do íon metálico não é mudada. O aumento da concentração da biomassa do sistema de bioadsorção poderá resultar no aumento das interações dos sítios de sorção. Quando a concentração da biomassa é baixa, os íons metálicos na solução não somente serão adsorvidos pela superfície da biomassa, como também pela parte intracelular através do gradiente de concentração do metal (Wang e Chen, 2006). No entanto, é necessário levar em

consideração a influência de outras variáveis do processo de adsorção para considerar tal afirmação.

A composição do meio de cultura da levedura influencia a capacidade de adsorção dos íons metálicos, dependendo se a adição de fontes de nutrientes e de outros elementos ao meio é feita diretamente no sistema de adsorção ou pré-tratada antes do contato com a solução de metal e está relacionada ao tipo de linhagem da célula de levedura e dos estados dos metais (livres ou complexos), até mesmo para a mesma biomassa e íon metálico. Diferentes nutrientes levam à formação de diferentes grupos funcionais na superfície da célula (Goyal *et al.*, 2003). O suplemento de alguns nutrientes como: cisteína, glucose, sulfato de amônio, fosfato e cloreto de amônio no meio de fermentação para o crescimento da *S.cerevisiae* aumenta a capacidade de adsorção dos íons metálicos.

As células usadas na fase inicial de crescimento possuem maior capacidade de adsorver os íons do que a fase estacionária. As células mais novas (cultivadas em laboratório por 24h) chegam a ter duas vezes mais capacidade do que as células velhas (cultivadas em laboratório por 96h) e os metais se ligam mais com os componentes intracelulares do que com a parede da célula.

As células pré-tratadas em condições físicas e químicas extremas podem também demonstrar diferentes propriedades na acumulação de metais comparada à levedura original. Vários métodos de pré-tratamento são realizados com a levedura original. Os métodos físicos compreendem: secagem por congelamento e a vácuo, evaporação ou calor, autoclavagem e rompimento mecânico. Métodos químicos incluem tratamentos com agentes orgânicos e inorgânicos como soda cáustica, formaldeído, metanol, etc... A biomassa fúngica tratada com álcalis aumenta sua capacidade de adsorção significativamente enquanto as tratadas com ácidos quase não apresentam influência (Wang, 2002; Kapoor e Viraraghavan, 1997).

Devido ao importante papel da parede celular da célula na bioadsorção pelas células inativas, a bioadsorção pode ser aumentada pelo aquecimento ou esterilização química ou pela trituração. A degradação das células oferecerá uma maior área superficial disponível e exposição dos componentes intracelulares e mais sítios de ligação da superfície devido à degradação da membrana da célula.

Os estudos de Goksungur *et al.* (2005) demonstraram que entre as biomassas tratadas com cáustica, etanol e pelo calor para adsorver os íons metálicos chumbo e cádmio a que apresentou melhor capacidade adsorviva foi a tratada com etanol. No entanto, Suh e Kim (2000) observaram resultados diferentes dos encontrados por Goksungur *et al.* (2005), em que a capacidade de adsorção do chumbo diminui na seguinte ordem: célula original > cinco vezes autoclavada por 15 minutos > células moídas depois de secas > células autoclavadas por 5 minutos.

O processo de adsorção do metal por células ativas pode ser feito de duas maneiras. Primeiro os íons são adsorvidos pela superfície da célula pela interação entre os grupos funcionais-metal retidos sobre a superfície da célula, tais como sulfito, enxofre, aminos, hidroxil, fosfato, carboxil, etc. A primeira etapa também chamada de bioadsorção passiva é independente do metabolismo e processa rapidamente dentro de vários minutos por qualquer combinação dos mecanismos de ligação do metal: coordenação, complexação, troca iônica, adsorção física, (ex: eletrostática). Bioadsorção passiva é um equilíbrio dinâmico de adsorção-dessorção reversível. Os íons ligados sobre a superfície podem ser eluídos por outros íons, agentes quelantes ou ácidos. Na segunda etapa, os íons penetram na membrana da célula e entram na célula, na denominada bioadsorção ativa. A capacidade de adsorção do metal pela célula inativa geralmente é do modo passivo (Volesky, 1990; Veglio e Beolchini, 1997). Goyal *et al.* (2003) confirmam essa afirmação sobre a capacidade de adsorção do metal pelo microorganismo na etapa passiva, que ocorre imediatamente, e na ativa, que ocorre lentamente. Na primeira, considera que ocorra a adsorção física ou troca iônica da superfície da célula atingindo o equilíbrio dentro de 30 a 40 minutos do fim da adsorção física.

Avaliou-se, neste capítulo, a utilização da biomassa seca de levedura (*Saccharomyces cerevisiae*) descartada do processo cervejeiro, após oito fermentações, como bioadsorvente seletivo de metais pesados, notadamente cobre (Cu^{+2}), chumbo (Pb^{+2}), cádmio (Cd^{+2}), zinco (Zn^{+2}) e níquel (Ni^{+2}).

5.2. Materiais e métodos

Este trabalho foi conduzido no Laboratório de Engenharia Ambiental (LEA), pertencentes ao Departamento de Termofluidodinâmica (DTF), da Faculdade de Engenharia Química (FEQ), da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

O produto utilizado como objeto de estudo no presente capítulo foi seco conforme descrito no capítulo 3, bem como caracterizado de acordo com o apresentado no capítulo 4. Utilizou-se, por sua vez, os produtos resultantes das condições operacionais: carga de sedimento de levedura de 300g, velocidade de agitação de 30 rpm e temperatura da placa de aquecimento do secador de 60° C para a amostra 1 e 90°C para a amostra 2.

As escolhas das condições operacionais foram relacionadas com a temperatura de degradação da proteína acima da temperatura de 60° C, de acordo com Sgarbieri (1996), ou seja, utilizou-se tanto na temperatura limite de degradação quanto acima desta temperatura limite.

As soluções metálicas monocomponentes usadas neste trabalho foram preparadas por diluição de sais de nitrato de Zn (II), Pb (II), Cu (II), Ni (II) e Cd (II) em água deionizada com pH de 5.0. Os respectivos graus de pureza e marca, estão apresentados na Tabela 5.2.

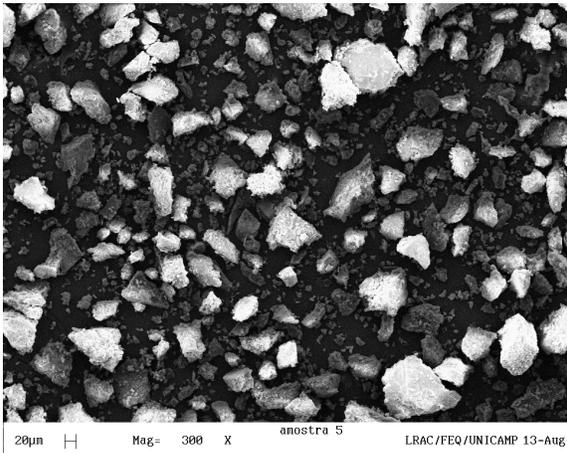
Tabela 5.2: Reagentes utilizados no preparo das soluções metálicas.

Reagentes	Marca
Zn(NO ₃) ₂ , 96 %, p.a	Synth
Pb(NO ₃) ₂ , 99 %, p.a	Vetec
Cu(NO ₃) ₂ .3 H ₂ O, 99 %, p.a	Vetec
Ni(NO ₃) ₂ .6 H ₂ O, 97 %, p.a	Vetec
Cd (NO ₃) ₂ .4 H ₂ O, 99 %	Vetec

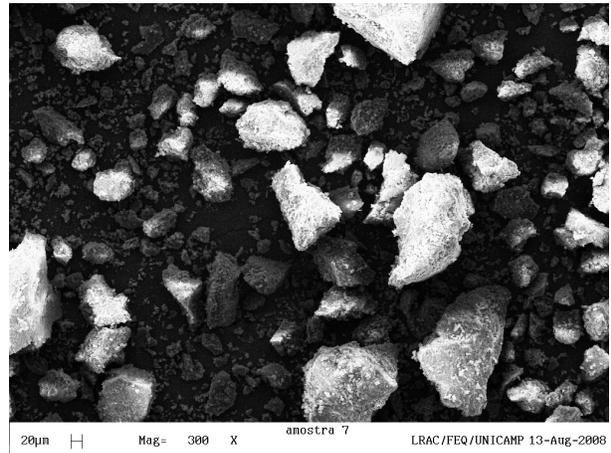
As propriedades físicas encontram-se na Tabela 5.3, enquanto as microfotografias estão apresentadas na Figura 5.1.

Tabela 5.3: Resumo das propriedades morfológica e física dos aglomerados de levedura.

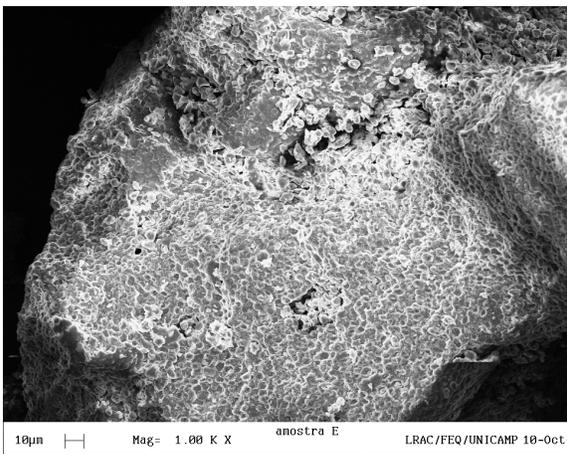
Amostra	Esfericidade ϕ	Diâmetro médio d_{ps} (μm)	Massa específica ρ_p (g/cm ³)	Porosidade ε_p (%)	Área específica a_s (m ² /g)
1	0,62	11,5	1,41	39,75	0,253
2	0,65	9,7	1,39	38,98	0,221



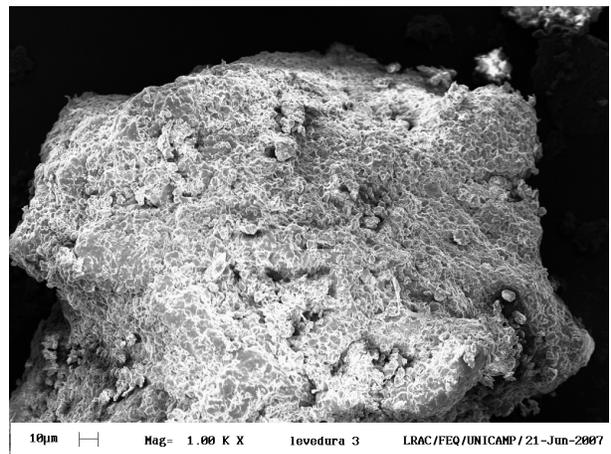
Magnitude 300 vezes



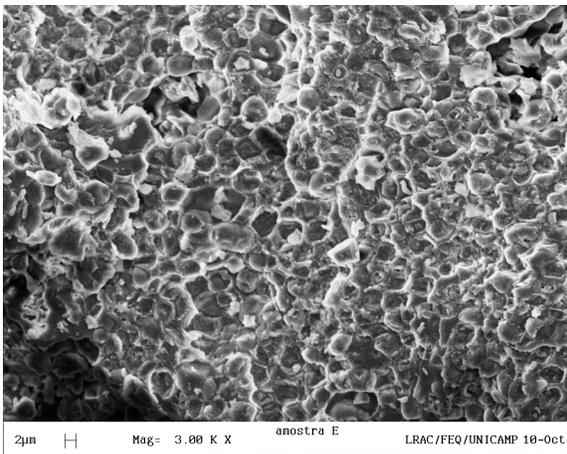
Magnitude 300 vezes



Magnitude 1000 vezes

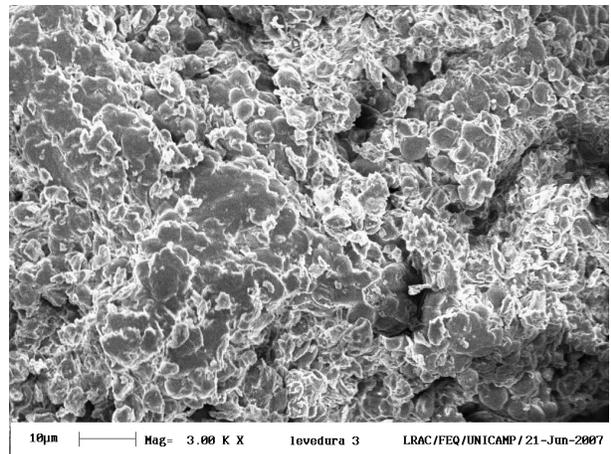


Magnitude 1000 vezes



Magnitude 3000 vezes

(a)



Magnitude 3000 vezes

(b)

Figura 5.1: Microfotografias do sedimento de levedura seco: (a) Amostra 1; (b) Amostra 2.

Os experimentos de adsorção foram feitos a partir da mistura de 0.5 g de bioadsorvente com 50mL da solução dos íons de metal com desejada (pH 5.0) em frascos de 250 mL e agitadas em um banho de agitação termostático da Lab-line com agitação de 200 rpm na temperatura de 25°C por 6 h. Depois das 6 horas, amostras de 2 mL da solução foram transferidas para o tubo de uma centrífuga Sigma 204, em que o sólido e o líquido foram separados a 3700 rpm por 8 minutos. As análises de concentração dos íons de metal das soluções iniciais e finais presentes no sobrenadante foram determinadas por meio de um Espectrofotômetro de Absorção Atômica Perkin Elmer, Modelo Analyst 100. Os resultados obtidos da capacidade de bioadsorção (q_{ads}) da biomassa (SL), bem como da eficiência de remoção ($\%R$) dos íons metálicos, foram dados pela seguinte equação:

$$q_{ads} = \frac{V}{m_{ads}}(C_o - C_e) \quad (5.3)$$

$$\%R = \left(\frac{C_o - C_e}{C_o} \right) \times 100 \quad (5.4)$$

sendo q_{ads} a quantidade de íons de metal adsorvido por unidade de massa de SL, C_o é a concentração de íon inicial do íon metálico (mmol/L), C_e é a concentração de íon metal no equilíbrio (mmol/L), V é o volume de solução que contém o metal (L); m_{ads} é a massa seca de sedimento de levedura utilizada (g) e $\%R$ é porcentagem de remoção do íon metálico pelo sedimento de levedura seco. Os valores das quantidades adsorvidas bem como a porcentagem removida pelo pó do sedimento de levedura, das soluções de metais, estão representados na Tabela 5.4.

5.3. Resultados e Discussões

Na Tabela 5.4 são encontrados os resultados do teste de afinidade da levedura de recuperação seca para diferentes tipos de metais.

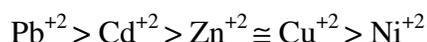
Tabela 5.4: Resultados do teste de afinidade de levedura residuária seca para diferentes tipos de metais.

Íon Metálico	Concentração Inicial (C_0) (mmol/g)	Concentração equilíbrio (C_e) (mmol/g)		Quantidade adsorvida (q_{ads}) (mmol/g)		Porcentagem de remoção (%R)	
		Nº 1	Nº 2	Nº 1	Nº 2	Nº 1	Nº 2
Cobre (Cu^{+2})	1,300	0,941	0,751	0,036	0,055	28,00	42,50
Chumbo (Pb^{+2})	1,259	0,125	0,331	0,113	0,093	90,09	73,69
Cádmio (Cd^{+2})	1,157	0,494	0,377	0,066	0,078	57,30	67,42
Zinco (Zn^{+2})	1,300	0,949	0,689	0,035	0,061	26,97	46,97
Níquel (Ni^{+2})	1,217	1,026	0,823	0,019	0,039	15,66	32,38

Verifica-se, na Tabela 5.4, que os íons metálicos do cobre, cádmio, zinco e níquel são melhor removidos quando a amostra foi seca a temperatura mais alta, sendo o efeito contrário ao íon do metal chumbo (Pb^{+2}). Ou seja, a princípio, esse comportamento pode levar em consideração mais a degradação dos grupos funcionais presentes na levedura seca, com o aumento da temperatura, do que a área de superfície disponível, propiciando mais sítios ativos para uma melhor remoção do material. Como os estudos são preliminares, pode-se avaliar a Tabela 5.4 apenas com relação a afinidade do pó seco da levedura com os íons metálicos. Verifica-se, portanto, a maior afinidade do íon chumbo, principalmente para a Amostra 1, apontando 90% de remoção. Observa-se, também, que a afinidade entre a biomassa de levedura seca e os íons metálicos obedece a seguinte ordem crescente de afinidade: $Pb^{+2} > Cd^{+2} > Zn^{+2} \cong Cu^{+2} > Ni^{+2}$. A porcentagem removida pelo SL para todos os íons metálicos mostra que a biomassa seca de levedura de recuperação oriunda de cervejarias pode ser aproveitada como bioadsorvente de íons metálicos presentes em solução aquosa em baixa concentração.

5.4. Conclusões

A remoção de metais pesados, utilizando pó de levedura residuária de cervejaria como bioadsorvente, foi de 0,113 (Amostra 1) e 0,093 (Amostra2) $\text{mmol}_{\text{Pb}^{2+}}/\text{g}_{\text{levedura seca}}$; 0,036 (Amostra 1) e 0,055 (Amostra2) $\text{mmol}_{\text{Cu}^{2+}}/\text{g}_{\text{levedura seca}}$; 0,066 (Amostra 1) e 0,078 (Amostra2) $\text{mmol}_{\text{Cd}^{2+}}/\text{g}_{\text{leveduraseca}}$; 0,019 (Amostra 1) e 0,039 (Amostra2) $\text{mg}_{\text{Ni}^{2+}}/\text{g}_{\text{leveduraseca}}$ e 0,035 (Amostra 1) e 0,061 (Amostra2) $\text{mmol}_{\text{Zn}^{2+}}/\text{g}_{\text{levedura seca}}$. A levedura apresentou uma afinidade maior pelo chumbo, com cerca de 90% de remoção. Segundo o resultado obtido, a afinidade da levedura seca obedece a seguinte ordem:



A porcentagem removida pelo sedimento de levedura para todos os íons metálicos mostra que a biomassa seca de levedura de recuperação oriunda de cervejarias pode ser aproveitada como bioadsorvente de íons metálicos presentes em solução aquosa em baixa concentração.

CAPÍTULO 6

VALOR NUTRITIVO DO SEDIMENTO DA BIOMASSA DE LEVEDURA RESIDUÁRIA SECA (*Saccharomyces cerevisiae*)

6.1. Introdução

Devido às oscilações constantes de preços das matérias-primas como complemento nutricional, pesquisadores estudam fontes protéicas alternativas, pois as fontes ditas convencionais elevam os custos de produção de 50 a 80%. Existem vários grupos de microorganismos considerados como fonte protéica unicelulares, entre as quais se destacam as leveduras. A utilização de leveduras como suplemento nutricional se deve principalmente a sua composição: proteína de 31% a 48%; elevados teores de vitaminas, especialmente do complexo B (B, niacina, ácido patotênico, ácido fólico e biotina); minerais, incluindo macroelementos (Ca, Mg, K, Na, Al e Fe) e microelementos (Mn, Cu, B, Zn, Cd, Cr, Ni, Pb, Si e Se); carboidratos entre 25 -35% (Santucci *et al.*, 2003). A variação da sua composição depende de uma série de fatores, dentre os quais se destacam: a natureza da biomassa, grau de aeração do meio, espécie de levedura, tratamento imposto ao meio de cultura, concentração de sais e tampões que otimizam o processo de fermentação e o processamento usado para beneficiar os produtos, como o de secagem (Baptista, 2001).

A utilização de levedura como suplemento nutricional é de grande importância para o Brasil, tendo em vista o potencial de produção de levedura (*Saccharomyces cerevisiae*) pelas destilarias de álcool, indústria cervejeira e do setor de panificação. No caso da produção de etanol, para cada litro de álcool produzido, gera-se um excedente de 25 a 30 g de leveduras, obtendo-se cerca de 420 mil toneladas de levedura por ano, somente para este segmento industrial, que devem ser reutilizadas uma vez que, como resíduo, o seu descarte provoca problemas ambientais (Costa, 2004). A levedura seca desses subprodutos surge como alternativa na elaboração de rações de animais. Existem variações quanto à qualidade das diferentes leveduras produzidas em diversos setores, sugerindo-se cautela no que se refere ao nível máximo de inclusão.

Baccarin e Pezzato (2001) estudaram o potencial da levedura desidratada de álcool como substituto do complemento vitamínico em tilápia-do-nilo. Os peixes que receberam

alimentação com dietas que utilizaram 10% de levedura em sua composição apresentaram menor conteúdo corporal de proteína e maior de lipídeos. Embora haja uma pequena tendência de se obter menores ganhos de peso quando substituição da farinha de peixe, os pesquisadores concluíram que a levedura desidratada de álcool mostrou-se adequada a ser empregada como sucedâneo protéico em dietas para tilápia-do-nilo.

Silva *et al.* (2003) estudaram o rendimento de carcaça, gordura abdominal de frangos de corte alimentados com diferentes níveis de levedura 0%, 5% e 10% e não houve efeito significativo para o desempenho de frangos de corte com a inclusão de levedura seca na dieta até 21 dias de idade, porém, na fase de engorda, no nível de 10% houve uma piora no ganho de peso e na conversão alimentar e concluíram que a inclusão de 10% de levedura as dietas de frango de corte afetou o desempenho, mas não afetou tanto o rendimento da carcaça quanto a gordura abdominal.

Os estudos de Araújo *et al.* (2006) permitiram concluir que a levedura (*Saccharomyces cerevisiae*) desidratada pode ser adicionada em até 15% de nas rações de suínos na fase inicial e que a morfologia intestinal, a altura das vilosidades e a profundidade das criptas não foi influenciada pelos níveis de levedura (0, 5, 10 e 15 %) utilizados nas rações.

Junqueira *et al.* (2008) verificaram os efeitos da inclusão da levedura da cana-de-açúcar seca (*Saccharomyces cerevisiae*) sobre a qualidade da carcaça e na composição de coelhos. Os animais foram alimentados com rações em níveis de inclusão de 0%, 6%, 12% e 18% de levedura seca e não foi observado qualquer influência sobre o rendimento da carcaça e dos cortes. Com a inclusão de 18% de levedura seca na dieta dos coelhos, houve uma melhora na composição da carne, principalmente por aumentar o conteúdo de proteína.

A China e vários países da Ásia utilizam leveduras na alimentação animal, principalmente em aquicultura (camarões e peixes), animais domésticos (*pet food*) e aves (Gaioto, 2005).

O aproveitamento da biomassa da levedura pode ser feito integralmente (ativa e inativa) ou apenas alguns dos seus componentes, produtos derivados da parede celular e também do conteúdo celular. Na forma inativa as leveduras se caracterizam pelo seu valor nutricional, como teor de proteína bruta variando de 30,8% a 56%, alta concentração de vitaminas do complexo B. Além disso, para que a levedura possa apresentar um bom valor

nutricional, enquanto fonte protéica, é necessário que tenha um bom perfil de aminoácido (Costa, 2004). As dietas devem conter quantidades adequadas de proteína, carboidratos e minerais, sendo que a quantidade de cada ingrediente depende de vários fatores, incluindo os requerimentos da espécie em estudo, a palatabilidade do ingrediente, custo, disponibilidade e a qualidade deste (Coldebella, 2002).

De maneira geral, as leveduras são consideradas boas fontes de aminoácidos, principalmente de lisina, o que as torna importantes na combinação com grãos cereais, especialmente com o milho, que é deficiente neste aminoácido (Araújo *et al.*, 2006). A deficiência em aminoácidos sulfurados limita a sua utilização como fonte de proteínas para monogástricos, embora seu uso dependa de avaliações conclusivas sobre sua digestibilidade e eficiência da utilização da proteína pela espécie estudada (Gaioto, 2005). Proteínas que são deficientes em um ou mais aminoácidos são consideradas de baixa qualidade. No entanto, para o atendimento das necessidades nutricionais de uma determinada espécie animal, as dietas devem ser suplementadas com os aminoácidos que tais espécies tenham deficiência. A suplementação pode ser feita por adição dos próprios aminoácidos ou, ainda, do uso de alimentos que os contenham (Guilherme *et al.*, 2007).

A utilização de leveduras como fonte proteica para alimentação animal é limitada também pelo alto conteúdo de ácidos nucléicos, principalmente o ácido ribonucléico (RNA), cuja quantidade pode atingir 8 a 25g/100g de proteína (Huang e Kinsella, 1986). Antes de ser utilizada, o conteúdo de ácidos nucléicos deve ser reduzido, de maneira que a ingestão diária de ácidos nucléicos não exceda 2g em base seca. No estudo de qualquer microorganismo como fonte não-convencional de proteínas é necessário incluir a realização da avaliação nutricional e análises toxicológicas rigorosas, que garantam a sua inocuidade para o consumo (humano ou de outra espécie animal). O conteúdo de nutrientes na levedura depende do estado metabólico do organismo. A qualidade da proteína, por sua vez, é determinada pelo balanço de aminoácidos essenciais, adicionalmente à digestibilidade (Halász e Lásztity, 1991). Uma das maneiras de se avaliar a qualidade do material obtido é a utilização do índice do *escore químico* definido como (Sgarbieri, 1996):

$$EQ = \frac{\text{g de aminoácido}/100\text{g de proteína teste}}{\text{g de aminoácido}/100\text{g de proteína padrão}} \quad (6.1)$$

O *escore* químico estabelece uma comparação entre a quantidade de cada aminoácido, dieteticamente indispensável, da proteína em estudo com o aminoácido correspondente de uma proteína ou padrão tomado como referência. Os padrões de referência mais utilizados nesse tipo de avaliação têm sido, principalmente, a proteína do ovo e o padrão de referência da DRI (Tabela 6.1). Quando o valor entre a relação do aminoácido teste e o padrão é maior que 1,0 indica que a proteína é de boa qualidade e de alto valor nutricional (Pires *et al.*, 2006).

Tabela 6.1: Composição de aminoácido, dieteticamente indispensáveis, da referência (teórica) da DRI*

Aminoácido	DRI (mg/g proteína)
Isoleucina	25
Leucina	55
Lisina	51
Metionina + cisteína	25
Fenilalanina + tirosina	47
Treonina	27
Valina	32

* DRI, 2005

A digestibilidade é outro fator importante na determinação do valor nutritivo de uma proteína. De acordo com a DRI (2005), uma proteína pode ser considerada de boa qualidade se, em sua composição, apresentar quantidade adequada e equilibrada de aminoácidos essenciais em relação ao que se considera como padrão (Tabela 6.1) e possuir boa digestibilidade. A digestibilidade da proteína deve ser entendida como sendo a porção da proteína que pode ser hidrolisada por enzimas digestivas até aminoácidos e que, portanto, estaria disponível biologicamente, desde que não haja nenhuma interferência na absorção dos aminoácidos pelo organismo (Araújo e Menezes, 2005).

Tabela 6.2: Índice de digestibilidade de proteínas em alimentos.

Proteína e/ou alimento	Digestibilidade da proteína (%)
Ovo (Int.)	97,00
Leite (vaca, int.)	97,00
Caseína (leite vaca)	96,00
Carne (bovina)	97,00
Fígado (animal)	98,00
Peixe (músculo)	97,00
Farinha de soja (Int.)	78,00
Aveia (int.)	76,00
Arroz	75,00

A desnaturação das proteínas tende a melhorar a digestibilidade por facilitar a ação proteolítica das enzimas digestivas. Por outro lado, com a desnaturação, principalmente pela ação do calor, promovem-se reações e interações da proteína com outros componentes do alimento, podendo resultar em decréscimo da digestibilidade. É possível que proteínas, em sua configuração essencialmente nativa, sofram agregação pela ação do calor sem que haja desdobraimento das cadeias (Sgarbieri, 1996).

Das muitas técnicas existentes para a análise de proteínas (enzimáticas ou não), a eletroforese em gel é versátil e facilmente aplicável. A eletroforese pode ser definida como a migração das partículas eletricamente carregadas, quando submetida a um determinado potencial elétrico em um dado pH. Quando se faz passar uma corrente elétrica através do gel, as proteínas do tecido migram a uma velocidade determinada em função da carga elétrica dos aminoácidos que a constituem, embora o tamanho e a configuração da proteína também possam influenciar a velocidade de migração. A eletroforese é tão sensível que se podem detectar proteínas que só diferem em um aminoácido de um total de várias centenas que as constituem (Pimentel, 1988).

A levedura residuária pertence ao gênero *Saccharomyces cerevisiae* provém, por exemplo, da fermentação anaeróbica do caldo de cana ou do melão no processo de produção do etanol. Essa levedura é um subproduto da indústria alcooleira e é obtida a partir da centrifugação do vinho ou a partir do fundo das dornas de sedimentação. Posteriormente é submetida a um processo de secagem. As unidades de pequeno porte

adotam geralmente o secador do tipo tambor rotativo para minimizar investimentos, já as unidades maiores se inclinam ao *spray-dryer*. O processo de secagem mais usual utiliza-se do tambor rotativo, em que o leite (ou creme) de levedura é seco por contato direto com a superfície do tambor rotativo, no qual a temperatura pode ser superior a 200°C. A temperatura máxima e o tempo de contato durante a secagem é menor quando comparado aos valores encontrados no tambor rotativo, o que pode resultar em um produto de melhor qualidade nutricional. A baixa temperatura de operação garante ao produto a preservação de suas propriedades. O produto do *spray dryer* caracteriza-se pela uniformidade da umidade, granulometria, cor e principalmente pela preservação de seus aminoácidos. O produto final recebe o nome de levedura seca de recuperação (LSR) (Zanutto et al., 1999). Dentre os efeitos da secagem no produto, destaca-se o teor de proteína encontrado nos aglomerados de levedura.

Vários autores avaliariam a influência da secagem de biomassa de leveduras em *spray dryer*. As composições médias de proteínas no trabalho de Rheinboldt *et al.* (1987) variaram de 32 a 38% quando utilizaram levedura industrial e o teor de umidade final foi de 8%. Oliveira *et al.* (1996), trabalhando com temperaturas de operação de 73 a 140°C, obtiveram teores de proteínas entre 25,99% a 27,24%. Alvim *et al.* (2002) tiveram como principal objetivo desenvolver farinhas mistas extrusadas contendo levedura de destilaria de álcool (autolisado e extrato), secas em *spray dryer* pelo processo de extrusão termoplástica, visando obter produtos com elevado valor nutricional. O teor de proteína bruta foi de 44,8% no extrato de levedura.

Santucci *et al.* (2003) secaram levedura, proveniente de destilaria de álcool, em *spray dryer* à temperatura de $180 \pm 5^\circ\text{C}$ na entrada da câmara. Depois de seca, foi ressuspensa em água adicionada de 7% de etanol, 25 de NaCl e 25% de um pré-autolisado. A mistura foi levada a fermentador e mantida, sob agitação mecânica de 55°C, por 24h. A autólise foi interrompida aquecendo-se por 15 min a 85°C. O autolisado da levedura foi centrifugado e obteve-se a fração insolúvel (FI) e solúvel chamada de extrato (Ex). O extrato foi concentrado por aquecimento (60°C, sob vácuo) até 20-25% de sólidos. Antes da secagem (*spray dryer*), adicionou-se ao extrato 25% de maltodextrina com base nos sólidos solúveis do extrato. O autolisado integral (AT), Extrato (Ex) e fração insolúvel (FI) de levedura, apresentaram teor de proteína igual a 40,4%; 50,7% e 16,6%, respectivamente.

Faria *et al.* (2000) determinaram o valor nutritivo das leveduras de recuperação seca em tambor rotativo (LRR) e por *spray dryer* (LSD). Os teores de proteína digestível foram 18,25% para o tambor rotativo e 25,22% para o *spray dryer*.

Existem outros estudos encontrados na literatura no que se refere ao tipo de secador utilizado na secagem de leveduras. Pode-se citar o trabalho de Santin (1996), que utilizou a secagem em estufa, em temperaturas entre 55 a 120°C, encontrando um teor de proteínas em torno de 50% em todos os ensaios. Nicácio (2002), para o mesmo tipo de secagem em estufa, obteve teor de proteínas entre 12,09% e 57,56% e concluiu que, em geral, um aumento de temperatura requer um tempo menor de secagem e, portanto, maior teor de proteína bruta do produto. Rocha *et al.* (2008) estudaram a secagem de levedura seca em leito de jorro convencional com inertes. Os teores de umidade variaram de 11,91 a 31,34%, com teores de proteína entre 50,09 e 52,68%.

A Tabela 6.3 apresenta o resumo dos trabalhos então citados, destacando-se o efeito do processo de secagem no teor de proteína encontrado no pó seco de leveduras.

Tabela 6.3: Teor de proteína encontrada na biomassa de leveduras após a secagem.

Autor	Secador	Teor de proteína
Rheinboldt <i>et al.</i> (1987)	<i>Spray dryer</i>	32 a 38%,
Oliveira <i>et al.</i> (1996)	<i>Spray dryer</i>	25,99% a 27,24%
Faria <i>et al.</i> (2000)	<i>Spray dryer</i>	25,22 %
Alvim <i>et al.</i> (2002)	<i>Spray dryer</i>	37,1% a 44,8%
Santucci <i>et al.</i> (2003)	<i>Spray dryer</i>	16,6% a 50,7%
Faria <i>et al.</i> (2000)	Tambor rotativo	18,25 %
Santin (1996)	Estufa	~ 50%
Nicácio (2002)	Estufa	12,09 a 57,56%
Rocha <i>et al.</i> (2008)	Leito de jorro	50,09 a 52,68%

É importante mencionar que não se encontrou na literatura informações sobre o emprego de secadores condutivos por contato indireto na secagem do sedimento da biomassa de levedura residuária. Ressalte-se que tais secadores são utilizados para secar materiais granulados como produtos farmacêuticos, pós-minerais, produtos agrícolas, gêneros alimentícios e pastas, bem como no tratamento de despejos domésticos ou que

sejam sensíveis ao calor. Ou seja, uma configuração bastante apropriada para a secagem de biomassas, principalmente quando se intenta o seu emprego para complemento nutricional.

Embora estudos realizados com levedura vêm sendo feitos há décadas, a maioria utilizando como fonte protéica sucedânea às proteínas de origem animal, nenhum deles prioriza secar a levedura em secadores condutivos como o apresentado nesta Tese, visto que esse tipo de secador seria o mais indicado para secar materiais sensíveis ao calor em virtude de preservar as qualidades presentes, como o teor de proteína e dos aminoácidos.

Dado o exposto, na presente Tese será avaliado o valor nutricional do sedimento de levedura residuária seco, proveniente de uma cervejaria, após oito fermentações, em um secador atmosférico condutivo com agitação mecânica. Para isso, foram avaliados os efeitos dos parâmetros operacionais carga de biomassa úmida, temperatura da placa de aquecimento e rotação do impelidor no teor de proteína, aminoácidos essenciais e digestibilidade dos aglomerados de levedura e na determinação de ácidos ribonucléicos.

6.2. Materiais e métodos

Este trabalho foi conduzido no Laboratório de Processos em Meios Porosos (LPMP), no Departamento de Termofluidodinâmica (DTF), da Faculdade de Engenharia Química (FEQ), da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). O material utilizado bem como sua obtenção, está descrito no capítulo 2 e 3 desta Tese.

As análises relativas aos estudos no pó do sedimento de levedura como complemento nutricional foram realizadas nos Laboratório de Fontes Protéicas (aminograma), de Análise de Alimentos (proteína) e de Bioquímica Nutricional (digestibilidade), pertencentes a FEA/UNICAMP e no HEMOCENTRO/UNICAMP. Os reagentes utilizados estão representados nas Tabelas 6.4, 6.5 e 6.6, respectivamente.

Tabela 6.4: Reagentes utilizados no aminograma.

Reagente	Marca
HCl 6N, 36,5-38% p.a	Merck
fenilisotilcianato	Pyerce

Tabela 6.5: Reagentes utilizados na determinação de proteína.

Reagente	Marca
HCl 0,1N e concentrado, 36,5-38% p.a	Synth
NaOH 40%, 99,17% p.a	Allkimia
Ácido bórico 2 %, 99,5%	Art Lab
Alaranjado de metila 0,1 % 99%p.a	-
Índigo carmim 0,1%, 99% p.a	-
Verde de bromocresol 0,1% em álcool, 99% p.a	-
Vermelho de metila, 99% p.a	-
CuSO ₄ .5H ₂ O 4%, 99% p.a	Synth
K ₂ SO ₄ 96%, 99% p.a	Synth

Tabela 6.6: Reagentes utilizados na digestibilidade.

Reagente	Marca
HCl 0,1N, 36,5-38% p.a	Synth
NaOH 0,1N99,17% p.a	Merck
TCA 30 %, 99% p.a	Synth
TCA 5 % , 99% p.a	Synth
NaH ₂ PO ₄ . H ₂ O 0,2M, 90% p.a	Ecibra
NaH ₂ PO ₄ . 7H ₂ O 0,2M, 99,5% p.a	Merck
Pepsina	Sigma-Aldrich
Pancreatina	Sigma-Aldrich

6.2.2. Equipamentos

Para a determinação do teor de proteína encontrado em cada amostra de pó de sedimento foram utilizados: destilador da marca TECNAL modelo TE-036/1 e bloco digestor da marca TECNAL TE 40-25, Série 0480. Para a digestibilidade foi usado um banho Maria Dubnoff da Marconi e uma centrífuga Sorvall Instruments DuPont, Série 9002955. A quantificação de ácido nucléicos foi realizada no espectofotômetro Nanodrop® ND-1000, com precisão de até 3000 ng/μL.

6.2.3. Procedimento experimental

O aminograma do produto oriundo da secagem do sedimento de levedura foi realizado no Laboratório de Fontes Protéicas da Faculdade de Engenharia de Alimentos (FEA) da UNICAMP, em que as proteínas constituintes do pó foram hidrolisadas com ácido clorídrico 6N, durante 14 h, e os aminoácidos liberados durante a hidrólise ácida reagidos com fenilisotilcianato (Pierce), separados por HPLC em fase reversa e quantificados pela absorvidade UV em 254 nm.

A determinação do teor de proteína foi realizada pelo método de Kjeldahl no Laboratório de Análise de Alimentos da FEA/UNICAMP.

A digestibilidade das proteínas foi determinada pelo método de Akeson, Stahman no Laboratório de Bioquímica Nutricional da FEA/UNICAMP, que é a avaliação *in vitro* através da determinação da taxa de hidrólise por associações enzimáticas de pepsina e pancreatina, simulando as condições existentes no trato gastrointestinal.

Alíquotas de 500 mg de proteína foram incubadas inicialmente em uma amostra com pepsina em ácido clorídrico 0,1 N e outra apenas com água destilada (branco) por 3 h a 37 °C. Depois, foi neutralizada com NaOH 0,1 N até obter pH 7,0 e incubada por 24 h com pancreatina em tampão fosfato (0,1m; pH 8,0) à 37 °C sob agitação constante. Ao finalizar esse período, as proteínas não hidrolisadas pelo sistema enzimático foram precipitadas com ácido tricloroacético (TCA) 30% e a solução colocada em balão volumétrico, o qual foi completado por TCA 5%. Em seguida foi centrifugado (5.000 rpm x g/ 30 min). A porcentagem de nitrogênio (N) no sobrenadante foi determinada pelo método de Kjeldahl. A digestibilidade foi calculada pela relação:

$$D_{igest} (\%) = \left(\frac{N_D - N_B - N_S}{N_T - N_S} \right) \times 100 \quad (6.3)$$

em que: N_D = massa de N digerido; N_B = massa de N produzido pela autodigestão do sistema enzimático; N_S = massa de N originalmente solúvel da amostra; N_T = massa de N total da amostra.

Na Eletroforese SDS-PAGE, as amostras de pó de levedura foram analisadas por eletroforese SDS-PAGE realizada no equipamento Mini Protean III (BioRad, EUA) utilizando gel de poliacrilamida (15% de acrilamida e 3% de bisacrilamida para massas molares menores), conforme protocolo apresentado por Laemmli (1970), na concentração de 7,5%, sendo as amostras tratadas com tampões contendo SDS (Dodecil sulfato de sódio) 2% e mercaptoetanol 5% (condições desnaturantes e redutoras). A desnaturação das proteínas das amostras foi realizada por aquecimento a 100 °C por 7 minutos. Alíquotas de 15 µL de cada amostra foram aplicadas nos géis e estes submetidos à uma voltagem de 180 V em cuba vertical contendo o tampão de corrida (0,3% Tris, 1,44% glicina e 0,1% SDS; porcentagem m/v). A coloração dos géis foi feita com *Coomassie Blue*. O gel foi então envolto em plástico e armazenado. Tal análise foi conduzida no Laboratório de Bioquímica de Alimentos da FEA/UNICAMP.

Na eletroforese SDS-PAGE no equipamento Phast-System (Amersham Biosciences, Suécia), as amostras de pó do sedimento de levedura sob condições desnaturantes e redutoras utilizou gel de poliacrilamida com gradiente de concentração de 4 a 15%, conforme procedimento sugerido pelo fabricante. As amostras foram preparadas adicionando-se solução de dodecil sulfato de sódio 2% e mercaptoetanol 5% a elas e, em seguida, aquecendo-as a 100 °C por 7 min. A coloração do gel foi feita com *Coomassie Blue*, de acordo com o protocolo descrito no manual que acompanha o equipamento.

A extração de RNA presente no pó do sedimento de levedura foi realizado no Laboratório de Genôma e Proteômica do Instituto de Biologia da UNICAMP, mediante a utilização fenol ácido quente. Amostras de 1 g do pó foram peletizadas e centrifugadas. O pellet obtido após a centrifugação, foi ressuspenso em 400µL de TES (10mM Tris.Cl pH 7,5; 10mM EDTA, 0,5% SDS), adicionou-se 400µL de fenol ácido quente e, em seguida foi incubado por 60 min a 65°C. Posteriormente, foi colocado em gelo por 5 minutos e centrifugado por mais 5 minutos. A fase aquosa foi transferida para um tubo, com adição de 40µL de clorofórmio, sendo centrifugado por outros 5 min. Ao sobrenadante, foi acrescentado 40µL de acetato de sódio 3M pH 5,3 e 1 mL de etanol gelado 100%. Por conseguinte, foi centrifugado por 5 min e o pellet de RNA lavado com etanol 70% gelado e novamente centrifugado. O pellet ressuspenso em 50µL de água e armazenado a -70°C foi quantificado pela absorvidade UV em 3 nm.

6.3. Resultados e Discussões

6.3.1. Valor nutritivo do sedimento de levedura

Amostras da levedura seca foram avaliadas quanto ao seu valor nutricional, por meio da determinação das porcentagens de proteínas, aminoácidos essenciais e digestibilidade e ácidos nucleicos. Na Tabela 6.7 encontram-se os valores percentuais de proteínas presentes nas amostras após a secagem.

Tabela 6.7: Proteínas (%) presentes nas amostras após a secagem.

Ensaio	Amostras condições operacionais de secagem (W ₀ /T _w /N)	Proteína (%)
A	150/60/15	55,68
B	150/60/30	56,45
C	150/90/15	56,62
D	150/90/30	56,32
E	300/60/15	55,55
F	300/60/30	54,99
G	300/90/15	58,35
H	300/90/30	55,22

As variações encontradas na porcentagem dos teores de proteína apresentam pequenas oscilações de acordo com o tipo de mecanismo de secagem predominante. Por inspeção da Figura 3.14, verifica-se que ao se utilizar maior carga de sedimento e menor temperatura da placa de aquecimento, o aumento da temperatura do material que está sendo seco, SL, é mais suave do que ao se utilizar menor carga de sedimento e maior temperatura da placa de aquecimento conduzindo a uma menor temperatura final do SL. Tal combinação reflete em uma secagem menos drástica do material (ver Figura 3.13) que, exceto para o ensaio H, acarreta em maior teor de proteína, corroborando as observações feitas por Zanutto *et al.* (1999) que utilizaram outros tipos de secadores.

Os resultados da Tabela 6.7 podem ser comparados com aqueles presentes na Tabela 6.3, na forma como apresentado na Tabela 6.8, de modo a fazer uma comparação entre os teores de proteína obtidos neste trabalho e aqueles reportados na Literatura.

Evidenciam-se os melhores resultados obtidos no presente trabalho, ressaltando, inclusive, que a matéria-prima utilizada neste artigo trata-se do pó do sedimento de levedura residuária (obtido após centrifugar a suspensão recolhida do depósito de estocagem de cervejaria após oito fermentações e passar pelo processo de secagem), enquanto, por exemplo, a matéria-prima utilizada por Rocha *et al* (2008) trata-se de levedura compacta do tipo comercial Fleischmann.

Tabela 6.8: Comparação dos teores de proteínas obtidas neste artigo com aqueles encontrados na Literatura.

Autor	Secador	Teor de proteína
Rheinboldt <i>et al.</i> (1987)	<i>Spray dryer</i>	32 a 38%,
Oliveira <i>et al.</i> (1996)	<i>Spray dryer</i>	25,99% a 27,24%
Faria <i>et al.</i> (2000)	<i>Spray dryer</i>	25,22 %
Alvim <i>et al.</i> (2002)	<i>Spray dryer</i>	37,1% a 44,8%
Santucci <i>et al.</i> (2003)	<i>Spray dryer</i>	16,6% a 50,7%
Faria <i>et al.</i> (2000)	Rolo rotativo	18,25 %
Santin (1996)	Estufa	~ 50%
Nicácio (2002),	Estufa	12,09 a 57,56%
Rocha <i>et al.</i> (2008)	Leito de jorro	50,09 a 52,68%
<i>Esta Tese</i>	Atmosférico, por contato indireto com agitação mecânica	55,22 a 58,35 %

Os valores mais elevados para o teor de proteínas foram encontrados, basicamente, em ensaios em que se operou o secador na maior temperatura da placa de aquecimento ($T_w = 90^\circ \text{C}$), o que conduz a maiores valores para a temperatura final do SL seco, independentemente do mecanismo de remoção de umidade. Na presente situação, ao se utilizar maiores temperaturas na câmara de secagem, a remoção de umidade é mais rápida, conforme indica a Figura 3.14 devido ao fato de se operar o secador, em todos os ensaios experimentais, durante duas horas. O material seco fica exposto por mais tempo à ação do calor, desta forma, pode ocorrer à desnaturação da proteína, alterando assim sua conformação estrutural.

Diante dos teores de proteína para as diversas condições operacionais de secagem, foi determinado o perfil aminoacídico para cada ensaio experimental. Na Tabela 6.9 são apresentados os valores de concentração dos aminoácidos essenciais presentes nos

aglomerados secos de SL. Verifica-se que todos os valores dos aminoácidos estão acima dos recomendados pela DRI. Com a quantidade de lisina apresentada, o SL poderia ser usado na suplementação de outras proteínas, principalmente na combinação de cereais, como é o caso do milho. De modo geral, de acordo com as condições operacionais utilizadas na secagem, verifica-se que o sedimento apresenta como aminoácido limitante os aminoácidos sulfurados (metionina + cisteína). Constatou-se que a melhor condição operacional para a secagem, que conduz aos maiores valores de aminoácidos essenciais, é o ensaio $W_0 = 150$ g; $T_w = 90^\circ$ C; $N = 30$ rpm.

Tabela 6.9: Valores de aminoácidos encontrados nos aglomerados secos de SL (mg a.a/g de proteína).

ID	Amostras ($W_0/T_w/N$)	TRE	TIR	FEN	MET	CIS	ILEU	LEU	LIS	VAL
A	150/60/15	40,41	69,86	21,37	38,25	57,83	49,93	44,89		
B	150/60/30	44,64	74,93	27,63	39,50	62,71	62,71	47,12		
C	150/90/15	45,92	75,06	26,49	41,33	64,99	64,99	49,63		
D	150/90/30	48,83	72,53	27,69	42,44	65,69	65,69	50,07		
E	300/60/15	44,82	70,93	23,22	39,78	61,38	61,38	47,70		
F	300/60/30	42,74	75,47	27,28	38,73	62,92	62,92	47,65		
G	300/90/15	41,13	67,52	24,16	36,16	57,75	57,75	44,04		
H	300/90/30	47,08	71,53	26,26	41,47	62,66	62,66	47,63		
	DRI	27,00	47,00	25,00	25,00	55,00	51,00	32,00		

A partir do *escore químico de aminoácidos*, calculado por meio da eq. (6.1), são apresentados os resultados deste parâmetro para os aminoácidos essenciais na Tabela 6.10. Nota-se que, em geral, as amostras apresentam o EQ acima do recomendado em uma proteína padrão. Apenas os aminoácidos sulfurados metionina + cisteína apresentam valores abaixo de 1,0. É importante ressaltar que por se tratar de levedura residual, apresenta níveis de lisina que podem ser utilizados como fonte protéica.

Vilela *et al.* (2000) avaliaram o valor nutritivo da biomassa de células íntegras, do autolisado e do extrato de levedura originária de cervejaria, secas em *spray dryer*, como fonte de proteína. Em relação aos aminoácidos essenciais, constataram que o autolisado apresentou ligeira deficiência de aminoácidos sulfurados, metionina mais cisteína, em

relação ao padrão de referência, com escore químico de 84% do padrão. No presente trabalho, o menor escore químico observado foi na amostra ID-A, com um valor de 85,5 % (metionina + cisteína) em relação ao padrão de referência. No que se refere à melhor condição operacional para a secagem que conduz aos maiores valores de escore químico, têm-se o ensaio $W_0 = 150$ g; $T_w = 90^\circ$ C; $N = 30$ rpm. No que se refere à digestibilidade dos produtos resultantes da secagem, os valores em percentual são apresentados na Tabela 6.11.

Tabela 6.10: Escore químico dos aminoácidos encontrados nos aglomerados secos de SL.

ID	Amostras ($W_0/T_w/N$)	TRE	TIR	FEN	MET CIS	ILEU	LEU	LIS	VAL
A	150/60/15	1,01	1,16	0,61	0,95	0,82	0,91	0,89	
B	150/60/30	1,12	1,25	0,79	0,98	0,89	1,14	0,94	
C	150/90/15	1,15	1,25	0,76	1,03	0,93	1,18	0,99	
D	150/90/30	1,22	1,21	0,79	1,06	0,94	1,19	1,00	
E	300/60/15	1,12	1,18	0,66	0,99	0,88	1,11	0,95	
F	300/60/30	1,07	1,26	0,78	0,96	0,89	1,14	0,95	
G	300/90/15	1,03	1,13	0,69	0,90	0,83	1,05	0,88	
H	300/90/30	1,18	1,19	0,75	1,04	0,89	1,14	0,95	

Tabela 6.11: Digestibilidade das amostras de aglomerados secos de SL.

ID	Amostras	Digestibilidade (%)
A	150/60/15	22,30
B	150/60/30	25,16
C	150/90/15	11,84
D	150/90/30	10,33
E	300/60/15	22,80
F	300/60/30	17,85
G	300/90/15	14,80
H	300/90/30	8,00
I	In natura	-

De posse da Tabela 6.11, verifica-se valores para digestibilidade de aglomerados secos de SL em torno de 20% para os experimentos que utilizaram a temperatura da placa de aquecimento igual a 60 °C, enquanto tal valor é em torno de 10% quando se utiliza 90°C para a temperatura da placa de aquecimento, evidenciando influência significativa da temperatura de secagem (redução pela metade), independentemente da carga de SL, bem como da velocidade da rotação.

Verifica-se que os percentuais encontrados para a digestibilidade *in vitro* são baixos quando comparados aos de outras fontes protéicas (veja a Tabela 6.2). No entanto, tais valores não indicam, necessariamente, que o produto resultante da secagem não possa ser digerido de forma satisfatória no trato digestivo de animais. Para identificar os motivos que estavam relacionados a esses valores de digestibilidade, foram determinadas as massas molares da levedura “*in natura*” bem como dos aglomerados secos de SL para cada condição operacional de secagem, antes de passar por esse processo, por meio de eletroforeses em gel de poliacrilamida. Com isso, foi possível identificar como a levedura na forma “*in natura*” ou em pó estão distribuídas de acordo com suas massas molares. Os resultados advindos dessa técnica são encontrados na Tabela 6.12, dentro da faixa de 220 kDa a 1,4 kDa. As Figuras 6.1 a 6.3 apresentam os perfis eletroforéticos pelo método de SDS-PAGE com gradiente de 7,5%, 15% e no equipamento Phast-System com gradiente de 4-15%. Ressalte-se que é apresentada na Figura 6.3, a extremidade esquerda representa as massas molares maiores e a da direita massas molares menores. Na levedura “*in natura*” apresenta aglomerados de aminoácidos de pequenas massas molares, apenas entre 16,95-14,437 kDa, e têm-se a formação de uma banda nítida.

As condições operacionais de secagem adotadas neste trabalho levam à conformações estruturais diferentes da encontrada para a levedura “*in natura*”. Em geral, observa-se que, de modo análogo aos valores encontrados para o teor de proteína (Tabela 6.7), os valores mais elevados de digestibilidade foram observados em ensaios em que se operou o secador na menor temperatura da placa de aquecimento ($T_w = 60^\circ\text{C}$), independentemente do mecanismo de remoção de umidade. Mediante a análise da eletroforese observa-se que as amostras A e B são as que apresentam bandas de massas molares maiores de (45-26,625 kDa; 20,1-16,95 kDa), e (26,625 e 20,1 kDa), ou seja, nas condições operacionais de menor temperatura da placa de aquecimento e carga de sedimento. A nova conformação estrutural permite que os sítios estejam ativos à ação das

enzimas. Os melhores valores também encontrados são para maior carga de SL e menor temperatura da placa de aquecimento (ensaio E), ou seja, apesar de formar *clusters* maiores, ainda assim, sua conformação permite que os sítios estejam ativos para atuação.

A nova conformação estrutural, resultante da operação de secagem, permite que os sítios ativos estejam liberados para atuação das enzimas proteolíticas pancreatina e tripsina. As demais amostras (C, D, F, G, H) apresentam bandas similares, que estão entre 45-6,512 kDa. No entanto, ocorre um processo de desnaturação térmica do material, que propicia uma nova conformação das moléculas individuais da proteína, formando agregados que não possuem sítios ativos disponibilizados para a atuação das enzimas.

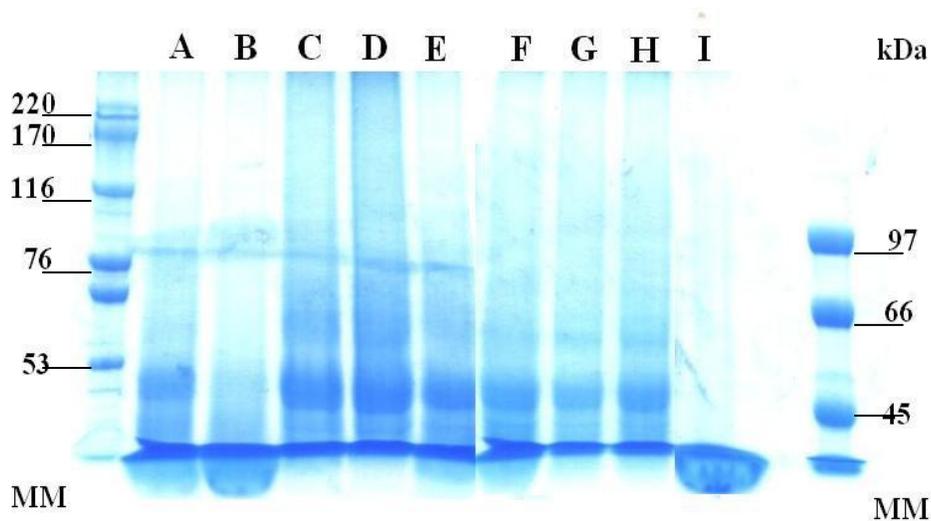


Figura 6.1: Eletroforese SDS- PAGE 7,5 % das amostras.

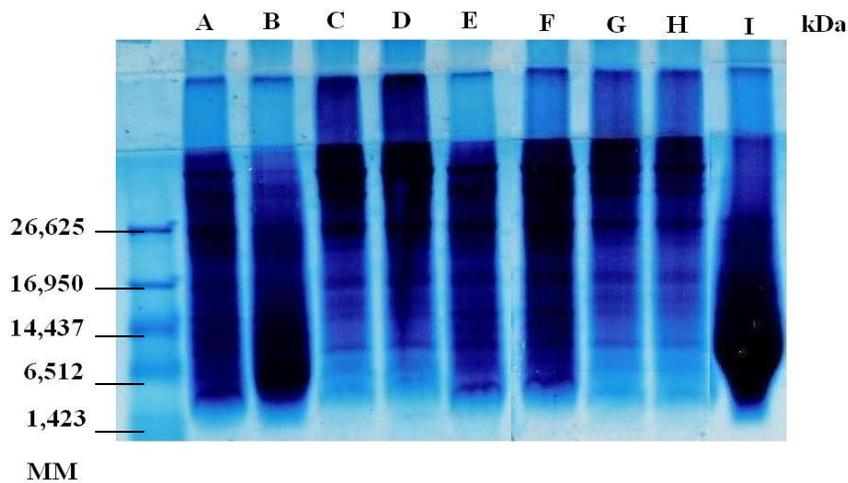


Figura 6.2: Eletroforese SDS- PAGE 15% das amostras.

Os teores valores de RNA presentes no pó do sedimento para as diversas condições operacionais de secagem, estão representados na Tabela 6.13. Nota-se que todos os valores de RNA presentes nas amostras de pó de sedimento de levedura, não excederam a quantidade recomendada para ingestão diária de 2g. De modo geral, observa-se que o sedimento apresenta maiores valores de RNA quando a temperatura da placa de aquecimento é maior, ou seja, em temperaturas mais altas ocorre a desnaturação da proteína conduzindo aos maiores valores de RNA.

Tabela 6.13: RNA presentes nas amostras após a secagem.

Ensaio	Amostras (W ₀ /T _w /N)	RNA (g/100g de amostra)
A	150/60/15	0,10
B	150/60/30	0,20
C	150/90/15	0,60
D	150/90/30	0,50
E	300/60/15	0,30
F	300/60/30	0,20
G	300/90/15	0,40
H	300/90/30	0,30

6.4. Conclusão

Neste capítulo, constatou-se que o teor de proteína encontra-se em valores entre 55,22% a 58,35%, resultados superiores quando comparados à secagem em que se utilizam outras configurações de secadores, a saber: tambor rotativo, *spray dryer*, leito de jorro. A variação da composição de proteína é afetada pelas condições operacionais do secador, notadamente da temperatura da placa de aquecimento que, quanto mais alta, provoca a desnaturação da proteína, assim como interfere na sua conformação estrutural. De posse dos valores dos teores de proteína para as diversas condições operacionais de secagem, determinou-se o perfil aminoacídico das amostras de material seco, verificando-se que apresentam valores de aminoácidos essenciais acima dos valores recomendados por uma proteína padrão. Verificou-se, quanto ao escore químico, que apenas os aminoácidos

sulfurados metionina + cisteína apresentam valores abaixo de 1,0. Já os valores da digestibilidade do aglomerado seco apresentam-se entre 10% e 20%, sendo altamente influenciando pelas condições de secagem, especialmente pela temperatura da placa de aquecimento.

Para ensaios conduzidos com menor temperatura da placa de aquecimento, obtiveram-se melhores resultados para a digestibilidade. Nesse caso, a menor temperatura da placa implica na menor temperatura final do material seco, minimizando a desnaturação da proteína e, por outro lado, alterando a sua conformação estrutural, de modo a disponibilizar sítios ativos à atuação das enzimas.

Observa-se, de modo global, que ao se processar a carga de sedimento de 150 g, utilizando-se 90 °C para a placa de aquecimento e rotação do impelidor de 30 rpm, obtém-se a melhor condição de operação do secador, pois conduz ao melhor desempenho quanto à qualidade do produto por apresentar maior teor de proteínas e presença de aminoácidos essenciais. Além disso, tendo em vista a presença de lisina, o material seco pode ser um importante complemento nutricional, principalmente em associação ao milho, indicado para suplementar dietas com deficiência neste tipo de aminoácido.

CAPÍTULO 7

SÍNTESE DOS RESULTADOS

A presente Tese de Doutorado teve como foco central a redução de volume de biomassa residuária de cervejaria, cujo destino, até então, era o simples descarte. Entendemos que a geração de resíduos industriais é um problema socioambiental, que deve ser tratado com seriedade e tecnicidade, inclusive com o enfoque de procurar transformá-lo em um co-produto e não simplesmente em descarte. Neste aspecto, verificou-se que o material de estudo na presente Tese, em virtude de ser obtido após o reuso por oito vezes nas dornas de fermentação para fabricação de cerveja, tinha suas propriedades qualitativas esgotadas. Dessa maneira, optou-se por utilizar a técnica de secagem com o secador atmosférico condutivo com agitação mecânica para a redução de volume do resíduo, tendo este sofrido um processo anterior de centrifugação, no qual a suspensão de levedura residuária pôde ser separada em um sobrenadante, que continha essencialmente etanol, e o precipitado, nomeado como sedimento, que é constituído basicamente de uma pasta concentrada de leveduras residuárias; este sedimento, por sua vez, foi submetido à secagem que viabilizou a obtenção do produto seco.

Antes, porém, de submeter o sedimento à secagem, houve a preocupação de caracterizar reologicamente tanto a suspensão de levedura residuária quanto o sobrenadante e o sedimento, uma vez que este último ao sofrer o processo de secagem altera sobremaneira suas características reológicas: de pasta a pó. Além disso, surgiu a necessidade da caracterização morfológica e física deste pó resultante, pois procurou-se avaliar, ainda que de forma preliminar, o seu emprego tanto como bioadsorvente quanto como complemento nutricional. A Figura 7.1 ilustra, de forma sintética, as etapas desenvolvidas na presente Tese de Doutorado.

No que se refere à etapa de caracterização reológica, apresentada e discutida no Capítulo 2, cabe ressaltar que a inexistência de parâmetros reológicos específicos sobre levedura residuária de cervejaria (*Saccharomyces cerevisiae*) na literatura foi o que impulsionou a determinar características exclusivas desse tipo de material. Os modelos reológicos foram úteis para relacionar propriedades reológicas da suspensão, do

sobrenadante e do sedimento de levedura com grandezas práticas como temperatura. A Tabela 7.1 apresenta os resultados obtidos na presente Tese.

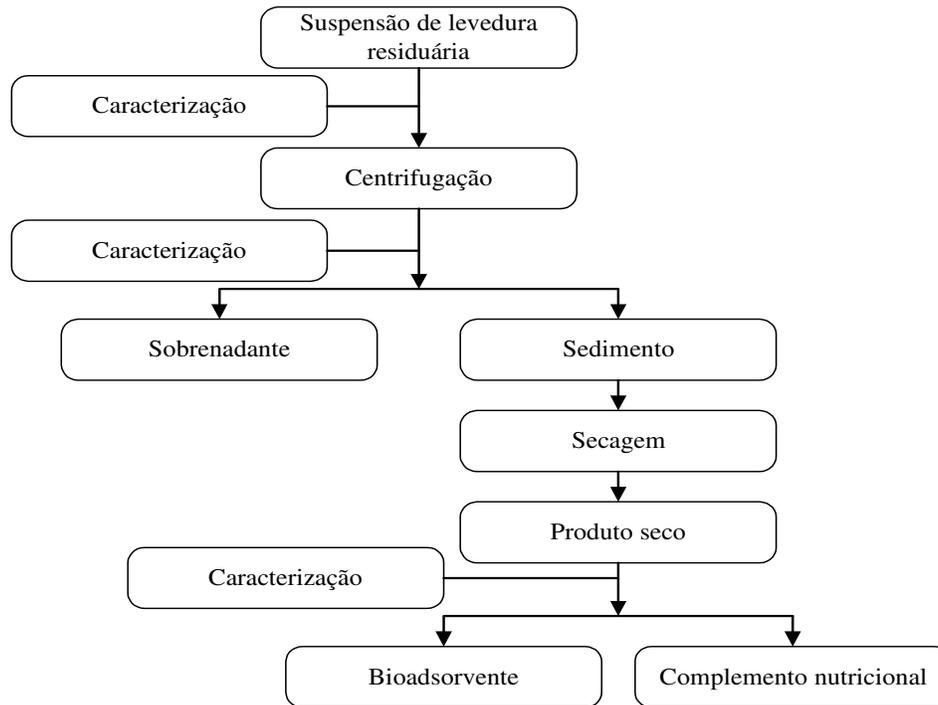


Figura 7.1: Etapas desenvolvidas na presente Tese de Doutorado.

Tabela 7.1: Modelos e parâmetros reológicos dos fluidos analisados na presente Tese.

Fluido	Modelo reológico	Parâmetros reológicos	Intervalo de aplicação
Suspensão residuária	$\tau = \mu \dot{\gamma}$	$\mu = 2,364 \times 10^{-2} - 3,788 \times 10^{-4} T$; μ em Pa.s; T em °C	$25^{\circ} \text{C} \leq T \leq 50^{\circ} \text{C}$
	$\tau = \tau_0 + \mu_p (\dot{\gamma})$	$\mu_p = 6,445 \times 10^{-3} - 4,780 \times 10^{-5} T$; $\tau_0 = 0,985 - 2,386 \times 10^{-2} T - 1,598 \times 10^{-4} T^2$; em Pa.s; τ_0 em Pa; T em °C	$50^{\circ} \text{C} \leq T < 75^{\circ} \text{C}$
Sobrenadante	$\tau = \mu \dot{\gamma}$	$\mu = 2,1 \times 10^{-3} - 3 \times 10^{-5} T$ μ em Pa.s; T em °C	$25^{\circ} \text{C} \leq T \leq 40^{\circ} \text{C}$
	$\tau = k (\dot{\gamma})^n$	$k = 2,9 \times 10^{-3} - 7,74 \times 10^{-5} T + 5 \times 10^{-7} T^2$; $n = 0,4029 - 2,107 \times 10^{-2} T - 1,29 \times 10^{-4} T^2$; k em Pa.s; T em °C.	$45^{\circ} \text{C} \leq T \leq 75^{\circ} \text{C}$
Sedimento	$\tau = k (\dot{\gamma})^n$	$k = 864,58 - 9,6319 T$ $n = -1,32 + 0,14 T - 3,87 \times 10^{-3} T^2 + 3,87 \times 10^{-5} T^3$; k em Pa.s; T em °C.	$25^{\circ} \text{C} \leq T \leq 45^{\circ} \text{C}$

Os estudos de secagem proporcionaram informações até o momento não conhecidas dos mecanismos envolvidos na secagem de pastas, como o sedimentação da levedura residuária, e em secadores condutivos, como o secador atmosférico condutivo com agitação mecânica utilizado nesta tese. Dependendo das condições operacionais do secador: carga de sedimento (W_0), temperatura da placa de aquecimento (T_w) e rotação do impelidor (N), predominaram algumas etapas de secagem, que influenciaram nas características morfológicas, no poder adsorptivo e na qualidade da levedura seca como complemento nutricional. Os resultados obtidos na etapa de secagem na presente Tese de Doutorado, e abordada no Capítulo 3, podem ser resumidos nas etapas apresentadas na Figura 7.2.

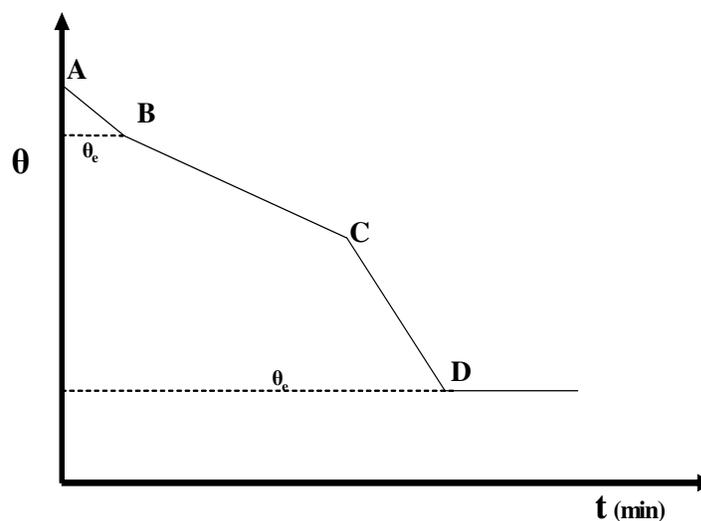


Figura 7.2: Curva característica de remoção de umidade.

Inicialmente, o material úmido colocado no secador por estar mais frio ajusta sua temperatura à do agente de secagem que, na presente tese, refere-se à placa de aquecimento da câmara de secagem bem como às esferas de vidro aquecidas, como pode-se observar no segmento AB da Figura 7.2. Esse estágio corresponde à evaporação da umidade livre do precipitado. O trecho BC, ainda na Figura 7.2, refere-se ao período de velocidade constante de remoção de umidade, ou seja, à formação de um grande aglomerado (*cluster* original de esferas e SL), principalmente para as condições amenas de secagem (alto W_0 , baixa T_w e baixa N). Esse aglomerado move-se constantemente no secador pela ação da rotação e durante esse período há remoção da umidade intersticial no interior desse enorme *cluster*. O ponto C corresponde ao fim do período de velocidade constante que, para o mecanismo proposto na presente tese, equivale-se à eclosão do *cluster* original. O trecho da curva CD

corresponde ao primeiro período de velocidade decrescente; na maioria dos casos de secagem, como na presente situação, a velocidade de secagem decresce linearmente. Associou-se a esta etapa a formação de pequenos aglomerados (estado elastoplástico) resultantes da eclosão do *cluster* original. Do ponto D em diante, ocorre o segundo período de velocidade decrescente, em que a umidade do material diminui até alcançar a umidade de equilíbrio. Nesta tese, equivale-se ao período da secagem do pó até o final da operação.

Verificou-se que o fenômeno da secagem do sedimento biomassa de levedura de recuperação pôde ser descrito por um processo de aglomeração, governado por pontes líquidas, decorrente da ação de capilaridade entre partícula e líquido, sendo este apresentando alta viscosidade aparente. Sendo assim, foi possível a proposição de um mecanismo de secagem, conforme ilustra a Figura 7.3. Este mecanismo é descrito como a sucessão entre os diversos estados de ligação entre o material particulado e o meio ligante: *encapsulado*, *capilar*, *funicular*, *pendular* e *seco*. Durante tais estados, em particular entre os estados encapsulado e capilar, ocorre a *coalescência* entre aglomerados maiores, combinando-se para formar grânulos, devido à agitação inerente ao secador e a colisão entre os aglomerados. Tais processos são governados pelos parâmetros operacionais do secador, sendo que em se tratando de uma secagem mais drástica, tem-se do estado encapsulado até o pendular e deste ao material seco.

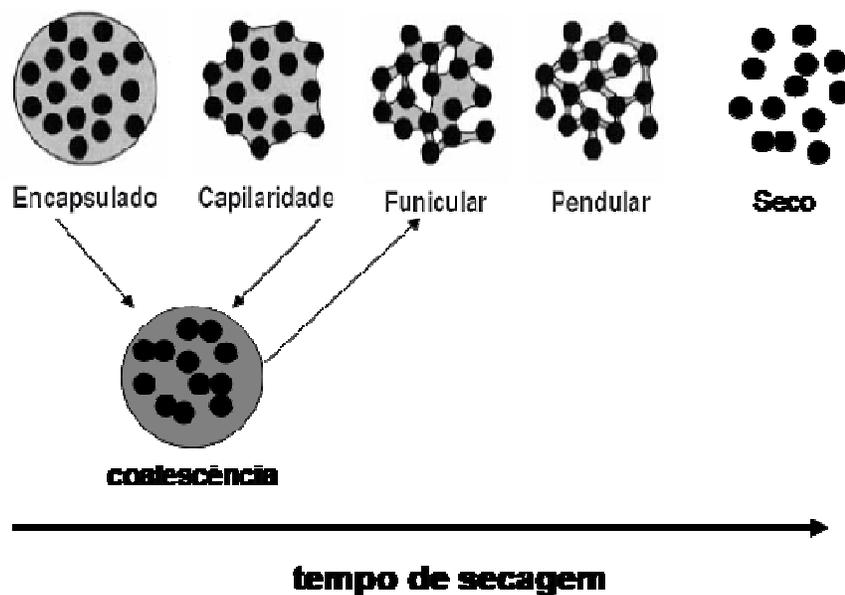


Figura 7.3: Mecanismo proposto, na presente Tese, para a secagem do sedimento da biomassa de levedura de recuperação

No que se refere à caracterização física e morfológica do produto seco obtido nesta Tese, cujo capítulo correspondente é o Capítulo 5, verificou-se que as condições operacionais afetam fortemente as características físicas do material obtido conforme consta na Tabela 7.2.

Tabela 7.2: Resumo das propriedades morfológica e física dos aglomerados de levedura.

W_0 (g)	T_w (°C)	N (rpm)	ϕ	m'	D' (μm)	d_{ps} (μm)	ρ_p (g/cm^3)	ε_p (%)	d_{poro} (Å)	a_s (m^2/g)
150	60	15	0,64	1,04	132,8	11,38	1,38	40,72	1081,50	0,39
150	60	30	0,63	1,04	120,1	9,54	1,38	37,20	667,00	0,37
150	90	15	0,63	0,98	136,3	10,25	1,39	39,33	849,00	0,31
150	90	30	0,65	1,07	77,6	5,49	1,39	30,53	537,00	0,40
300	60	15	0,65	1,20	281,1	22,47	1,41	42,70	1055,00	0,19
300	60	30	0,62	1,08	161,3	11,47	1,41	39,75	931,50	0,24
300	90	15	0,68	1,08	251,7	10,20	1,39	42,28	990,00	0,22
300	90	30	0,65	1,27	118,4	9,61	1,39	40,93	762,00	0,22

Percebe-se, por inspeção da Tabela 7.2, que a maior rotação do impelidor conduz a menores valores para os diâmetros médios de aglomerados. Isto pode ser explicado devido ao aumento da atrição entre as esferas de vidros e conseqüente redução dos *clusters*, principalmente na etapa final da secagem. Efeito contrário é observado com o aumento da carga de sedimento de levedura, pois apresenta maior volume de material (SL), o que leva a um processo de secagem mais lento acarretando, por via de conseqüência, *clusters* maiores, com elevado valores de diâmetro médio de poros, com menores valores para a área superficial. No caso da influência da temperatura da placa de aquecimento, verifica-se que o seu efeito é afetado pela influência dos outros parâmetros operacionais (W_0 e N). Quanto menor for a carga de material, observa-se que mesmo com a divisão rápida do grande aglomerado em tamanhos menores, em temperaturas mais baixas e rotação menores, ocorre a remoção mais lenta da umidade dos aglomerados menores, que ao final da secagem ainda apresentam uma estrutura mais coesa, refletindo assim em partículas com diâmetros, área superficial e porosidade maiores. Quanto maior a carga de material, a maiores temperaturas e menores rotações ocorre o predomínio da remoção da umidade constante do grande aglomerado, mas em temperaturas altas ocasiona a subdivisão mais rápida em aglomerados menores que influencia em valores menores de diâmetro de partícula, porosidade dos que os encontrados em maiores cargas e menores temperaturas.

A partir do produto seco e caracterizado, e segundo a Figura 7.1, a investigação subsequente residiu em avaliar duas possibilidades de aplicação deste produto: como bioadsorvente e como complemento nutricional.

No Capítulo 5 estudou-se a viabilidade do produto seco como bioadsorvente de soluções de íons metálicos e observou-se que em estudos preliminares este material possui alto poder adsorvivo na remoção dos íons metálicos, principalmente pelo íon metálico chumbo. O percentual encontrado de remoção aponta para um excelente bioadsorvente de íons metálicos presentes em solução aquosa em baixa concentração.

Quanto à utilização do produto seco como complemento nutricional, em particular sobre o seu valor nutritivo, avaliado no Capítulo 6, constatou-se que o teor de proteína encontrou-se em valores entre 55,22% a 58,35%, resultados superiores quando comparados a processos de secagem que se utilizam outras configurações de secadores, a saber: tambor rotativo, *spray dryer*, leito de jorro. A variação da composição de proteína é afetada pelas condições operacionais do secador, notadamente da temperatura da placa de aquecimento que, quanto maior, provoca a desnaturação da proteína, assim como interfere na sua conformação estrutural. O perfil aminoacídico das amostras de material seco, indicou a presença de valores de lisina acima dos valores recomendados por uma proteína padrão. Verificou-se, quanto ao escore químico, que apenas os aminoácidos sulfurados metionina + cisteína, apresentam valores abaixo de 1,0. Já os valores da digestibilidade do material seco, apresentam-se entre 10% e 20%, sendo altamente influenciando pelas condições de secagem, especialmente pela elevação da temperatura final do produto seco.

Para ensaios conduzidos com menor temperatura da placa de aquecimento, obtiveram-se melhores resultados para a digestibilidade. Nesse caso, a menor temperatura da placa implica na menor temperatura final do material seco, minimizando a desnaturação da proteína e, por outro lado, alterando a sua conformação estrutural, de modo a viabilizar sítios ativos disponibilizados na atuação das enzimas.

Observa-se, de modo global, que ao se processar a carga de sedimento de levedura de 150 g, utilizando-se 90 °C para a placa de aquecimento e rotação do impelidor de 30 rpm, obtém-se a melhor condição de operação do secador, pois conduz ao melhor desempenho quanto à qualidade do produto, por apresentar maior teor de proteínas, e presença de aminoácidos essenciais.

Capítulo 8

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Conclusões gerais

Como relatado nos capítulos anteriores, diversos estudos foram realizados com a levedura residuária de cervejaria com objetivo de se conhecer mais informações sobre o material de descarte. Os resultados dos estudos efetuados levaram, dentre outras, às seguintes constatações, as quais são consideradas as conclusões mais relevantes da presente Tese:

1. A levedura da espécie *Saccharomyces cerevisiae* de recuperação na forma original (suspensão) comporta-se reologicamente como um fluido newtoniano para temperaturas até 45°C, não-newtoniano para temperaturas entre 45 °C e 75 °C, o fluido passa ser não-newtoniano (plástico de *Bingham*). O sobrenadante comporta-se como um fluido newtoniano nas temperaturas de 25°C a 40°C. Na temperatura entre 45°C e 75°C o comportamento reológico deixa de ser um fluido newtoniano e segue o modelo da lei da potência, apresentando comportamento dilatante.

O sedimento caracterizou-se como um fluido não-newtoniano, com características pseudoplásticas (modelo de Ostwald-de-Waele) nas temperaturas de 25°C a 45°C, com redução do índice de consistência com o aumento da temperatura e os valores de n (índice de comportamento de fluxo) menores que a unidade.

2. As condições operacionais de secagem empregadas nesta Tese reduziram em média 77% em massa da carga de sedimento utilizada, ou seja, o secador mostra-se eficiente na redução do volume de resíduos gerados pela cervejaria. Tais condições operacionais também definem o mecanismo de secagem do sedimento residuário de levedura (obtido após a centrifugação da suspensão): remoção da umidade livre do material, remoção da umidade intersticial do grande aglomerado (*cluster* original de esferas e sedimento) formado após a remoção da umidade livre até sua eclosão, remoção da umidade dos pequenos aglomerados

formados com a eclosão e, por fim, a secagem do material na forma de pó até o tempo de secagem final. Nas condições mais brandas de operação do secador (maior carga, menor temperatura da placa de aquecimento e menor rotação do impelidor) ocorrem as quatro etapas distintas da secagem, enquanto que nas condições mais drásticas (menor carga, maior temperatura e maior rotação do impelidor) apenas três etapas, devido à rápida eclosão do *cluster original* em aglomerados menores e sua rápida remoção de umidade. Além disso, as diversas etapas ocorridas na secagem do sedimento também podem ser explicadas por meio do processo de desaglomeração que incluem as etapas de encapsulamento, capilaridade, funicular, envolvendo a coalescência, em que o corpo coloidal poroso-capilar do tipo disperso-ligado, apresenta o fenômeno de *stickiness*, até ser completamente seca, levando à formação de aglomerados com características polidispersa, no formato da partícula, do tipo anguloso e subanguloso, e dispersão na distribuição de tamanho médio de partículas. O valor médio da esfericidade é 0,64, que se trata de um valor intermediário entre o alongado, $\phi = 0,45$, e o muito esférico, $\phi = 0,97$. Os valores de esfericidade tendem ser maiores para operações mais drásticas de secagem (150 g/ 90°C/ 30 rpm), em especial quanto à influência da temperatura. Em tais situações, o tempo de remoção de umidade é baixo, o que expõe os aglomerados, já secos, a um tempo maior de atrição entre eles, entre eles e a câmara de secagem e impelidor, levando, inclusive, a um processo de redução de tamanho de partículas, alterando, com isso, a forma das mesmas. Já os maiores valores para os diâmetros dos aglomerados estão relacionados com a utilização da maior carga de SL. Existe, nesta situação, o predomínio das etapas capilar e funicular, para menores valores de temperatura da placa de aquecimento e de rotação, acarretando maiores valores diâmetro de Sauter. As condições mais drásticas de operação do secador, as quais ocorrem na menor carga de SL, maior temperatura da placa de aquecimento e rotação do impelidor, ocasionam a passagem mais rápida do estágio encapsulado ao pendular, favorecendo a atrição dos aglomerados formados, entre si, bem como a placa de aquecimento e com as paredes das palhetas do impelidor.

3. O valor médio, para a massa específica do sedimento de levedura seco, de 1,39 g/cm³ é igual ao valor reportado por Gimenes *et al.* (1996). Os valores dos diâmetros médios de poros indicam que o produto resultante da secagem é de natureza macroporosa em qualquer situação operacional utilizada na presente Tese. Contextualizando os efeitos dos parâmetros operacionais ($W_0/T_w/N$) nas propriedades dos aglomerados secos de levedura, percebe-se

que a maior rotação do impelidor conduz a menores valores para os diâmetros médios de aglomerados. Isto pode ser explicado devido ao aumento da atrição entre as esferas de vidros e conseqüente redução dos *clusters*, principalmente na etapa final da secagem. Efeito contrário é observado com o aumento da carga de SL, pois apresenta maior volume de material (SL), o que leva a um processo de secagem mais lento acarretando, por via de conseqüência, *clusters* maiores, com elevado valores de diâmetro médio de poros, com menores valores para a área superficial. No caso influência da temperatura da placa de aquecimento, verifica-se que o seu efeito é afetado pela influência dos outros parâmetros operacionais (W_0 e N).

4. A porcentagem removida pelo sedimento na forma de pó para todos os íons metálicos mostra que a biomassa seca de levedura de recuperação oriunda de cervejarias pode ser aproveitada como bioadsorvente de íons metálicos presentes em solução aquosa em baixa concentração, principalmente com relação ao chumbo com cerca de 90% de remoção.

5. Na avaliação do valor nutritivo do precipitado da biomassa residuária de leveduras *Saccharomyces cerevisiae*, observa-se, de modo global, que os valores encontrados para o teor de proteína, entre 55,22% a 58,35%, mostram-se superiores ao encontrados na secagem por outras configurações de secadores, como: tambor rotativo, *spray dryer*, leite de jorro. A presença de um alto valor de lisina indica que este produto seco pode ser um importante complemento nutricional, principalmente em associação ao milho, ou para suplementar dietas com deficiência neste tipo de aminoácido.

A melhor condição operacional utilizado no processo de secagem em relação à redução foi para menores cargas de sedimento, maior temperatura da superfície de aquecimento e rotação do impelidor. Dependendo da aplicabilidade, se seja destinada para alimentação animal o melhor seria utilizar um material que fosse seco com menores cargas, maiores temperaturas e rotações. Já para utilização como bioadsorvente seria a seca em maiores temperaturas já que se observou que o chumbo remove cerca de 90% dos íons presentes na solução.

O fato da levedura possuir facilidade a incorporação de metais à baixa concentração, é uma vantagem para melhores valores nutricionais onde estes metais são fisissorvidos e, portanto, ele pode ser facilmente, dessorvido em função de pH. No caso de

alimentos ele pode ser desorvido no estômago ou no intestino de animais, pois nestas regiões os pHs são extremamente ácidos ou básicos.

Sugestões para trabalhos futuros

Mesmo tendo sido realizado um estudo sobre a secagem do sedimento da levedura residuária de cervejaria, a análise das informações contidas neste texto revela uma série de temas que poderão ser investigados em pesquisas futuras. A seguir são citados alguns destes:

1. Análise química detalhada da suspensão, do sobrenadante e do sedimento.
2. Estudo da viscoelasticidade do sedimento em reômetro controlado por tensão CS.
3. Estudar com profundidade operações de separação líquido/sedimento utilizando hidrociclones, filtros, com interesse particular na fase sólida.
4. Avaliar o secador utilizado na presente Tese, com modificação à vácuo.
5. No estudo de secagem, com o secador atmosférico condutivo, avaliar o efeito da carga de inertes enquanto parâmetro operacional.
6. No estudo de secagem, verificar a temperatura de transição vítrea do sedimento de levedura.
7. No estudo de caracterização do pó do sedimento, fazer uso de “softwares” de análise de imagens de fotografias digitais, para determinar os fatores de forma: comprimento do menor eixo, alongamento, arredondamento, esfericidade.
8. Nos ensaios de bioadsorção, realizar estudos do pó em colunas de leito fixo.
9. Nos ensaios de bioadsorção, com o pó do sedimento de levedura, avaliar o efeito do pH inicial da solução de metal, concentração inicial dos íons metálicos e do tamanho das partículas enquanto parâmetro operacional.
10. Determinar as isotermas de adsorção do pó do sedimento de levedura.
11. Determinar a cinética do processo de adsorção de soluções de íons metálicos pelo pó do sedimento de levedura.
12. Realizar estudos biológicos utilizando o pó do sedimento de levedura como única fonte protéica em dietas de alimentação animal.
13. Quantificar os ácidos ribonucléicos presentes no pó do sedimento de levedura.

Capítulo 9

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL-ASHEH, S., DUVNJAK, Z. Adsorption of Copper and Chromium by *Aspergillus carbonarius*. *Biotechnology Progress*, v.11, p. 638-642, 1995.
- AHLUWALIA, S.S. e GOYAL.D. Microbial and plant derived biomass for removal of metals from wastewater. *Bioresource Technology*, v.98, p. 2243-2257, 2007.
- ALLEN, T. Particle size measurement: surface area and pore size determination. 5th Ed. Londres: Chapman & Hall, v.2, 248p, 1997.
- ALVES, A.F. Separação de levedura da fermentação alcoólica em hidrociclones. Uberlândia: Faculdade Federal de Uberlândia, 2006. 154p. Dissertação (Mestrado)
- ALVIM, I.D.; SGARBIERI, V.C.; CHANG, T.K. Desenvolvimento de farinhas mistas extrusadas à base de farinha de milho, derivados de levedura e caseína. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 22, n.2, p. 170-176, 2002.
- ARAÚJO, G. S. Estudos de parâmetros texturais para argamassas de revestimento através da análise de imagens. Vitória: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Espírito Santo, 2001. 104p. Dissertação (Mestrado).
- ARAÚJO, L.F.; JUNQUEIRA, O.M.; LOPES, E.L.; ARAÚJO, C.S. da S., ORTOLAN, J.H., DE LAURENTIZ, A.C. Utilização da levedura desidratada (*Saccharomyces cerevisiae*). *Ciência Rural*, v.36, n.5, p. 1576- 1581, 2006.
- ARAÚJO, E.M., MENEZES, H.C. Composição centesimal, lisina disponível e digestibilidade *in vitro* de proteínas de fórmulas para nutrição oral ou enteral. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 25, n.4, p.768-771, 2005.
- BACCARIN, A. e PEZZATO, L.E. Efeito da utilização da levedura desidratada de álcool em dietas para tilápia-do-nilo. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.36, n.3, p. 549-556, 2001.
- BARBOSA, J.G.; DA SILVA, L. DA P.; DE OLIVEIRA, E.M.; PEREIRA, W.E.; NETO, A.C.; DE OLIVEIRA, M.R.T.; DE MEDEIROS, A.N.; MOTAS, J. K. DE M.

Efeitos da inclusão da levedura seca (*Saccharomyces cerevisiae*) sobre a carcaça e na composição da carne de coelhos. *Ciência Animal Brasileira*, v.8, n.1, p.51-58, 2007.

BAKKALOGLU, I.; BUTTER, T.J.; EVISON, L.M.; HOLLAND, F.S.; HANCOCK, I.C. Screening of various types biomass for removal and recovery of heavy metals (Zn, Cu, Ni) by biosorption, sedimentation and desorption. *Water Science Technology*, v.38, n.6, p. 269-277, 1998.

BINGOL, A.; UCUN, H.; BAYHAN, Y.K.; KARAGUNDUZ, A.; CAKICI, A.; KESKINLER, B. Removal of chromate anions from aqueous stream by a cationic surfactant-modified yeast. *Bioresource Technology*, v. 94, p. 245–249, 2004.

BRUIN, S. e LUYBEN, K. C. A. M. Drying of food materials: A review of recent developments. In: MUJUMDAR, A. S. *Advances in Drying*. Montreal: McGraw-Hill, 1980, v. 1, p. 155-215.

BELL, L. N. e TOUMA, D. E. Glass transition temperature determined using a temperature-cycling differential scanning calorimetry. *Journal of Food Science*, v. 61, n. 4, p. 807-810, 1996.

BELL, L. N. e HAGEMAN, M. J. Differentiating between the effects of water activity and glass transition dependent mobility on a solid state chemical reaction: aspartame degradation. *Journal of Agriculture Food Chemical*, v. 42, p. 2388-2401, 1994.

BRENNAN, J. G.; HERRERA, J.; JOWITT, R. A study of some of the factors affecting the spray drying of concentrated orange juice on a laboratory scale. *International Journal of Food Science and Technology*, v. 6, n. 3, p. 295-307, 1971.

BRUIN, S. e LUYBEN, K. C. A. M. Drying of food materials: A review of recent developments. In: MUJUMDAR, A. S. *Advances in Drying*. Montreal: McGraw-Hill, v.1, p. 155-215, 1980.

BUERA, M. P. e KAREL, M. Effect of physical changes on the rates of nonenzymic browning and related reactions. *Food Chemistry*, v. 52, p. 167-173, 1995.

CÂMARA, F. T.; SANTO, J. L.; SILVA, E. A.; FERREIRA, M. C. Distribuição volumétrica e espectro de gotas de bicos hidráulicos de jato plano de faixa expandida XR11003. *Engenharia Agrícola: Jaboticabal*, v. 28, n. 4, p. 740-749, 2008.

- CANUTO, M.F.C.S.; FERREIRA, J.M.; DA SILVA, F.L.H.; ALSINA, O.L.S.; OLIVEIRA, L.S.C.; CAVALCANTE, E.B.; GOMES, W.C.; MEDEIROS, M.R. Remoção do íon metálico (Cd^{+2}) utilizando resíduo da indústria alcooleira. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 22, p. 29-33, 2007.
- CHEN, H.; ZHAO, Y.; WANG, A. Removal of Cu(II) from aqueous solution by adsorption onto acid-activated palygorskite. *Journal of Hazardous Materials*, v.149, p.346-354, 2007.
- CHEN, C., WANG, J. Influence of metal ion characteristics on their biosorption capacity by *Saccharomyces cerevisiae*. *Applied Microbiology Biotechnology*, v.74, p. 911-917, 2007.
- CHUY, L. E. e LABUZA, T. P. Caking and stickiness of dairy-based food powders as related to glass transition. *Journal of Food Science*, v. 59, n. 1, p. 43-46, 1994.
- COLDEBELLA, I.J. e NETO, J.R. Farelo de soja na alimentação de alevinos de jundiá (*Rhamdia quelen*). *Ciência Rural*, v.32, n.3, p.499-503, 2002.
- COLLARES, F.P. Desprendimento de filmes de pastas alimentícias durante a secagem sobre superfícies de sólidos e suas relações com a transição vítrea. Campinas: Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2001, 205p. Tese (Doutorado).
- COSTA, L. F. *Revista eletrônica Nutritime*, v.1, n.1, p.01-06, 2004.
- COSTA, C. A. Sorção de Íons Cobre, Níquel e Zinco com o Rejeito do Beneficiamento de Carvões e Outros Materiais Alternativos. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS, 64 p, 1998. Dissertação (Mestrado)
- ÇABUK, A.; AKAR, T.; TUNALI, S.; GEDIKLI, S. Biosorption of Pb(II) by industrial strain of *Saccharomyces cerevisiae* immobilized on the biomatrix of cone biomass of *Pinus nigra*: equilibrium and mechanism analysis. *Chemical Engineering Journal*, v.131, p. 293–300, 2007.
- DACANAL, G. C. Estudo da granulação de suco de acerola desidratado em leite fluidizado. Campinas: Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2005, 112p. Dissertação (Mestrado).

- DAUD, W.R.; BIN, W.; ARMSTRONG, W.D. Conductive drying characteristics of gelatinized rice starch. *Drying Technology*, v. 6, n. 4, p. 655-674, 1988.
- DIAS, L. F. L. Avaliação de algumas propriedades físicas de grãos de café (*coffea arabica*). Marechal Cândido Rondon: Programa de Pós-Graduação em Agronomia, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2007, Dissertação (Mestrado)
- DOWNTON, G. E.; FLORES-LUNA, J. L.; KING, C. J. Mechanism of stickiness in hygroscopic, amorphous powders. *Industrial Engineering Chemical Fundamentals*, v. 21, n. 4, p. 447-451, 1982.
- DULLIEN, F. A. L. Porous Media. Fluid Transport and Pore Structure. 2. Ed. London: Academic Press Limited, 567p, 1992.
- FARIA, N., PONS, M.N. FEYO DE AZEVEDO, S., ROCHA, F.A., VIVIER, H. quantification of morphology of sucrose crystals by image analysis. *Powder Technology*, v. 133, p. 54-67, 2003.
- FARIA, H.G.; SCAPINELLO, C.; FURLAN, A.C.; MOREIRA, I.; MARTINS, E.N. Valor nutritivo das leveduras de recuperação (*Saccharomyces sp.*), seca por rolo rotativo ou “*spray-dry*”, para coelhos em crescimento. *Revista Brasileira de Zootecnia*, v. 29, n.6, p. 1750-1753, 2000.
- FERASSE, J.H.; ARLBOSSE, P.; PUAUX, J. P.; LECOMTE, D. Study of indirect contact drying of agitated sewage sludge. In INTERNATIONAL DRYING SYMPOSIUM, XII, 2000, Netherlands. Proceedings of the 12th International Drying Symposium, 2000, paper n. 25.
- FERRY, J. D. Viscoelastic properties of polymers. 3th Ed. New York: John Wiley & Sons, 672p., 1980.
- FERREIRA, J.M.; MELO, J.C.S.; CONRADO, L.S.; VILAR, E.O.; CAVALCANTI, E.B.; ALSINA, O.L.S.; SILVA, F.L.H. Estudo da remoção do cádmio em efluentes de indústrias petroquímicas utilizando a *Saccharomyces Cerevisiae*. In: III Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2005.
- FLINK, J. M. Structure and structure transitions in dried carbohydrate materials. In: Peleg, M; Bagley, E. B. Physical Properties of Foods. Westport: The AVI Publishing Company, p. 473-521, 1983.

- FREIRE, J. T. Secagem de pastas em leite de Jorro. In: Freire, J. T.; Sartori, D. J. M. Tópicos especiais em secagem: São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, p. 43-81, 1992.
- FURUYA, W.M.; SERON, S.; VARGAS, L.; HAYASHI, C.; FURUYA, V.R.B.; SOARES, C.M. Níveis de levedura desidratada “*spray-dryer*” na dieta de alevinos revertidos de tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*). *Ciência Rural*, v.30, n.4, p. 699-704, 2000.
- GAIOTO, J. R. Utilização de levedura de cana-de-açúcar (*Saccharomyces cerevisiae*) e seus subprodutos na alimentação de juvenis de pintado (*Pseudoplatystoma coruscans*). São Paulo: Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, 2005. 87p. Dissertação (Mestrado)
- GIMENES, M.L, LIEBSCH, A., OLIVEIRA, C.A. Secagem de leveduras residuais do processo de produção de etanol em *spray dryer*. In SEMINÁRIO DE HIDRÓLISE ENZIMÁTICA E BIOMASSAS – SHEB, V, 1996, Maringá- PR. Proceedings Seminar on Enzymatic Hydrolysis of Biomass, 1996. v. CDRom, 6p.
- GOFF, H. D. Low-temperature stability and the glassy state in frozen foods. *Food Research International*, v. 25, n. 4, p. 317-325, 1992.
- GÖKSUNGUR, Y.; ÜREN, S.; GÜVENÇ, U. Biosorption of cadmium and lead ions by ethanol treated waste baker’s yeast biomass. *Bioresource Technology*, v. 96, p.103–109, 2005.
- GOYAL, N.; JAIN, S.C.; BANERJEE, U.C. Comparative studies on the microbial adsorption of heavy metals. *Advances in Environmental Research*, v. 7, p. 311–319, 2003.
- GUILHERME, R. DE F.; CAVALHEIRO, J.M.O.; DE SOUZA, P.A.S. Caracterização química e perfil aminoacídico da farinha de silagem de cabeça de camarão. *Ciência Agrotécnica*, v.31, n.3, p. 793-797, 2007.
- HALÁSZ, A., LASZTITY, Y. R. Use of yeast biomass in food production. Boca Raton: CRC Press Inc, 1991, p. 403-467.
- HAN, R.; LI, H.; LI, Y.; ZHANG, J.; XIAO, H.; SHI, J. Biosorption of cooper and lead ions by waste beer yeast. *Journal of Hazardous Materials*, b137, p. 1569-1576, 2006.

- HYND, J. Drying of whey. *Journal of the Society of Dairy Technology*, v. 33, n. 2, p. 52-54. 1980.
- INCROPERA, F.P. e DEWITT, D.P. *Fundamentos de transferência de calor e massa*. 4.ed, Rio de Janeiro, Editora LTC, 1998.
- JUNQUEIRA, O.M.; SILZ, L.Z.T.; ARAÚJO, L.F.; PEREIRA, A.A.; DE LAURENTIZ, A.C.; FILARDI, R. DA S. Avaliação de níveis e fontes de proteína na alimentação de leitões na fase inicial de crescimento. *Revista Brasileira de Zootecnia*, v.37, n.9, p.1622-1627, 2008.
- KAPOOR, A. e VIRARAGHAVAN, T. Fungal biosorption – an alternative treatment option for heavy metal bearing wastewaters: A Review. *Bioresource Technology*, v.53, p. 195-206, 1997.
- KRATOCHVIL, D. e VOLESKY, B. *Advances in the Biosorption of Heavy Metals*. TIBTECH, v. 16, p. 291-300, 1998.
- KRISHNA R., WESSENLIGH J. A., “The Maxwell-Stephan approach to mass transfer”, *Chem. Eng. Sci.*, v.52, p.861, 1997.
- LAZAR, M. E.; BROWN, A. H.; SMITH, G. S.; WANG, F. F.; LINDQUIST, F. E. Experimental production of tomato powder by spray drying. *Food Technology*, v. 10, p. 129-134, 1956.
- LAITINEN, N.; ANTIKAINEN, O.; YLIRUUSI, J. Does a powder surface contain all necessary information for particle size distribution analysis? *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, v.17, p. 217–227, 2002
- LEVINE, H.; SLADE, L. Interpreting the behavior of low moisture foods. In: Hardman, T. M. *Water and food quality*. London: Elsevier, p. 71-134, 1989.
- MALIK A. Metal bioremediation through growing cells. *Environmental International*, v. 30, p. 261–78, 2004.
- MASSARANI, G. *Problemas em sistemas particulados*. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 112p., 1984.
- MCLANE, M. *Sedimentology*. New York: Oxford University Press, 1995. 423 p.

- MELO, K. P.; CREMASCO, M. A. Performance of Mechanically Shaken Indirect Contact Atmospheric Dryer in Drying Pastelike Materials. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 21, n. 3, p. 487-495, 2004.
- MROWIEC, M., CIESIELCZYK, W. Fluidized-bed dryer for paste materials. *International Chemical Engineering*, v. 17, n. 2, p. 373-379, 1977.
- MUTER, O.; LUBINYA, I.; MILLERS, D.; GRIGORJEVA L.; VENTINYA, E.; RAPOPORT, A. Cr(VI) sorption by intact dehydrated *Candida utilis* cells in the presence of other metals. *Process Biochemistry*, v. 38, p. 123-131, 2002.
- NETO, M.A. DA T.; MOREIRA, J.A.; BERTO, D.A.; MIGUEL, W.C.; SCHAMMASS, E.A. Níveis de proteína bruta em dietas comerciais para suínos em crescimento e terminação. *Revista Brasileira de Zootecnia*, v.37, n.1, p.103-108, 2008.
- NICÁCIO, S. Estudo a cinética da secagem de leveduras para uso como fonte protéica na ração animal. Campina Grande, Universidade Federal de Campina Grande, 2002, 70p. Dissertação (Mestrado).
- OLIVEIRA, C.A.; LIEBSCH, A.E.; GIMENES, M.L. Características de leveduras secas obtidas em *spray dryer*. In: XXIV Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, Uberlândia, p.259-264, 1996.
- ÖZER, A. e ÖZER, D. Comparative study of the biosorption of Pb(II), Ni(II) and Cr(IV) ions onto *S. cerevisiae*: Determination of biosorption heats. *Journal of Hazardous Materials*, b100, p. 219–229, 2003.
- PADMAVATHY, V.; VASUDEVAN, P.; DHINGRA, S.C. Biosorption of nickel(II) ions on Baker's yeast *Process Biochemistry*, v. 38, p. 1389- 1395, 2003.
- PADMAVATHY, V.; VASUDEVAN, P.; DHINGRA, S.C. Thermal and spectroscopic studies on sorption of nickel(⁺²) ion on protonated baker's yeast. *Chemosphere*, v. 52, n.10, p.1807-1817, 2003.
- PANDOLFELLI, V.C.; OLIVEIRA, I.R.; STUDANT, A.R.; PILEGGI, R.G. Dispersão e empacotamento compressível e Aitcin-Faurin Modificado. *Princípios e Aplicações em Processamento de Partículas*. Fazenda Arte Editorial, São Paulo, 2000, 224p.
- PAPADAKIS, S. E. e BAHU, R. E. The sticky issues of drying. *Drying Technology*, v. 10, n. 4, p. 817- 837, 1992.

- PASLEY, H.; HALOULOS, P.; LEDIG, S. Stickiness – A comparison of test methods and characterization parameters. *Drying Technology*, v. 13, n. 5, p.1587-1601, 1995.
- PARK, J.K.; LEE, J. W.; JUNG, J. Y. Cadmium uptake capacity of two strains of *Saccharomyces cerevisiae* cells. *Enzyme and Microbial Technology*, v.33, p. 371-378, 2003.
- PIETSCH, W. An interdisciplinary approach to size enlargement by agglomeration. *Powder Technology*, v. 130; n. 1, p. 8-13, 2003.
- PIMENTEL, A.M. Utilização da técnica de eletroforese em genética florestal. Série técnica. IPEF, Piracicaba, v.5, n.15, p.1-27, 1988.
- PIRES, C.V.; OLIVEIRA, M.G. DE A.; ROSA, J.C.; COSTA, N.M.B. Qualidade nutricional e escore químico de aminoácidos de diferentes fontes protéicas. *Revista Ciência e Tecnologia*, v. 26, n.1, p.179-187, 2006.
- PONS, M.N.; VIVIER ,H.; BELAROU, K.; BERNARD-MICHEL, B.; CORDIER, F.; OULHANA, D.; DODDS, J.A. Particle morphology: from visualisation to measurement. *Powder Technology* , v. 103, p..44–57, 1999.
- RAMALHO, J. B. V. DA S.; OLIVEIRA, M. C. K. Metodologia para determinação da distribuição do diâmetro de gotas em emulsões de petróleo do tipo água-óleo por difração a laser. Rio de Janeiro: Boletim Técnico Petrobrás, v.42, n. 1, p. 72-77, 1999.
- RHEINBOLDT, R.H.H.; LEIMER, K.H.; ROSELL, C.E.V. Sangria e secagem de levedura – Processo CTC: São Paulo: COPERSUCAR, 1987, p. 8-12. Boletim Técnico.
- ROCHA, A.P.T.; ALSINA, O.L.S.; SILVA, V.S.; DA SILVA, F.L.H. Cinética de produção de levedura seca em leito de jorro. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v.12, n.1, p.81-86, 2008.
- ROOS, Y. Characterization of food polymers using state diagrams. *Journal of Food Engineering*, v. 24, n. 3, p. 339-360, 1995.
- SANTIN, A. P. Estudo da secagem da inativação de leveduras (*Saccharomyces cerevisiae*). Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 1996. 150p. Dissertação (Mestrado).
- SANTOS, M.S. Cervejas e Refrigerantes. São Paulo: CETESB, 2005, 58p.

- SANTUCCI, M.C.C.; ALVIM, I.D.; DE FARIA, E.V.; SGARBIERI, V.C. Efeito do enriquecimento de biscoitos tipo água e sal, com extrato de levedura (*Saccharomyces sp.*). *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 23, n.3, p.441-446, 2003.
- SGARBIERI, V.C. *Proteínas em alimentos protéicos: propriedades, degradações, modificações*, São Paulo: Livraria Varela, 1996, 517p.
- SILVA, J.D.B., GUIM, A., DA SILVA, L. DA P.G., JACOME, I.M.T.D., GALÃO, A.F., ALMEIDA, M.M., PEREIRA, V.O. Utilização de diferentes níveis de levedura (*Saccharomyces cerevisiae*) em dietas e seus efeitos no desempenho, rendimento da carcaça e gordura abdominal em frangos de cortes. *Acta Scientiarum Animal Sciences*, v.25, n.2, p.285-291, 2003.
- SILVA, A. S. M. *Dosagem de concreto pelos métodos de empacotamento e Aïtcin-Faury modificado*. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004. 124p. Dissertação (Mestrado).
- SOUSA, R. T. *Caracterização e Utilização do Bagaço da Cerveja para o Consumo humano*. Ponta Grossa, 2003. STRUMILLO, C.; MARKOWSKI, A.; KAMINSKI, W. Modern developments in drying of pastelike materials. In *Advances in Drying*, v. 2., Mujumdar, A.S., Ed.; McGraw Hill: Washington, DC, 1983. Cap. 6, 193–231.
- SOUZA, F. V. *Propriedades estruturais de misturas binárias de sólidos*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2001, 119p. Dissertação (Mestrado).
- SOUZA, D. O. C. *Granulação de alimentos: caracterização morfológica das partículas e modelagem matemática do processo*. Campinas: Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2007, 173p. Dissertação (Mestrado),
- STRUMILLO, C.; MARKOWSKI, A.; KAMINSKI, W. Modern developments in drying of pastelike materials . In: Mujumdar, A.S. *Advances in Drying*, Ed. McGraw Hill: Washington, DC, 1983. v. 2, cap. 6, 193–231.
- STRUMILLO, C. e KUDRA, T. *Drying: principles, applications and design*. New York: Gordon and Breach Science Publishers, 448p, 1986.
- SUH, J.H.; YUN, J.W.; KIM, D. S. Cation (K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) exchange in Pb^{2+} accumulation by *Saccharomyces cerevisiae*. *Bioprocess Engineering*, v.21, p. 383-387, 1999.

- SZTABERT, Z.T. Size selection of vacuum contact dryer with mechanically mixed particulate materials. *Drying Technology*, v.7, n. 1, p. 71-85, 1989.
- TURCHIULI, C.; ELOUALIA, Z.; EL MANSOURI, N.; DUMOULIN, E. Fluidised bed agglomeration: Agglomerates shape and end-use properties. *Powder Technology*, v. 157, p. 168 – 175, 2005
- VEGLIO, F. E BEOLCHINI, F. Removal of metals by biosorption: a review. *Hydrometallurgy*, v.44, p. 301-316, 1997.
- VIANNA , L.N.L; ANDRADE, M.C.; NICOLI J.R. Screening of waste biomass from *Saccharomyces cerevisiae*, *Aspergillus oryzae* and *Bacillus lentus* fermentations for removal of Cu, Zn and Cd by biosorption. *World Journal Microbiology Biotechnology*, v.16, p. 437-440, 2000.
- VIEIRA, R.H.S.F. e VOLESKY, B. Biosorption: A solution to pollution? *International Microbiology*, v.3, p. 17-24, 2000.
- VILELA, E.S.D.; SGARBIERI, V.C.; ALVIM, I.D. Determinação do valor protéico de células de leveduras íntegras, autolisado total e extrato de levedura (*Saccharomyces sp.*). *Revista de Nutrição*, v.13, n.3, p. 185-192, 2000.
- VILELA, E.S.D., SGARBIERI, V.C., ALVIM, I.D. Valor nutritivo da biomassa de células íntegras do autolisado e do extrato de levedura originária de cervejaria. *Revista de Nutrição*, v.13, n.2, p. 127-134, 2000.
- VOLESKY, B. *Biosorption of heavy metals*, Boston, USA, CRC Press Inc, 396p, 1990.
- VOLESKY, B. “Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century”. *Hydrometallurgy*, v.59, p. 203-216, 2001.
- WADELL, H. Volume, shape and roundness of rock particles. *Journal of Geology*, v. 40, p. 443-451, 1932.
- WANG, J. Biosorption of copper (II) by chemically modified biomass of *Saccharomyces cerevisiae*. *Process Biochemistry*, v.37, p. 847–850, 2002.
- WANG, J. E CHEN, C. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review. *Biotechnology Advances*, v.24, p. 427–451, 2006

- WILHELMI, B.S. e DUNCAN, J.R. Reusability of immobilized *Saccharomyces cerevisiae* with successive copper adsorption – desorption cycles. *Biotechnology Letters* v. 18, n.5, p. 531-536, 1996.
- WHITE, K. L. e BELL, L. N. Glucose loss and Maillard browning in solids as affected by porosity and collapse. *Journal of Food Science*, v. 64, n. 6, p. 1010-1014, 1999.
- WHITE, G. W. e CAKEBREAD, S. H. The glassy state in certain sugar-containing food products. *Journal of Food Technology*. v.1, n.1, p. 73-82, 1966.
- YAMADA, E. A.; ALVIM, I.D.; SANTUCCI, M.C.C.; SGARBIERI, V.C. Composição centesimal e valor protéico de levedura residual da fermentação etanólica e de seus derivados. *Revista de Nutrição*, v. 16, n. 4, p. 423-432, 2003.
- ZANUTTO, C.A., MOREIRA, I., FURLAN, A.C., SCAPINELLO, C. MURAKAMI, A.E. Utilização da levedura de recuperação (*Saccharomyces sp.*), seca por rolo rotativo ou por *spray-dry*, na alimentação de leitões na fase inicial. *Acta Scientiarum*, v. 21, n. 3, p.705-710, 1999.
- ZOUBOULIS, A.; ROUSOU, E. G.; MATIS, K.A.; HANCOCK, I.C. Removal of toxic metals from aqueous mixtures. Part 1: Biosorption. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v.74, p. 429-436, 1999.

ANEXO A

Teste de Tukey (Gomes, 1987)

Em cada experimento há condições experimentais denominadas aqui de parcelas, que serão medidas e as quais se aplicam os métodos em estudo, que são os tratamentos. Chama-se delineamento experimental o modo de dispor as parcelas no experimento. Em um experimento, como norma geral, cada tratamento deve ser aplicado a duas parcelas pelo ao menos. Por exemplo, num ensaio, com 4 experimentos distintos (A, B, C, D) com duas repetições de cada ensaio, resultaria em oito as parcelas. No entanto é necessário a casualização, isto é, deve haver um sorteio entre os experimentos A, B, C e D, quando se cogita do tratamento a ser atribuído a uma dada condição experimental.

Considerando um experimento de secagem, inteiramente casualizado com $n = 8$ condições operacionais utilizadas nesta Tese de Doutorado, $r = 2$ repetições de cada experimento, teria o resultado apresentado na Tabela A1.

Tabela A1 – Teste de Tukey aplicado para $n = 8$ e $r = 2$.

	CONDIÇÕES OPERACIONAIS DE SECAGEM							
	161	163	191	193	361	363	391	393
	X ₁	X ₃	X ₅	X ₇	X ₉	X ₁₁	X ₁₃	X ₁₅
	X ₂	X ₄	X ₆	X ₈	X ₁₀	X ₁₂	X ₁₄	X ₁₆
Totais de tratamentos	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅	T ₆	T ₇	T ₈

A primeira providência a tomar é obter a análise de variância. O esquema de análise de variância é dado por suas causas de variação e respectivos números de graus de liberdade (G.L) e suas somas de quadrados (S.Q). Na presente Tese o esquema é apresentado na Tabela A2. Nesta tabela SQT significa soma de quadrados de tratamentos, obtida de

$$SQT = \frac{T_1^2 + T_2^2 = \dots + T_n^2}{r} - C \quad (A1)$$

em que T_1 é o total do primeiro tratamento. T_2 é o total do segundo, e assim por diante, ao passo que r é o número de repetições. A correção (C) é obtida por:

$$C = \frac{G^2}{N} \quad (\text{A2})$$

na qual

$$G = \sum X_i \quad (\text{A3})$$

na Eq. (A3) X representa o valor obtido de cada experimento;

Para obter a soma dos quadrados totais calcula-se:

$$SQ_{Total} = \sum X^2 - C \quad (\text{A4})$$

A soma de quadrados do resíduo (SQR) é obtida por meio de:

$$SQR = SQ_{Total} - SQT \quad (\text{A5})$$

Tabela A2 – Análise de variância.

Causa da variação	G.L	S.Q
Tratamentos	7	SQT
Resíduos	8	SQR
Total	15	SQTotal

O número total de graus de liberdade é igual a número total de experimentos ($N = 16$) menos 1; analogamente, o número de graus de liberdade de tratamentos é o número de tratamentos ou diferentes condições operacionais ($n = 8$) menos 1. O número de graus do resíduo se obtém por subtração: $15 - 8 = 7$.

Pode-se completar a análise de variância, calculando-se os quadrados médios. O quadrado médio de tratamento é dado por:

$$QMT = \frac{SQT}{n - 1} \quad (A6)$$

e o quadrado médio do resíduo:

$$QMR = \frac{SQR}{N - n} \quad (A7)$$

sendo N o número total de parcelas e n o número de tratamentos.

O quadrado médio do resíduo mede o efeito do acaso; é na verdade a estimativa da variância (s^2), em média para todos os tratamentos, e a sua raiz quadrada é uma estimativa do desvio padrão. Assim,

$$s = \sqrt{QMR} \quad (A8)$$

O quadrado médio dos tratamentos (QMT) mede ao mesmo tempo as diferenças entre tratamentos e o efeito do acaso, pois o acaso está sempre presente. Assim, se não houvesse efeito nenhum de tratamentos, restaria apenas o efeito do acaso $QMR = s^2$. Nestas condições, o quociente

$$F = \frac{QMT}{QMR} \quad (A9)$$

Com os valores dos quadrados médios e do valor de F, obtém um quadro à semelhança do Quadro A1.

Quadro A1:

Causa de variação	G.L.	S.Q.	Q.M.	F
Tratamentos				
Resíduo				
Total				

Com as médias estimadas de cada condição operacional de secagem, é possível compará-las duas a duas de todos os modos possíveis. Há vários testes (ou provas) apropriados para essa comparação. Um deles é o *teste ou prova de Tukey*. Inicialmente calcula-se o valor da diferença mínima significativa, Δ , por

$$\Delta = q \frac{s}{\sqrt{r}} \quad (\text{A10})$$

onde q é amplitude total estudentizada, ao nível de 5% de probabilidade, tirada da tabela A3, onde s é a estimativa do desvio padrão e r é o número de repetições de cada um dos tratamentos. Nesta Tese $n = 8$ e $n' = 8$ para o resíduo. Em tais condições a Tabela A3 fornece $q = 5,6$. Com isso obtém-se o valor de Δ . Em assim sendo, toda a diferença entre as duas médias do ensaio igual ou superior ao valor de Δ , é significativa ao nível de 5% de variância.

Tabela A3 - Valores da amplitude estudentizada (q) para uso no teste de Tukey, ao nível de 5% de significância de probabilidade.

n - é o número de tratamentos.

n' - é o número de graus de liberdade do resíduo

n'	n	2	3	4	5	6	7	8	9	10 ...
1		17,97	26,98	32,82	37,08	40,41	43,12	45,40	47,36	49,07
2		6,09	8,33	9,80	10,88	11,74	12,44	13,03	13,54	13,99
3		4,50	5,91	6,83	7,50	8,04	8,48	8,85	9,18	9,46
4		3,93	5,04	5,76	6,29	6,71	7,05	7,35	7,60	7,83
5		3,64	4,60	5,22	5,67	6,03	6,33	6,58	6,80	7,00
6		3,46	4,34	4,90	5,31	5,63	5,90	6,12	6,32	6,49
7		3,34	4,17	4,68	5,06	5,36	5,61	5,82	6,00	6,16
8		3,26	4,04	4,53	4,89	5,17	5,40	5,60	5,77	5,92
9		3,20	3,95	4,42	4,76	5,02	5,24	5,43	5,60	5,74
10 ...		3,15	3,88	4,33	4,65	4,91	5,12	5,31	5,46	5,60

Fonte: Gomes, 1987.

Um modo prático de indicar quais as diferenças significativas consiste em usar letras. Quando a mesma letra aparece com as duas médias, a diferença não é significativa; quando não há nenhuma letra comum as duas médias, a diferença alcançou significação estatística. Para ilustrar, toma-se o caso da análise da área específica apresentada na Tabela A4.

Tabela A4: Área específica dos aglomerados de levedura.

W_0 (g)	T_w (°C)	N (rpm)	a_s (m ² /g)
150	90	30	0,40 ^a
150	60	15	0,39 ^{a,b}
150	60	30	0,36 ^b
150	90	15	0,31 ^c
300	60	30	0,24 ^d
300	90	30	0,22 ^d
300	90	15	0,22 ^d
300	60	15	0,19 ^e

Para este caso específico, observa-se pela Tabela A4, que as condições operacionais 300/60/30, 300/90/30 e 300/90/15 possuem o mesmo tipo de letra, ou seja, independente de quais dessas três condições se utilize o valor da área específica não sofre alteração a nível de 5% de significância segundo o teste de Tukey. No entanto, verifica-se que comparando a condição menos drástica de secagem ($W_0 = 300$ g; $T_w = 60^\circ$ C; $N = 15$ rpm) com a mais drástica ($W_0 = 150$ g; $T_w = 90^\circ$ C; $N = 30$ rpm), as letras são diferentes, portanto, entre elas existe uma diferença significativa de 5% de acordo com o teste de Tukey.