

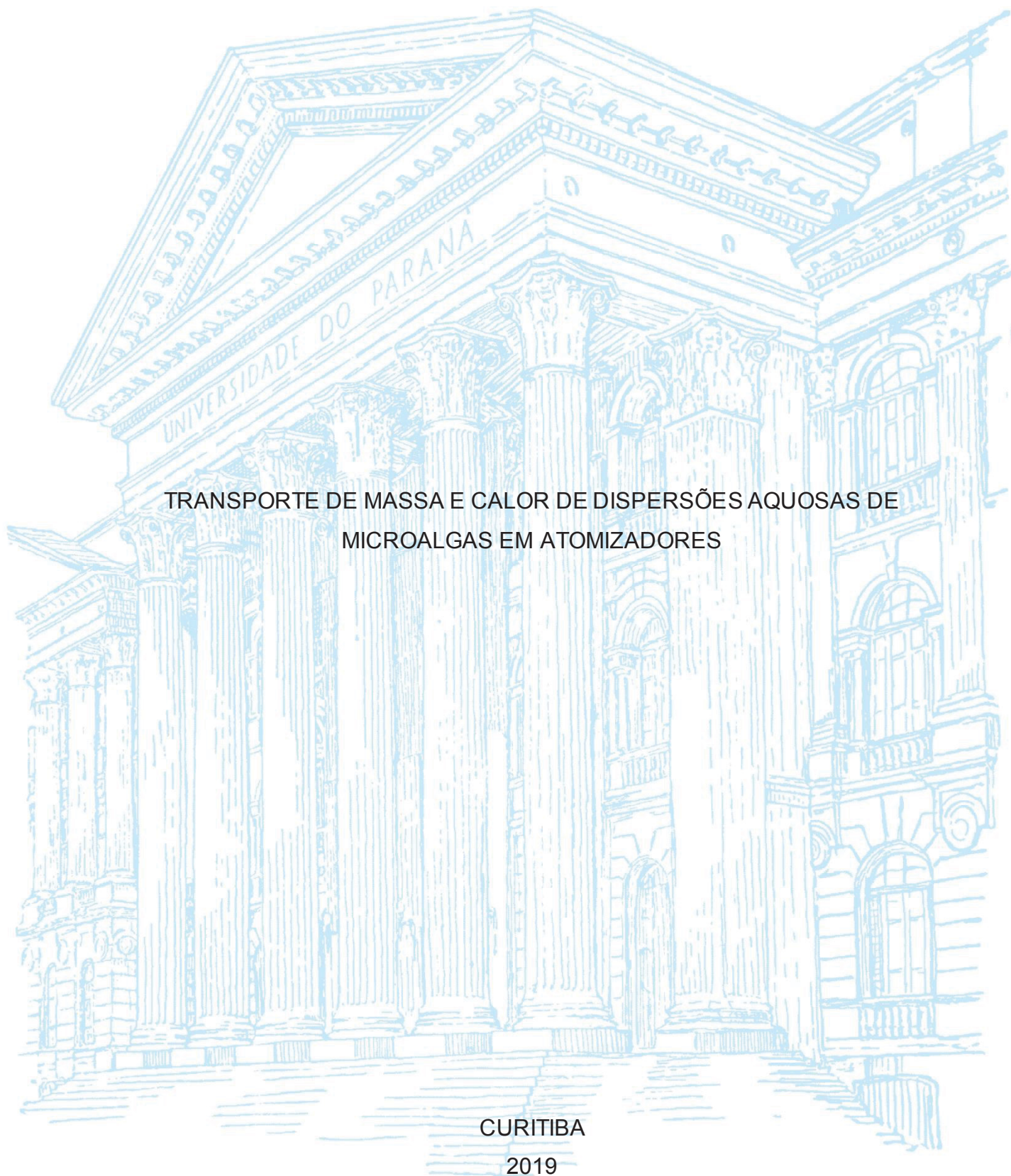
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ANA PAULA BIZ

TRANSPORTE DE MASSA E CALOR DE DISPERSÕES AQUOSAS DE  
MICROALGAS EM ATOMIZADORES

CURITIBA

2019



ANA PAULA BIZ

TRANSPORTE DE MASSA E CALOR DE DISPERSÕES AQUOSAS DE  
MICROALGAS EM ATOMIZADORES

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Everton Fernando Zanoelo

CURITIBA

2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

B625t

Biz, Ana Paula

Transporte de massa e calor de dispersões aquosas de microalgas em atomizadores [recurso eletrônico] / Ana Paula Biz. – Curitiba, 2019.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós- Graduação em Engenharia de Alimentos, 2019.

Orientador: Everton Fernando Zanoelo.

1. Microalgas. 2. Biocombustíveis. 3. Biomassa. 4. Lipídeos. I. Universidade Federal do Paraná. II. Zanoelo, Everton Fernando. III. Título.

CDD: 662.88

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR DE TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA DE  
ALIMENTOS - 40001016019P6

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA DE ALIMENTOS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **ANA PAULA BIZ** intitulada: **TRANSPORTE DE MASSA E CALOR DE DISPERSÕES AQUOSAS DE MICROALGAS EM ATOMIZADORES**, sob orientação do Prof. Dr. **EVERTON FERNANDO ZANOELO**, que após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua **APROVAÇÃO** no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 02 de Agosto de 2019.

EVERTON FERNANDO ZANOELO

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

MARIA LUCIA MASSON

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

JOSE TEIXEIRA FREIRE

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS)

À minha família.

Desejo mudar a minha vida, por isso me dedico.

(13 CASCAES, 2008, p. 71)

## RESUMO

O objetivo do presente trabalho foi determinar a cinética de secagem de microalgas por atomização, a fim de empregá-la como uma operação integrada de tratamento térmico e secagem. Os principais impactos práticos esperados da aplicação desta técnica de secagem são o incremento dos rendimentos de extratos de ácidos graxos, e redução de custo do processo global de produção de biodiesel a partir desta matéria-prima, principais obstáculos atuais para uma produção comercial de combustível renovável a partir de microalgas. Neste contexto, foram realizados experimentos de secagem de gotas de água livres de sólidos, e de gotas de dispersões aquosas com microalgas, para investigação da cinética de secagem nos períodos convectivo e difusivo, respectivamente. Em ambos os casos, as gotas formadas com microseringas foram depositadas manualmente sobre uma superfície hidrofóbica de politetrafluoretileno (PTFE), a qual encontrava-se inserida em uma câmara de secagem operada a aproximadamente 38, 47 e 54 °C, e em velocidades do ar de secagem de ~0,5 e 1,0 m/s. A cinética de secagem no período convectivo (com gotas contendo ou não contendo microalgas) foi reproduzida corretamente por equações de conservação de massa e energia envolvendo coeficientes convectivos de secagem ajustados para reproduzir os resultados de perda de massa das gotas livres de sólidos. O transporte de água das microalgas para o seio da fase fluida no período difusivo de transporte de massa, ou seja, para valores de umidade dos sólidos inferiores a uma umidade crítica de aproximadamente 3,4 kg/kg, foi descrito pela Segunda Lei de Fick para esferas isotérmicas sem resistências convectivas, e com coeficiente calculado de difusividade efetiva de aproximadamente  $1,4 \times 10^{-13}$  m<sup>2</sup>/s. Como esperado, o incremento da velocidade e temperatura do ar contribuíram positivamente para a cinética de secagem no período convectivo. De forma igualmente consistente, a alteração da velocidade do ar não resultou em qualquer mudança na cinética de secagem no período difusivo. Ensaios de extração com amostras idênticas de microalgas, envolvendo etanol como solvente, em idênticas condições de temperatura, razão sólido-solvente, e tempo de extração, mas secas por atomização, e em secador de bandeja foram realizados. Os rendimentos de extratos das amostras secas por atomização foram em geral 100 % superiores aos rendimentos dos extratos das amostras de microalgas desidratadas em estufa.

Palavras-chave: Microalga. *Spray-dryer*. Cinética de secagem. Lipídeos.

## ABSTRACT

The objective of the present work was to determine the drying kinetics of microalgae by atomization in order to use it as an integrated operation of heat treatment and drying. The main practical impacts expected from the application of this drying technique are the increase of yields of fatty acid extracts and reduction of the cost of the overall biodiesel production process from this raw material, which are the main current obstacles to commercial production of renewable fuel from microalgae. In this context, drying experiments of droplets without solids and drops of aqueous dispersions of microalgae were carried out to investigate drying kinetics in the convective and diffusive periods, respectively. In both cases, the drops formed with microsyringe were manually deposited on a hydrophobic polytetrafluoroethylene (PTFE) surface, which was placed in a drying chamber operated at approximately 38, 47 and 54 ° C, and at air velocities of drying of ~ 0.5 and 1.0 m/s. The drying kinetics in the convective period (with droplets containing or not containing microalgae) were reproduced correctly by mass and energy conservation equations involving convective drying coefficients adjusted to reproduce the mass loss results of the droplets without solids. The water transport from the microalgae to the fluid phase in the diffusive mass transport period, that is, for moisture values below a critical moisture of approximately 3.4 kg/kg, was described by the Fick's second law for isothermal spheres without convective resistance, and with a calculated coefficient of effective diffusivity of approximately  $1.4 \times 10^{-13}$  m<sup>2</sup>/s. As expected, the increase in air velocity and temperature contributed positively to the drying kinetics in the convective period. Consistently, the change in air velocity did not result in any change in the drying kinetics in the diffusive period. Extraction assays with identical samples of microalgae, involving ethanol as solvent, under the same conditions of temperature, solid-solvent ratio, and extraction time, but spray-dried, and tray drier were performed. The extract yields of the spray dried samples were generally 100% higher than the yields of the extracts of the microalgae samples dehydrated in the oven.

Keywords: Microalgae. Spray-dryer. Drying kinetics. Lipids.



## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1	ETAPAS DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE MICROALGAS .....	22
FIGURA 2	DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE UM <i>SPRAY-DRYER</i> .....	30
FIGURA 3	CURVA TÍPICA DE UM PROCESSO DE SECAGEM.....	33
FIGURA 4	MICROALGA <i>CHLORELLA PYRENOIDOSA</i> EM PÓ .....	36
FIGURA 5	ESQUEMA DO SECADOR BATELADA DE ESCOAMENTO PARALELO .....	40
FIGURA 6	ISOTERMAS ESTIMADAS PELO MODELO HENDERSON-THOMPSON E DADOS EXPERIMENTAIS, NAS TEMPERATURAS DE 30 E 50 °C .....	54
FIGURA 7	ISOTERMAS ESTIMADAS PELO MODELO HENDERSON E DADOS EXPERIMENTAIS, NAS TEMPERATURAS DE 30 E 50 °C .....	54
FIGURA 8	ISOTERMAS ESTIMADAS PELO MODELO BET E DADOS EXPERIMENTAIS, NAS TEMPERATURAS DE 30 E 50 °C .....	55
FIGURA 9	CINÉTICA DE SECAGEM DE GOTA LIVRE DE SÓLIDOS (ENSAIO 1).....	57
FIGURA 10	CINÉTICA DE SECAGEM DE GOTA LIVRE DE SÓLIDOS (ENSAIO 2).....	57
FIGURA 11	CINÉTICA DE SECAGEM DE GOTA LIVRE DE SÓLIDOS (ENSAIO 3).....	58
FIGURA 12	CINÉTICA DE SECAGEM DE GOTA LIVRE DE SÓLIDOS (ENSAIO 4).....	58
FIGURA 13	CINÉTICA DE SECAGEM DE GOTA LIVRE DE SÓLIDOS (ENSAIO 5).....	59
FIGURA 14	CINÉTICA DE SECAGEM DE GOTA LIVRE DE SÓLIDOS (ENSAIO 6).....	59
FIGURA 15	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DO AR DE SECAGEM DURANTE O PROCESSO DE SECAGEM DE GOTA LIVRE DE SÓLIDOS ( $u_{\infty} = 1,05$ m/s) .....	60
FIGURA 16	INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DO AR DE SECAGEM DURANTE O PROCESSO DE SECAGEM DE GOTA LIVRE DE SÓLIDOS ( $T_{\infty} = 38$ °C).....	61

FIGURA 17	INFLUÊNCIA DO VOLUME DE GOTA LIVRE DE SÓLIDOS DURANTE O PROCESSO DE SECAGEM .....	62
FIGURA 18	DECRÉSCIMO DO VOLUME DA GOTA LIVRE DE SÓLIDOS DURANTE O PROCESSO DE SECAGEM .....	63
FIGURA 19	FOTOS INSTANTÂNEAS DO ENCOLHIMENTO DA GOTA LIVRE DE SÓLIDOS DURANTE CONDIÇÕES CONSTANTES DE SECAGEM ( $\theta_c = 130^\circ$ ) .....	63
FIGURA 20	TEMPERATURA DE SUPERFÍCIE DA GOTA LIVRE DE SÓLIDOS EM FUNÇÃO DO TEMPO, EM COMPARAÇÃO COM A TEMPERATURA DE BULBO ÚMIDO DO AR DE SECAGEM.....	64
FIGURA 21	CINÉTICA DE SECAGEM DAS GOTAS COM MICROALGAS (ENSAIO 7) .....	66
FIGURA 22	CINÉTICA DE SECAGEM DAS GOTAS COM MICROALGAS (ENSAIO 8) .....	66
FIGURA 23	CINÉTICA DE SECAGEM DAS GOTAS COM MICROALGAS (ENSAIO 9) .....	67
FIGURA 24	CINÉTICA DE SECAGEM DAS GOTAS COM MICROALGAS (ENSAIO 10) .....	67
FIGURA 25	CINÉTICA DE SECAGEM DAS GOTAS COM MICROALGAS (ENSAIO 11) .....	68
FIGURA 26	CINÉTICA DE SECAGEM DAS GOTAS COM MICROALGAS (ENSAIO 12) .....	68
FIGURA 27	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DO AR DE SECAGEM DURANTE O PROCESSO DE SECAGEM DA GOTA COM MICROALGAS ( $u_\infty = 0,52 \text{ m/s}$ ) .....	70
FIGURA 28	INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DO AR DE SECAGEM DURANTE O PROCESSO DE SECAGEM DA GOTA COM MICROALGAS ( $T_\infty = 47^\circ\text{C}$ ) .....	70
FIGURA 29	ESQUEMA DO COMPORTAMENTO DA GOTA COM MICROALGA DURANTE O PROCESSO DE SECAGEM .....	73
FIGURA 30	PARTÍCULA SECA DE MICROALGA .....	74
FIGURA 31	TEMPERATURA DE SUPERFÍCIE DE GOTA COM MICROALGA EM COMPARAÇÃO COM A TEMPERATURA DE BULBO ÚMIDO DO AR DE SECAGEM.....	75

FIGURA 32	TEMPERATURA DE SUPERFÍCIE DE GOTA COM MICROALGA EM COMPARAÇÃO COM A TEMPERATURA DE BULBO ÚMIDO DO AR DE SECAGEM.....	76
FIGURA 33	TEMPERATURA DE SUPERFÍCIE DE GOTA COM MICROALGA EM COMPARAÇÃO COM A TEMPERATURA DE BULBO ÚMIDO DO AR DE SECAGEM.....	76
FIGURA 34	PORCENTAGEM DE LIPÍDEOS EXTRAÍDOS DA MICROALGA <i>CHLORELLA PYRENOIDOSA</i> .....	78

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1	TEOR DE LIPÍDEOS DE DIFERENTES ESPÉCIES DE MICROALGAS (BASE SECA).....	21
TABELA 2	RENDIMENTO DE EXTRAÇÃO DE LIPÍDEOS DE MICROALGAS COM A APLICAÇÃO DE DIFERENTES METODOLOGIAS .....	25
TABELA 3	UMIDADE DE EQUILÍBRIO DE DIFERENTES SOLUÇÕES SALINAS SATURADAS .....	39
TABELA 4	VELOCIDADE E TEMPERATURA DE AR DE SECAGEM DOS ENSAIOS DE GOTA PURA .....	40
TABELA 5	VELOCIDADE E TEMPERATURA DE AR DE SECAGEM DOS ENSAIOS DAS GOTAS DE DISPERSÃO AQUOSA COM MICROALGAS .....	41
TABELA 6	MODELOS DE UMIDADE DE EQUILÍBRIO.....	43
TABELA 7	RESULTADO DA ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DA MATÉRIA-PRIMA .....	52
TABELA 8	PARÂMETROS DOS MODELOS DE UMIDADE DE EQUILÍBRIO E COEFICIENTES DE DETERMINAÇÃO, $R^2$ .....	53
TABELA 9	CONDIÇÕES INICIAIS, MASSA SECA FINAL E COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO DA SECAGEM DAS GOTAS LIVRES DE SÓLIDOS .....	56
TABELA 10	CONDIÇÕES INICIAIS, MASSA SECA FINAL E COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO DA SECAGENS DAS GOTAS COM MICROALGAS .....	65
TABELA 11	COEFICIENTES DIFUSIVIDADE EFETIVA DE DIFERENTES AUTORES .....	72
TABELA 12	TEMPERATURAS E UMIDADE RELATIVA DOS ENSAIOS DE SECAGEM DAS GOTAS COM MICROALGAS .....	77

## LISTA DE SÍMBOLOS

$A$	área total da superfície das 100 gotas ( $m^2$ )
$a$	constante do modelo de umidade de equilíbrio (ver TABELA 6)
$b$	constante do modelo de umidade de equilíbrio (ver TABELA 6)
$Bi$	Número de Biot
$C_{A,\infty}$	concentração de água no seio da fase que constitui o meio de secagem ( $kg/m^3$ )
$C_{A,S}$	concentração de água no ar próximo a superfície da gota ( $kg/m^3$ )
$\bar{C}_A$	concentração média de A (equação 26)
$C_A^*$	concentração de equilíbrio (equação 23)
$C_{A_0}$	concentração inicial da espécie A (equação 23)
$C_A$	concentração da espécie A (equação 21)
$C_{p,A}$	calor específico da água líquida ( $J/kg^\circ C$ )
$c$	constante do modelo de umidade de equilíbrio (ver TABELA 6)
$D_A$	difusividade do vapor da água no ar ( $m^2/s$ )
$D_e$	difusividade efetiva da água na partículas de microalgas ( $m^2/s$ )
$d$	diâmetro da gota (m)
$h$	coeficiente convectivo de transferência de calor ( $W/m^\circ C$ )
$k$	coeficiente convectivo de transferência de massa (m/s)
$k_B$	condutividade térmica do ar ( $W/m^\circ C$ )
$k_m$	coeficiente convectivo de transferência de massa da equação (36) (m/s)
$l$	comprimento característico (m)
$M$	umidade (kg/kg, base seca)
$M_0$	umidade inicial da microalga (kg/kg, base seca)
$M_A$	massa molecular da água (kg/kmol)
$M_c$	umidade de crítica (kg/kg, base seca)
$M_e$	umidade de equilíbrio (kg/kg, base seca)
$m$	massa total de gotas (kg)
$m_0$	massa inicial total das gotas (kg)
$m_i$	massa inicial de microalga (kg)
$m_s$	massa de microalga seca (kg)
$m_{ss}$	massa total de microalga seca (kg)
$N$	número total de gotas (100)

$Nu$	Número de Nusselt ( $Nu = hd/k_B$ )
$n_p$	número de pontos experimentais
$P$	pressão atmosférica (Pa)
$p_A$	pressão de vapor da água líquida (Pa)
$Pr$	Número de Prandtl ( $Pr = C_{p,B} \mu / k_B$ )
$R_0$	média dos raios iniciais das gotas (m)
$R^2$	coeficiente de determinação
$R_h$	umidade relativa (decimal)
$r_0$	raio inicial da partícula da microalga (m)
$r$	raio da esfera (equação 22)
$R$	raio das gotas (m)
$Re$	Número de Reynolds ( $Re = \rho u_\infty d / \mu$ )
$Sh$	Número de Sherwood ( $Sh = kd / D_A$ )
$Sc$	Número de Schmidt ( $Sc = \mu / \rho D_A$ )
$T$	temperatura ambiente (°C)
$T_\infty$	temperatura do ar de secagem (°C)
$T_S$	temperatura da superfície da gota (°C)
$T_{S0}$	temperatura inicial da superfície da gota (°C)
$T_f$	temperatura filme (°C)
$t$	tempo de secagem (s)
$UR$	umidade relativa (%)
$u_\infty$	velocidade do ar de secagem (m/s)
$V_0$	volume inicial médio das gotas (m <sup>3</sup> )
$X_{cal,i}$	valores dos dados calculados
$X_{exp,i}$	valores dos dados experimentais
$X_A$	umidade da espécie A (base seca) (equação 31)
$X_A^*$	umidade de equilíbrio da espécie A (equação 31)
$X_{A_0}$	umidade inicial da espécie A (equação 31)
$y_A$	umidade do ar (kg/kg)
$\alpha$	coeficiente da equação 11
$\beta$	coeficiente da equação 11
$\theta$	concentração adimensional do soluto A (equação 23)

$\bar{\theta}$	concentração média adimensional (equação 32)
$\theta_c$	ângulo de contato gotas-placa
$\lambda$	calor latente de vaporização da água (J/kg)
$\rho$	densidade do ar ( $\text{kg/m}^3$ ) em $T_\infty$
$\rho_{A,l}$	densidade da água ( $\text{kg/m}^3$ )
$\rho_{ss}$	densidade das partículas de microalga ( $\text{kg/m}^3$ )

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>18</b>
1.1	OBJETIVOS .....	19
1.1.1	Objetivo geral .....	19
1.1.2	Objetivos específicos .....	20
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	<b>21</b>
2.1	MICROALGAS PARA A PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS .....	21
2.2	SECAGEM, EXTRAÇÃO E RUPTURA CELULAR.....	26
2.2.1	Secagem por <i>spray-dryer</i> .....	30
2.3	CINÉTICA DE SECAGEM DE GOTAS.....	32
2.3.1	Modelos teóricos.....	34
2.3.2	Modelos empíricos.....	34
2.4	UMIDADE DE EQUILÍBRIO.....	34
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>36</b>
3.1	MATÉRIA-PRIMA .....	36
3.2	EXPERIMENTOS .....	36
3.2.1	Classificação granulométrica .....	36
3.2.2	Umidade inicial.....	37
3.2.3	Teor máximo de água absorvida.....	37
3.2.4	Diâmetro de partícula.....	38
3.2.5	Densidade relativa.....	38
3.2.6	Umidade de equilíbrio .....	38
3.2.7	Ensaio de secagem convectivo com gota esférica livre de sólidos – período convectivo .....	39
3.2.8	Ensaio de secagem convectivo com gota esférica com sólidos – período difusivo .....	41
3.2.9	Extração de lipídeos .....	41
3.3	MODELOS .....	42
3.3.1	Umidade de equilíbrio .....	42
3.3.2	Modelo de secagem convectivo da gota sem sólidos – período convectivo .....	43
3.3.3	Modelo de secagem convectivo da gota com sólidos – período difusivo.....	48
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>52</b>
4.1	UMIDADE DE EQUILÍBRIO.....	53



4.2	ENSAIOS DE SECAGEM.....	56
4.2.1	Ensaio de secagem convectivo das gotas livres de sólidos.....	56
4.2.1.1	Temperatura da superfície da gota livre de sólidos .....	64
4.2.2	Ensaio de secagem convectivo de gota com sólidos .....	65
4.2.2.1	Temperatura da superfície de gota com sólidos .....	75
4.3	EXTRAÇÃO DE LIPÍDEOS.....	78
<b>5</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>80</b>
5.1	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	80
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>81</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Estudos reportam que o atual consumo de combustíveis fósseis é aproximadamente 100 vezes superior ao que fontes naturais podem suprir de maneira sustentável. Este fato tende a agravar-se, visto que a demanda aumentará em 50 % até o ano de 2030 (NETRAVALI; CHABBA, 2003; MANESS et al., 2009). Fontes renováveis de combustíveis, de primeira, segunda e terceira geração têm sido propostas com a finalidade de minimizar este problema.

A primeira geração de combustíveis renováveis compreende os óleos vegetais comestíveis (óleo de soja, óleo de girassol, etc). Entretanto, usar óleos vegetais resultaria em uma competição entre destinar o plantio destas culturas para consumo humano/animal e para a produção de combustíveis. Para contornar este problema, passou-se a explorar o uso de óleos vegetais não comestíveis, e biomassas residuais de baixo valor (material lignocelulósico como bagaço da cana-de-açúcar, palha de cereais, etc), consideradas como a segunda geração de biocombustíveis. Ressalta-se que um dos problemas de se utilizar óleo vegetal não comestível seria a necessidade de grandes áreas de plantio (SAJJADI et al., 2018; MA et al., 2018).

A terceira geração de combustíveis renováveis corresponde as microalgas, objeto da presente investigação. Esta matéria-prima foi considerada como a fonte mais promissora, sustentável, produtiva e alternativa para a produção de biocombustíveis (HALIM et al., 2011; SONG et al., 2016; GONZÁLEZ-GONZÁLEZ et al., 2018), essencialmente devido a sua capacidade de estocar grandes quantidades de lipídeos.

O uso de microalgas como fonte para a produção de biocombustíveis apresenta diversas vantagens, desde a produção de óleos, que é aproximadamente cinco vezes superior a obtida a partir de oleaginosas (OLIVEIRA et al., 2014; CARNEIRO et al., 2018), até questões relacionadas a facilidade de cultivo. Por exemplo, para o cultivo de microalgas não há a necessidade do uso de terras agrícolas, nem de grandes quantidades de fertilizantes e nutrientes, mas essencialmente de luz, dióxido de carbono (BOROWITZKA, 1999; BEKIROGULLARI et al., 2017), e água de origem marinha ou, água doce residual (CARNEIRO et al., 2018). Em termos de propriedades, o biocombustível produzido é semelhante ao diesel, o que permite seu uso em motores existentes sem a necessidade de alterações significativas (PEREIRA et al., 2012; CARNEIRO, et al., 2018).

Entretanto, o maior obstáculo atual à produção de biocombustíveis a partir de microalgas é o custo. O valor elevado é decorrente das etapas de secagem e de extração de lipídeos, pois consomem uma grande quantidade de energia. Em particular, essas duas etapas podem corresponder a 90 % do total de gastos na produção do biodiesel (AMANOR-BOADU; PFROMM; NELSON, 2014; SANTANDER et al., 2014; SONG et al., 2016). Em função deste aspecto, estima-se que a produção de um galão de biodiesel a partir de óleo vegetal e/ou gordura animal custa entre 2 a 3 dólares, enquanto que o custo para produzir a mesma quantidade de biodiesel, mas utilizando microalgas como matéria-prima, é de 6 a 8 dólares. (DAVIS; ADEN; PIENKOS, 2011; DELRUE; SETIER; SAHUT, 2012; YELLAPU; BHARTI; KAUR, 2018).

Deve-se também considerar que embora seja possível a obtenção de extratos de microalgas a úmido, o que evitaria a etapa de secagem e reduziria os custos, os rendimentos são baixos se o objetivo é a extração de lipídeos. A propósito, mesmo quando submetidos a uma etapa preliminar de secagem, os rendimentos de ácidos graxos na etapa de extração não ultrapassam valores de aproximadamente 40%, o que é uma limitação adicional severa para a produção industrial de biodiesel a partir desta matéria-prima (OBEID et al., 2018).

Neste contexto, a operação de secagem de microalgas não é somente fundamental, mas é a que apresenta maior impacto sobre o custo energético total do processo, além de ter efeito significativo sobre o rendimento dos óleos graxos, pois também se caracteriza como um tratamento térmico preliminar a extração, que constitui uma das técnicas reconhecidas de ruptura da parede celular de vegetais com propósito de maximização do rendimento de extratos. Dentre as diversas técnicas de secagem, a secagem por atomização apresenta características, que serão detalhadas na sequência, que podem minimizar os principais obstáculos citados para uma produção comercial de biodiesel a partir de microalgas.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

Determinar a cinética de secagem das microalgas via atomização, em condições que permitem a realização simultânea da secagem e da ruptura celular. Visto que a

extração de lipídeos apresenta maior rendimento quando é realizada com a biomassa da microalga seca e rompida. Com isso, essa integração de processos, secagem e ruptura celular, auxiliará na redução do consumo de energia, contribuindo para a diminuição de custos na produção de biocombustíveis, principalmente o biodiesel.

### 1.1.2 Objetivos específicos

Obter dados experimentais de secagem de gotas sem sólidos em função do tempo em diferentes velocidades e temperatura de ar de secagem;

Desenvolver um modelo que caracterize o processo de secagem da gota sem sólido em função do tempo de processo;

Obter dados de umidade de equilíbrio de microalgas;

Obter dados experimentais de secagem de gotas de dispersões aquosas com microalgas em função do tempo em diferentes velocidades e temperaturas de ar de secagem;

Desenvolver um modelo que caracterize o processo de secagem da gota de dispersões aquosas com microalgas em função do tempo de processo;

Extrair lipídeos das amostras secas em secador de única gota (atomizador) e seca em estufa (secador de bandeja).

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 MICROALGAS PARA A PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS

As microalgas têm capacidade de estocar elevadas quantidades de compostos energéticos, por exemplo, lipídeos, como pode ser visualizado na TABELA 1.

TABELA 1 – TEOR DE LIPÍDEOS DE DIFERENTES ESPÉCIES DE MICROALGAS (BASE SECA)

Espécie de microalga	Lipídeos (%)
<i>Botryococcus braunii</i>	25-75
<i>Chlorella minutissima</i>	31
<i>Chlorella protothecoides</i>	55
<i>Chlorella vulgaris</i>	14-22/56
<i>Ettlia oleoabundans</i>	35-54
<i>Navicula saprophila</i>	~51
<i>Scenedesmus obliquus</i>	35-55
<i>Schizochytrium sp.</i>	55-77

FONTE: adaptado de SHUBA; KIFLE, 2018; TOBAR; NÚÑEZ, 2018.

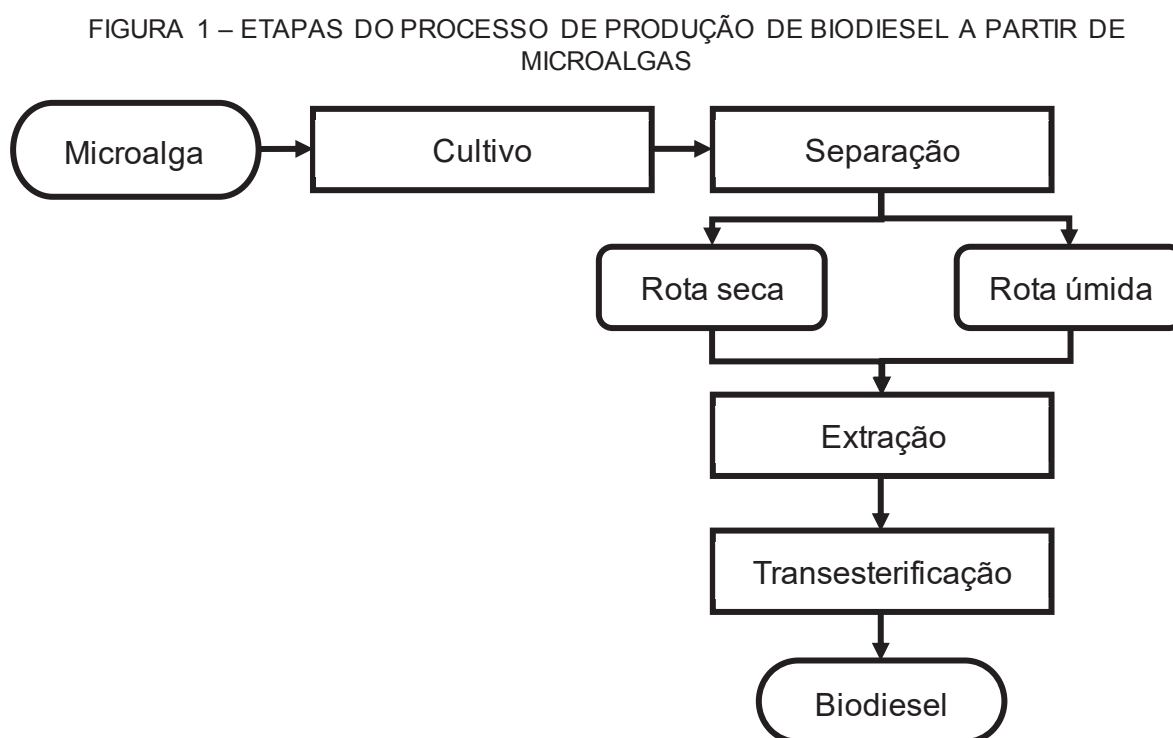
Além disso, estudos abordam que dependendo das condições em que as microalgas são cultivadas, pode haver um aumento da quantidade de lipídeos em suas células (PRAGYA et al., 2013; RASHID et al., 2014; SONG et al., 2016). Um exemplo, é a privação de nitrogênio no meio de cultura que pode induzir o acúmulo de lipídeos nas células das microalgas entre 30 à 70 % (SAJJADI et al., 2018). Outros elementos que também afetam diretamente a quantidade de lipídeos incluem o fósforo, ferro, cálcio, magnésio cobre, inclusive o zinco (GORAIN; BAGCHI; MALLICK, 2013). Ainda visando aumentar a quantidade de lipídeos nas células, estudos abordam que a temperatura e o pH do meio também podem ser manipulados (SAJJADI et al., 2018).

Nas microalgas, o triacilglicerídeo é um dos maiores componentes celulares. Em média, a fração lipídica correspondente ao triacilglicerídeo é entre 90 a 98 % (CHEN et al., 2018), entretanto, a porcentagem presente na microalga depende de fatores como os nutrientes, a fase de crescimento, a fase de colheita e o método de colheita (RÍOS et al., 2013).

Os triacilglicerídeos são compostos por um glicerol e três ácidos graxos, que correspondem ao grupo mais reativo, ou seja, os ácidos graxos que determinam a

característica do óleo. De forma específica, a composição dos ácidos graxos afeta diretamente a qualidade do biodiesel, como por exemplo, determinam a viscosidade, a estabilidade oxidativa, o número de cetano (CN) que é um indicador de qualidade de ignição, *flash point*, valor calorífico e, inclusive, a densidade do combustível (CHEN et al., 2018).

De forma convencional, a produção de biodiesel ocorre a partir da transesterificação de glicerídeos ou da reação de esterificação de ácidos graxos, ambos presentes em óleos vegetais, gorduras animais e óleos e gorduras residuais (CARDOSO; VIEIRA; MARQUES, 2011). Com o uso de microalgas, o processo de obtenção de biodiesel compreende, em suma, 4 etapas básicas: cultivo, separação, extração e transesterificação (TORRES et al., 2013), melhor visualizado na FIGURA 1.



FONTE: Adaptado de TORRES et al. (2013).

O cultivo das microalgas é usualmente feito em fotobiorreatores, que podem ser classificados em dois tipos: sistemas abertos (tanques aerados) e sistemas fechados (reator em placa, fermentador...) (DASGUPTA et al., 2010). O cultivo em sistemas fechados é o mais adequado pois as microalgas podem ser contaminadas por outros micro-organismos. Exceção são as microalgas que sobrevivem em

condições extremas: *Spirulina*, alto pH; *Dunaliella*, alta concentração de sal, ou que crescem rapidamente como a *Chlorella* (CARDOSO; VIEIRA; MARQUES, 2011). Para a produção específica de biocombustível, o cultivo em sistema aberto colaboraria para a redução de custos devido ao seu baixo custo de operação (CARDOSO; VIEIRA; MARQUES, 2011).

A etapa de separação é realizada com o intuito de separar a biomassa de microalga do meio de cultura, pois a biomassa oriunda da etapa de cultivo contém uma baixa concentração de sólidos, por exemplo, 0,5 g/l, com partículas muito pequenas, entre 3 a 30  $\mu\text{m}$  (TORRES et al., 2013). A separação pode ser realizada utilizando métodos como a sedimentação, centrifugação, filtração e a ultrafiltração, entretanto e, às vezes, é necessário o uso de técnicas de floculação ou uma combinação de flotação com floculação. Ainda, o método de separação deve ser adequado para remover grandes quantidade de água (GRIMA et al., 2003; BRENNAN; OWENDE, 2010; MATA; MARTINS; CAETANO, 2010; CARDOSO; VIEIRA; MARQUES, 2011). Em relação ao custo de processo, esta etapa pode corresponder de 20 a 30 % do total de gastos para a produção do biocombustível (GRIMA et al., 2003).

Após a separação da biomassa do meio de cultivo, a microalga contém cerca de 60 % de água, quando é utilizada a centrifugação, por exemplo (PAN et al., 2017). Em decorrência disso, a partir desta etapa, o processo pode seguir por duas rotas distintas: o lipídeo pode ser extraído via rota úmida ou via rota seca (onde o objetivo principal é diminuir a porcentagem de umidade - menor que 10 %) (PAN et al., 2017; XU et al., 2011). Maiores detalhes e aprofundamento sobre secagem, ruptura celular e como estas operações afetam a extração de lipídeos, serão apresentados adiante.

A etapa de extração de lipídeos é essencial para o processo, pois, apesar da microalga armazenar grandes quantidades de lipídeos, o método extrativo escolhido pode ser ineficiente (GONÇALVES et al., 2015). Em vista disto, a escolha da técnica mais adequada deve levar em consideração as características da microalga, além do tipo de cultivo e da finalidade da biomassa (CARNEIRO et al., 2018). Entre os métodos aplicados para extração, a literatura apresenta a extração com uso de solventes como a técnica mais utilizada (PIEBER; SCHOBBER; MITTELBAACH, 2009). Além do uso de solventes, a extração de lipídeos também pode ser realizada por meio de técnicas como o fluido supercrítico, micro-ondas, ultrassom e a pressurização cíclica (BATISTA et al., 2016).

A transesterificação é o método mais usado para a conversão de triacilglicerídeos em biodiesel. Este procedimento envolve um álcool de cadeia curta (exemplo metanol) e um catalisador, por exemplo, alcalino (SIVASAMY et al., 2009). As vantagens de utilizar a transesterificação estão relacionadas ao custo e rendimento. Especificamente, a transesterificação apresenta índices de conversão acima de 95 %, além de não necessitar de um tempo de processo tão longo (ROBLES-MEDINA et al., 2009; CHEN et al., 2018). Entretanto, este processo é diretamente afetado pela composição do lipídio extraído. Estudos abordam que se a fração lipídica correspondente aos ácidos graxos livres for maior que 4 %, os catalisadores alcalinos reagirão com os ácidos graxos livres resultando na formação de sabão, o que prejudicaria a reação de transesterificação (BALASUBRAMANIAN; DOAN; OBBARD, 2013).

Em suma, nota-se que a produção de biocombustíveis, principalmente o biodiesel, utilizando microalga como fonte, apresenta inúmeras variáveis ao longo de seu processo e estas variáveis afetam diretamente a extração de lipídeos e conseqüentemente o custo da produção. Portanto, este assunto é o objeto de estudo de um grande número de pesquisadores, que em sua maioria, buscam meios de fazer a microalga uma fonte competitiva comercialmente.

Além disso, pesquisadores apresentam propostas como a aplicação ou não da etapa de secagem, pré-tratamentos para aumentar a extração de lipídeos, como a ruptura celular e até mesmo realizar a extração dos lipídeos com a biomassa úmida – tópicos que serão abordados adiante. Entretanto, já é possível observar através da TABELA 2, os resultados obtidos em diversos estudos, em que utilizaram tanto a biomassa úmida quanto a biomassa seca para a extração de lipídeos, todos eles com o objetivo de produzir biodiesel. Percebe-se que os melhores resultados de extração lipídica foram obtidos com a utilização da biomassa seca.



TABELA 2 – RENDIMENTO DE EXTRAÇÃO DE LIPÍDEOS DE MICROALGAS COM A APLICAÇÃO DE DIFERENTES METODOLOGIAS

Espécie de microalga	Ácido graxo	Pré-tratamento	Rendimento de extração (%)	Técnica de extração	Solvente	Umidade** (%)	Técnica de secagem	Referência
<i>Chlorella vulgaris</i>	Totais	-	40	Supercrítica CO <sub>2</sub>	Etanol	-	Liofilização	OBEID et al. 2018
<i>Nannochloropsis oculata</i>	Totais	-	20	Supercrítica CO <sub>2</sub>	-	-	Liofilização	OBEID et al. 2018
<i>Scenedesmus obliquus</i>	Totais	Micro-ondas	25,39	Folch et al., (1957)	Clorofórmio + metanol	-	Liofilização	ANSARI et al. 2018
<i>Scenedesmus sp.</i>	Totais	-	13,8	Enzimático*	Clorofórmio + metanol	-	Liofilização	ZHANG et al. 2018
<i>Choricystis minor</i>	Totais	-	29,1	Bligh & Dyer modificado	Clorofórmio + metanol	-	Liofilização	LUANGDIPAT, CHISTI, 2018
<i>Nannochloropsis oceanica</i>	Totais	Extrusão	23,8	Gravimétrico	Hexano	15	-	WANG et al. 2018
<i>Chlorella sp.</i>	Totais	-	18,1	Lu et al., (2015)	Acetato de etil + metanol	-	Spray-dryer	WU et al. 2017
<i>Scenedesmus sp.</i>	Totais	-	29,65	Micro-ondas*	Clorofórmio + etanol	-	Liofilização	GULDHE et al. 2014
<i>Scenedesmus sp.</i>	Totais	-	28,65	Micro-ondas*	Clorofórmio + etanol	-	Estufa	GULDHE et al. 2014
<i>Scenedesmus sp.</i>	Totais	-	28,33	Micro-ondas*	Clorofórmio + etanol	-	Solar	GULDHE et al. 2014
<i>Chlorella vulgaris</i>	Neutro	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	9,2	-	Etanol, hexano	90	-	STERITI et al. 2014
<i>Chlorella vulgaris</i>	Neutro	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + FeSO <sub>4</sub>	17,34	FAJARDO et al., 2007	Etanol, hexano	90	-	STERITI et al. 2014
<i>Nannochloropsis geditaisa</i>	Totais	-	24,5	Bligh & Dyer	Clorofórmio + hexano	3	Liofilização	RÍOS et al. 2013

\*Ruptura celular e extração simultâneos. \*\*Umidade da biomassa antes de ser submetida ao processo de ruptura celular ou extração.

FONTE: O autor (2019).

## 2.2 SECAGEM, EXTRAÇÃO E RUPTURA CELULAR

Como mencionado anteriormente, após a etapa de separação da biomassa do meio de cultivo, o processo de produção de biodiesel pode seguir por duas rotas distintas: rota úmida ou rota seca, onde a principal diferença é a adição de uma etapa de secagem.

A secagem da biomassa de microalga é vista como fundamental principalmente para a etapa de extração do lipídeo, pois a presença de água residual na matriz sólida não tem um efeito positivo na ação do solvente. De forma mais específica, a presença de água nas células pode resultar na formação de filmes que dificultarão a ação dos solventes no momento da extração (LEE et al., 2010) e também pode afetar de forma negativa o processo de transesterificação na produção do biocombustível pois acarretaria na hidrólise do triacilglicerídeo em vez da reação de transesterificação (CHEN; CHANG; LEE, 2015; SHIRAZI; KARIMI-SABET; GHOTBI, 2017).

Eventualmente, a extração de lipídeos com a biomassa seca apresenta maiores rendimentos, como pode ser visto na TABELA 2. Além disso, em estudo feito por Xu et al. (2011), o consumo energético do processo utilizando biomassa úmida foi cerca de 2,8 vezes maior do que com a biomassa seca. Ainda, se a extração de lipídeos ocorrer com a biomassa úmida, haverá a necessidade de utilizar reatores de grande volume, o que resultará em uma maior demanda por energia para mantê-los aquecidos. E se a extração dos lipídeos ocorrer por uso de solvente, na etapa de destilação haverá maior consumo de energia para separar todo o solvente utilizado no processo de extração (CHEN et al., 2018).

A literatura aborda uma extensa lista de técnicas utilizadas para a secagem de biomassa de microalga, que incluem a liofilização, energia solar, estufa, spray-dryer, etc. Entre elas, a secagem por meio de estufa (secador de bandeja) é o método mais utilizado pois apresenta baixo custo e é de simples operação. Entretanto, a secagem pode demorar até 24 horas e a quantidade de água removida da biomassa depende de inúmeros fatores, como a temperatura do ar de secagem, o tamanho da partícula e, inclusive, da crosta que é formada na superfície da amostra (GRIMA et al., 2003; MATA; MARTINS; CAETANO, 2010).

Em um estudo realizado por Guldhe et al. (2014), houve a secagem da microalga *Scenedesmus sp.*, utilizando 3 técnicas: solar, liofilização e estufa. O maior

consumo energético ocorreu com o uso da liofilização e da secagem via estufa. Ainda, este estudo concluiu que não houve diferenças significativas no rendimento de extração de lipídeos entre as técnicas de secagem aplicadas. Entretanto, apesar da secagem solar ser a de menor custo, há a necessidade de grandes áreas para a secagem da microalga e o tempo de secagem é muito longo. Além disso, é mais difícil manter a qualidade do produto final e, devido à baixa temperatura, há mais chances de haver a degradação da biomassa em decorrência do surgimento de bactérias (CHEN; CHANG; LEE, 2015).

Outro ponto importante que a literatura cita é a influência do tempo de secagem na qualidade dos lipídeos extraídos. Em uma pesquisa realizada por Balasubramanian et al. (2013), a biomassa da microalga *Nannochloropsis sp.* foi submetida a diferentes métodos de secagem (liofilização, solar e estufa). Os pesquisadores notaram que quanto maior o tempo de secagem, maior foi a quantidade de ácidos graxos livres. Por exemplo, foi verificado que a secagem solar da biomassa de microalga aumentou de forma significativa a oxidação das moléculas de triacilglicerídeos, quando comparada a secagem utilizando a estufa e a liofilização. Ainda, justificaram que a presença maior de ácidos graxos livres ocorreu em decorrência da longa exposição das amostras a luz, a irradiação ultravioleta e a degradação via enzimas. Resultados semelhantes foram encontrados por Guldhe et al. (2014), onde também obtiveram uma maior quantidade de ácidos graxos livres na amostra seca por técnica solar.

Além do tempo, a temperatura usada durante o processo de secagem também influencia a composição e o rendimento na etapa de extração de lipídeos (MENEZZO; FONSECA, 2019). Em trabalho desenvolvido por Widjaja, Chien e Ju (2009), foi observado que altas temperaturas promoveram a oxidação dos lipídeos. Além disso, os pesquisadores afirmaram que temperatura de secagem abaixo de 60 °C auxiliou para que houvesse uma alta concentração de triacilglicerídeos nos lipídeos mas resultou em uma pequena diminuição no rendimento da extração. Entretanto, altas temperaturas ocasionaram a diminuição, tanto na concentração de triacilglicerídeos, quanto no rendimento do processo de extração.

A literatura aborda também a realização da secagem por meio de técnicas como o micro-ondas e o infravermelho, apresentadas como alternativa aos meios convencionais. O processo de secagem por micro-ondas é considerado simples e rápido (MENEZZO; FONSECA, 2019), onde a distribuição do calor ocorre de forma

uniforme, tanto na superfície da amostra, quanto em seu interior, o que facilita a evaporação da água e previne a formação da crosta na superfície (CECCHI, 2003). Já a secagem por infravermelho é vista como um processo eficiente, que é capaz de reduzir o tempo de secagem em até 1/3. Este método consiste em usar uma lâmpada de radiação infravermelho, em que a temperatura dos filamentos pode alcançar 700 °C (MENEGAZZO; FONSECA, 2019).

Apesar de todas as vantagens apresentadas, a secagem contribui diretamente para o alto custo da produção de biocombustíveis a partir de microalgas, por isso há a necessidade de desenvolver tecnologias mais efetivas buscando diminuir os custos de produção de biodiesel a partir de sua biomassa. Estudos realizados nesse âmbito, por exemplo, têm procurado realizar uma integração energética do processo (AZIZ; ODA; KASHIWAGI, 2014), buscando técnicas alternativas para a secagem de microalgas a fim de contornar o problema do alto consumo energético nessa etapa (GULDHE et al., 2014), estudado a influência de variáveis de processo e a cinética de secagem para otimização da operação (ZEPKA et al., 2008; CHEN et al., 2013; DISSA et al., 2014), além de buscar compreender totalmente o mecanismo de secagem da biomassa de microalga (HOSSEINIZAND; SOKHANSANJ; LIM, 2018).

Uma outra forma de contornar o alto custo é o de romper as células antes do processo de secagem. Hosseinizand et al. (2018) alegaram que o rompimento celular antes da etapa de secagem liberaria a água que está dentro da célula, provocando o deslocamento do mecanismo de secagem que é governada pela difusão para a convecção. Portanto, o tempo de secagem necessário para alcançar a umidade de equilíbrio diminuiria. Mas para que este procedimento seja viável, o processo de ruptura celular deve ser rápido e preciso, de baixo consumo energético e com um rendimento alto de células rompidas em um curto tempo de processo (SHOW et al., 2015).

A escolha do melhor método de ruptura celular é condicionada aos seguintes fatores: durabilidade das paredes celulares, tamanho da célula, o risco de destruição sub-celular de produtos importantes, o custo e a segurança do método (SHOW et al., 2015). E ainda é afetada de forma significativa pelas condições operacionais como a intensidade, o tempo de processo, o tipo e a dosagem dos químicos, as condições da biomassa (estado seco/úmido e concentração) e escala (industrial/laboratorial) (LEE et al., 2017).

Dentre as técnicas usualmente utilizadas para a ruptura celular, pode-se citar os métodos mecânicos, que incluem a força tangencial, propagação de ondas, transferência de calor e a alta pressão, que são considerados mais intensivos em relação ao consumo de energia, mas proporcionam altos rendimentos, com boa controlabilidade e escalabilidade. Entretanto, alguns deles são agressivos e não são recomendados para a extração de compostos intracelulares voláteis (LEE et al., 2017). Os métodos não mecânicos, como o químico (ácido, líquido iônico, nanopartícula, oxidação, sais e surfactantes), e o biológico (digestão enzimática), podem contribuir para a redução do consumo energético do processo pois consomem menos energia, tem uma maior eficiência no rompimento celular e são mais simples para dimensionar (STERITI et al., 2014; LEE et al., 2017).

A ruptura celular e a extração de lipídeos podem ocorrer de forma simultânea. Em estudo realizado por Guldhe et al. (2014), foram avaliados duas formas de ruptura celular e extração simultânea: extração assistida por micro-ondas e extração assistida por sonicação. A extração assistida por micro-ondas obteve maior rendimento, como pode ser observado na TABELA 2.

Outra forma de rompimento celular e extração lipídica simultânea ocorrem com o uso de enzimas. Em uma pesquisa realizada por ZHANG et al. (2018), utilizando uma mistura de celulase, xilanase e pectinase, obteve-se 13,8 % de rendimento de extração de lipídica. Mas esse método se torna inviável devido ao seu alto custo.

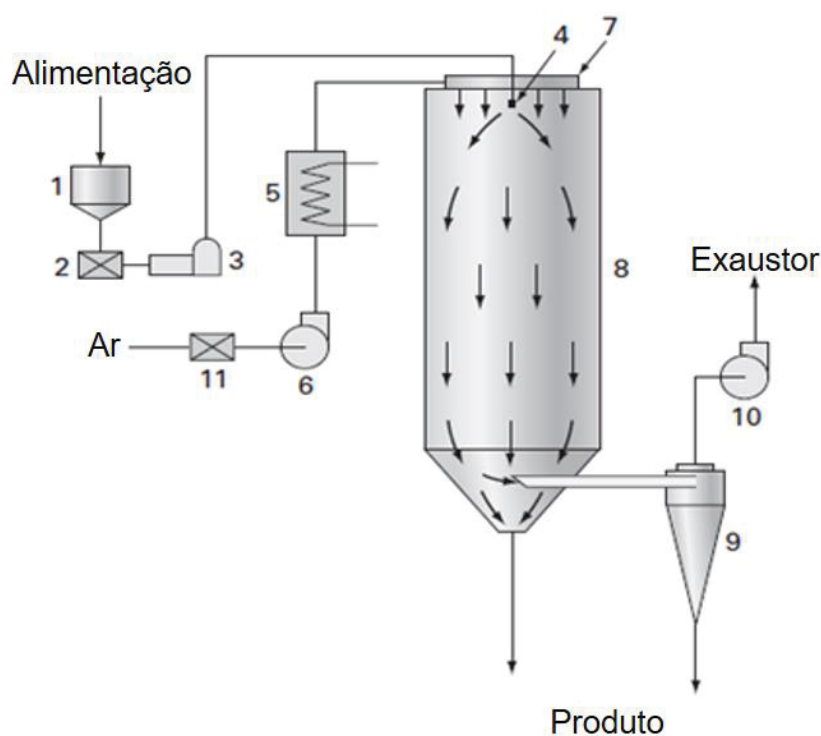
Ainda buscando reduzir os custos de produção, pesquisadores utilizaram vírus com o objetivo de romper a célula da microalga *Chlorella sp.* Nesta pesquisa, houve rompimento de 99,7 % das células com o uso de vírus e 93,3 % com o uso de micro-ondas. Resultados muito melhores do que foram obtidos com o uso de sonicação, onde apenas 2,65 % das células foram rompidas. Portanto, um ótimo resultado foi alcançado sem o alto consumo de energia e ainda consideraram como uma técnica de fácil dimensionamento, ao contrário do uso de micro-ondas e sonicação (KIM; KIM, 2018).

Também neste âmbito de ruptura celular, a própria secagem pode surgir como um método alternativo, principalmente a secagem por atomização – *spray dryer* (SHOW; LEE; CHANG, 2013; SHOW et al., 2015).

### 2.2.1 Secagem por *spray-dryer*

A secagem por *spray-dryer* consiste na transformação de uma alimentação que está em estado líquido em partículas secas (TOGARCHETI et al., 2017), pulverizando o líquido dentro de um meio que contém ar ou gás quente (RATTI, 2009). E o material seco é separado do ar através de um ciclone separador (TOLEDO, 2007). A FIGURA 2 representa o esquema de um *spray-dryer*.

FIGURA 2 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE UM *SPRAY-DRYER*



FONTE: adaptado de HARRISON et al. (2003).

LEGENDA: 1-tanque de alimentação; 2-filtro; 3-bomba; 4-atomizador; 5-aquecedor de ar; 6-ventilador; 7-dispersor de ar; 8-câmara de secagem; 9-ciclone separador; 10-exaustor; 11-filtro.

Este método é altamente recomendado para secagem de produtos sensíveis ao calor (produtos farmacêuticos e produtos encapsulados, por exemplo) (VEGA-MERCADO et al., 2001; ORSAT; RAGHAVAN, 2007). A vantagem do *spray-dryer* de ser utilizado para produtos termo sensíveis é devido ao tamanho das gotas formadas. As gotas são formadas por meio da atomização. Este mecanismo pode produzir gotas com tamanho entre 10 a 500  $\mu\text{m}$ . Este tamanho pequeno de gotas resulta em uma relação superfície-volume grande, conseqüentemente a secagem ocorre em poucos

segundos, o que leva a temperatura do produto (partícula seca) a permanecer abaixo de 100 °C (RATTI, 2009). Especificamente, enquanto ocorre a secagem, a temperatura da amostra permanece na temperatura de bulbo úmido do ar de secagem (TOLEDO, 2007).

A atomização é a operação fundamental dentro do *spray-dryer*, pois além de determinar o tamanho da gota e conseqüentemente da partícula, ela também é responsável pela velocidade das gotas, trajetória e distribuição dentro da câmara de secagem (HARRISON et al., 2003). Ou seja, a etapa de atomização tem grande influência sobre o produto final e sobre a operação.

De forma específica, a operação de secagem por *spray-dryer* e o produto final também podem ser influenciados pela taxa de alimentação, pelo fluxo do ar de secagem, pela temperatura do ar de secagem, a pressão do ar comprimido do bico do atomizador e pelo designer do atomizador, por exemplo (BENALI, 2004; DESAI; PARK, 2005).

As vantagens do uso do *spray-dryer* como método de secagem compreendem a questão do tempo de secagem, que é mais curto em relação aos métodos convencionais; a produção, principalmente de partículas sólidas; o grande rendimento de processo e além do fato de que as partículas secas já estarem prontas para a etapa de embalagem (McCABE; SMITH; HARRIOT, 2005).

Ainda em relação as vantagens, ao utilizar o *spray-dryer* para a secagem da biomassa da microalga, não seria necessário realizar a etapa de separação da biomassa do meio de cultivo, que antecederia a etapa de secagem. De forma mais clara, a dispersão aquosa contendo microalgas, proveniente dos fotobiorreatores, poderia ser diretamente alimentada no secador.

Por fim, e mais importante, a secagem por *spray-dryer* pode ocasionar a ruptura celular das microalgas (SHOW et al., 2015). Portanto, mais uma etapa do processo de produção de biodiesel poderia ser eliminada.

O mecanismo de secagem e a ruptura celular são explicados da seguinte forma:

1. assim que a gota contendo partículas sólidas deixa o atomizador, a água de sua superfície rapidamente evapora. Rapidamente, forma-se uma crosta na superfície em decorrência dos sólidos insolúveis que compõem a gota (TOLEDO, 2007);

2. quando a crosta se torna suficiente espessa, passa a oferecer uma resistência ao movimento da água em direção à superfície, onde a taxa de secagem diminui. A temperatura da partícula aumenta e o líquido retido em seu interior vaporiza, o que resulta em um aumento da pressão;
3. conseqüentemente, essa pressão interna causa uma ruptura da crosta e o vapor é então liberado (TOLEDO, 2007).

Ou seja, se a evaporação interna for intensa, pode ocorrer a ruptura da crosta (FOUST et al., 1982) da microalga, facilitando a liberação dos compostos intracelulares, entre eles, o lipídeo.

### 2.3 CINÉTICA DE SECAGEM DE GOTAS

O estudo da cinética de secagem de gota é essencial para compreender os mecanismos que envolvem a transferência de calor e massa durante a secagem por *spray-dryer*. Esta importância foi ressaltada por um estudo realizado por Foerster et al. (2016), onde enfatizaram, que, apesar da grande utilização do *spray-dryer* para secagem de gotas com substrato, não são encontrados estudos suficientes que abordam e explicam os mecanismos envolvidos durante o processo.

De forma prática, a cinética de secagem por *spray-dryer* é baseada na umidade e na temperatura das gotas de forma individual. Este processo é dividido em dois estágios e, além disso, é fundamentado no conteúdo médio de umidade (CHEONG et al., 1986; ELPERIN; KRASOVITOV, 1995).

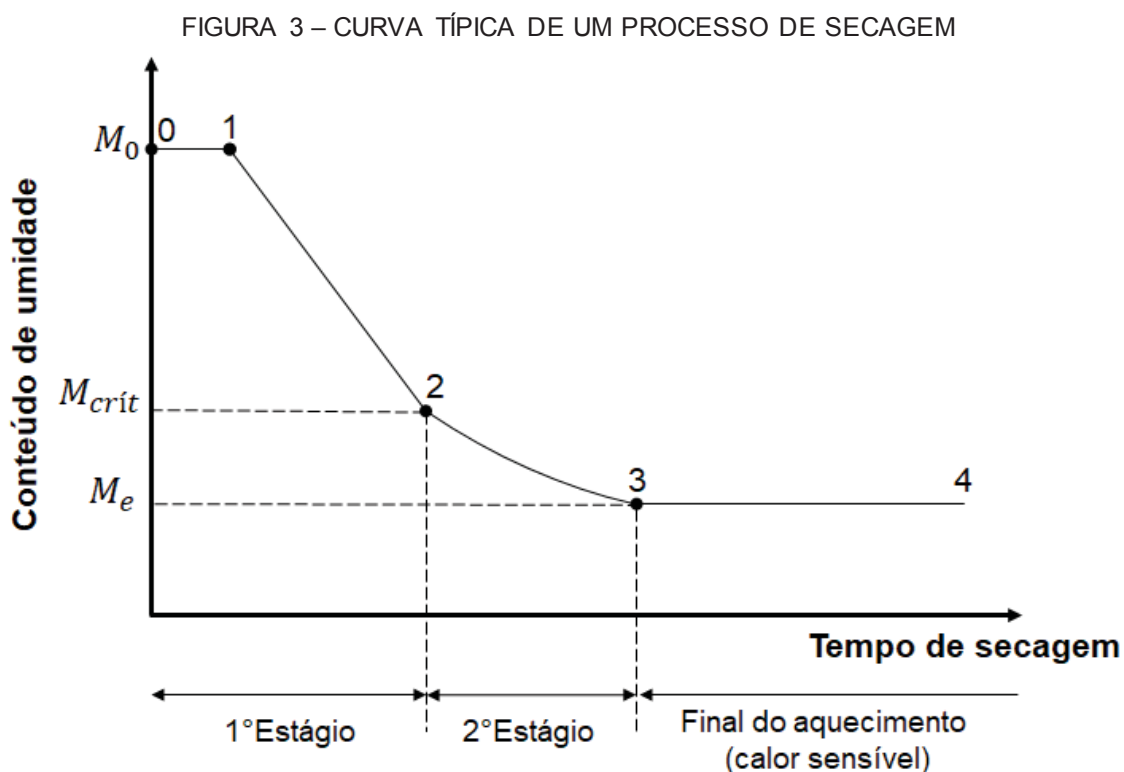
No primeiro estágio a gota, com líquido em excesso, é submetida ao fluxo do ar de secagem, onde ganha calor sensível e o líquido que se encontra em sua superfície começa a evaporar. A evaporação do líquido resulta na diminuição do diâmetro da gota e no aumento da concentração de sólidos em sua superfície. Este acúmulo de sólidos na superfície da gota irá resultar em uma crosta. Neste instante, a gota se transforma em uma partícula úmida coberta por uma crosta que passa a ser uma resistência adicional à transferência de massa, alcançando o segundo estágio de secagem (MEZHERICHER; LEVY; BORDEI, 2007; MEZHERICHER; LEVY; BORDEI, 2010).

O segundo estágio inicia quando a umidade da gota decai ao valor crítico, onde a crosta seca é formada. O diâmetro interno que corresponde ao material sólido é contínuo e o processo de secagem avança até o momento em que se alcança o



conteúdo de umidade desejável. Neste estágio a evaporação de água ocorre dentro da parte sólida da gota, e o vapor se transporta através dos poros da crosta seca. Na superfície o vapor oriundo do sólido é transportado pelo fluxo do ar de secagem (MEZHERICHER; LEVY; BORDEI, 2007; MEZHERICHER; LEVY; BORDEI, 2010).

A FIGURA 3 representa o decaimento da umidade de uma gota ao longo do tempo durante um procedimento de secagem.



FONTE: adaptado de MEZHERICHER; LEVY; BORDEL (2010).

Os intervalos da FIGURA 3 são explicados da seguinte forma:

0 a 1: aquecimento inicial da gota;

1 a 2: primeiro estágio

2 a 3: segundo estágio

3 a 4: aquecimento da partícula até alcançar o equilíbrio com o agente de secagem que a circunda (MEZHERICHER; LEVY; BORDEI, 2010).

Os modelos matemáticos também são extensivamente utilizados para estudar os mecanismos da secagem por *spray-dryer*. Os modelos são importantes pois é possível obter as condições ótimas de uma operação de secagem, além de servirem

para o design de equipamentos de secagem e para entender e quantificar as interações de transferência de massa e calor dentro de uma amostra (RATTI, 2009).

Na cinética de secagem, os modelos utilizados são classificados como modelos teóricos e modelos empíricos.

### 2.3.1 Modelos teóricos

Modelos baseados na Segunda Lei de Fick de Difusão (BRASIELLO et al., 2013). Com o uso destes modelos é possível obter uma descrição detalhada dos mecanismos de transporte pois estes modelos consideram a individualidade molecular e os coeficientes convectivos (VAGENAS; MARINOS-KOURIS, 1991; KIRANOUDIS; MAROULIS; MARINOS-KOURIS, 1995). Além de providenciar informações úteis sobre os mecanismos físicos envolvidos nos processos de secagem. E também asseguram boas predições da evolução temporal de variáveis de estado quando as condições do processo mudam (BRASIELLO et al., 2013).

### 2.3.2 Modelos empíricos

Os modelos empíricos são expansões em série derivadas dos modelos teóricos. Estes modelos dependem puramente das condições de processo (BRASIELLO et al., 2013), são fáceis de utilizar mas não providenciam nenhuma informação física. Os modelos mais difundidos na literatura são os de Page, Lewis, Brooker e Henderson e Pabis (ERTEKIN; YALDIZ, 2004; AKPINAR; BICER, 2005).

## 2.4 UMIDADE DE EQUILÍBRIO

O conhecimento das condições de secagem da microalga é de suma importância para o estudo da viabilidade operacional do processo (ZANOELO, 2005).

A umidade de equilíbrio pode ser determinada pelo método estático gravimétrico. É um método simples: utiliza-se de soluções salinas saturadas, onde há o conhecimento prévio da umidade relativa em determinadas temperaturas. Entre as vantagens estão a possibilidade de determinar a massa seca exata da amostra, a minimização da flutuação de temperatura entre a amostra e o microambiente e a obtenção do equilíbrio higroscópico e térmico entre a amostra e a solução salina.

Entretanto, a desvantagem está no tempo gasto até a obtenção do equilíbrio entre a solução salina e a amostra (KOUHILA et al., 2001; AVIARA et al., 2006; BRACH et al., 2015).

As isotermas de sorção expressam a relação de equilíbrio entre o conteúdo de umidade de um produto e a umidade relativa à temperatura e pressão constantes (KOUHILA et al., 2001; SHIVHARE et al., 2004). As isotermas podem representar a diminuição da umidade (dessorção) ou o aumento do conteúdo de umidade (adsorção) em função da umidade relativa. E servem como guia para determinar quando o processo de secagem deve ser finalizado, com o objetivo de economizar energia (HE et al., 2013). Além do mais, são essenciais para o designer, modelagem e otimização de processos, incluindo a secagem (WANI; KUMAR, 2016).

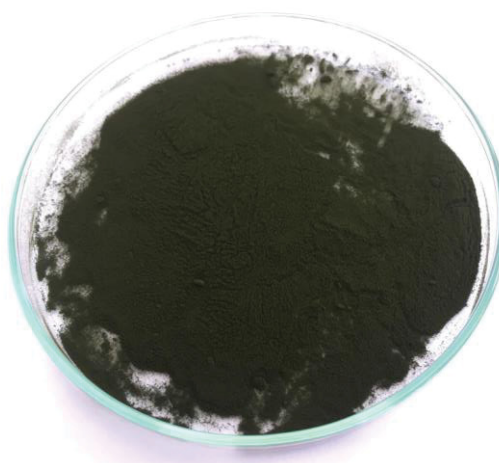
O comportamento das isotermas pode ser descrito por diversos modelos matemáticos: empíricos e semi-empíricos (ou teóricos), por exemplo a isoterma desenvolvida por Brunauer, Emmet e Teller (B.E.T.). Esses modelos fornecem valores de umidade de equilíbrio a uma dada temperatura e umidade relativa. Os principais critérios para a escolha do modelo matemático são o grau de ajuste dos dados, a simplicidade do modelo adotado e se há considerações físicas relacionadas aos parâmetros dos modelos, como apresenta o modelo B.E.T. (OLIVEIRA et al., 2009; ZHANG et al., 2015; GONELI et al., 2016).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATÉRIA-PRIMA

Para a presente pesquisa foi utilizada a microalga *Chlorella pyrenoidosa*, fornecida pela empresa de insumos farmacêuticos *Florien* (São Paulo, Brasil), lote 049277, de origem chinesa.

FIGURA 4 – MICROALGA *CHLORELLA PYRENOIDOSA* EM PÓ



FONTE: O autor (2019).

#### 3.2 EXPERIMENTOS

##### 3.2.1 Classificação granulométrica

A classificação granulométrica das microalgas foi realizada utilizando um agitador eletro-magnético (Bertel Indústria Metalúrgica Ltda, Brasil), com 6 peneiras de diferentes Mesh (28, 35, 48, 100, 150 e 200) e fundo para coleta dos finos. O reostato (vibração) foi ajustado em 5 e o peneiramento ocorreu por 10 minutos. Após isso, as amostras retidas em cada peneira foram armazenadas em diferentes recipientes e cada recipiente foi identificado e revestido com papel alumínio.

### 3.2.2 Umidade inicial

A umidade inicial da microalga foi obtida através da secagem em estufa (400-2ND, Ethik Technology, Vargem Grande Paulista, Brasil), 105 °C por 24 horas, de acordo com a metodologia da AOAC (1990). Obtendo-se a umidade, em base seca, por:

$$M = \frac{m_i - m_s}{m_s} \quad (1)$$

onde:

$M$  = umidade

$m_i$  = massa inicial da microalga

$m_s$  = massa de microalga seca após 24 horas em estufa.

### 3.2.3 Teor máximo de água absorvida

A fim de ter o conhecimento sobre a quantidade máxima de água absorvida pelas microalgas antes de serem submetidas ao processo de secagem e também de determinar a umidade crítica das gotas de dispersões aquosas com microalgas, as mesmas foram imersas por 48 horas em água (concentração de 0,075 g/mL), em temperatura ambiente (20 °C). Após esse período, realizou-se a filtração da dispersão durante 6 horas, utilizando papel filtro (Qualy - J Prolab, Brasil), com as seguintes especificações técnicas fornecidas pelo fabricante:

Gramatura 80 g/m<sup>2</sup>

Espessura 20,5  $\mu m$

Maioria dos poros 14  $\mu m$

Realizado a filtração, a microalga úmida foi depositada em placas de petri previamente identificadas, secas e taradas. O conjunto foi encaminhado à estufa (400-2ND, Ethik Technology, Vargem Grande Paulista, Brasil) por 24 horas, a temperatura de 105 °C.

### 3.2.4 Diâmetro de partícula

O diâmetro das partículas das microalgas foi determinado utilizando microscopia ótica (Microscópio Axio Observer D1, Carl Zeiss MicroImaging GmbH, Gottingen, Germany). As imagens foram obtidas pelo software AxioVision LE v4.8.2.0 e a análise das imagens foi realizada utilizando o software ImageJ. Foi realizado a média das mensurações do maior e do menor diâmetro de 15 partículas, utilizando a microalga que ficou depositada no fundo (panela), após a análise granulométrica.

### 3.2.5 Densidade relativa

A determinação da densidade relativa da matéria-prima foi obtida empregando o método do picnômetro. Para isso, foi utilizado um picnômetro previamente calibrado (volume calibrado de 30,0634 mL), uma balança eletrônica de incerteza de  $\pm 10^{-7}$  kg (AG-200, Gehaka, São Paulo, Brasil) e água destilada na temperatura de 16,5 °C. A análise foi realizada em triplicada.

### 3.2.6 Umidade de equilíbrio

A obtenção da umidade de equilíbrio foi realizada com o método estático gravimétrico. Para as soluções saturadas foram utilizados 4 sais (LiCl, K<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, MgCl<sub>2</sub> e Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), com o intuito de obter uma umidade relativa de 0,11 até 0,51, como pode ser visualizado na TABELA 3.

As soluções salinas foram depositadas em recipientes de vidro de 120 mL. O volume de solução salina preencheu  $\frac{1}{4}$  do recipiente de vidro. Um suporte foi desenvolvido e disposto dentro dos recipientes para que não houvesse contato entre as amostras e a solução.

Foram colocados 0,300 gramas de amostra em cada recipiente, de modo que sua superfície externa ficasse em contato com o ambiente. Os recipientes, contendo as amostras, foram colocados em estufa (400-2ND, Ethik Technology, Vargem Grande Paulista, Brasil) com circulação de ar forçado. Foram realizados experimentos nas temperaturas de 30 e 50 °C, conforme TABELA 3.

As mensurações das massas das amostras ocorreram no 30° dia e no 45° dia para a temperatura de 30 °C, e para a temperatura de 50 °C, ocorreram no 60° dia e

no 75 ° dia. Após cada mensuração, as amostras foram transferidas para estufa com temperatura de 105 °C, por 24 h, com o intuito de obter a massa seca. A diferença entre a massa final e a massa seca das microalgas corresponde ao conteúdo residual de água. O conteúdo de umidade, em base seca, foi obtido dividindo a água residual pela massa seca da amostra.

TABELA 3 – UMIDADE DE EQUILÍBRIO DE DIFERENTES SOLUÇÕES SALINAS SATURADAS

Sal	Umidade relativa (decimal)	Temperatura (°C)
LiCl	0,110	30
MgCl <sub>2</sub>	0,320	30
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,430	30
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,510	30
LiCl	0,110	50
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,470	50

FONTE: o autor (2019).

### 3.2.7 Ensaio de secagem convectivo com gota esférica livre de sólidos – período convectivo

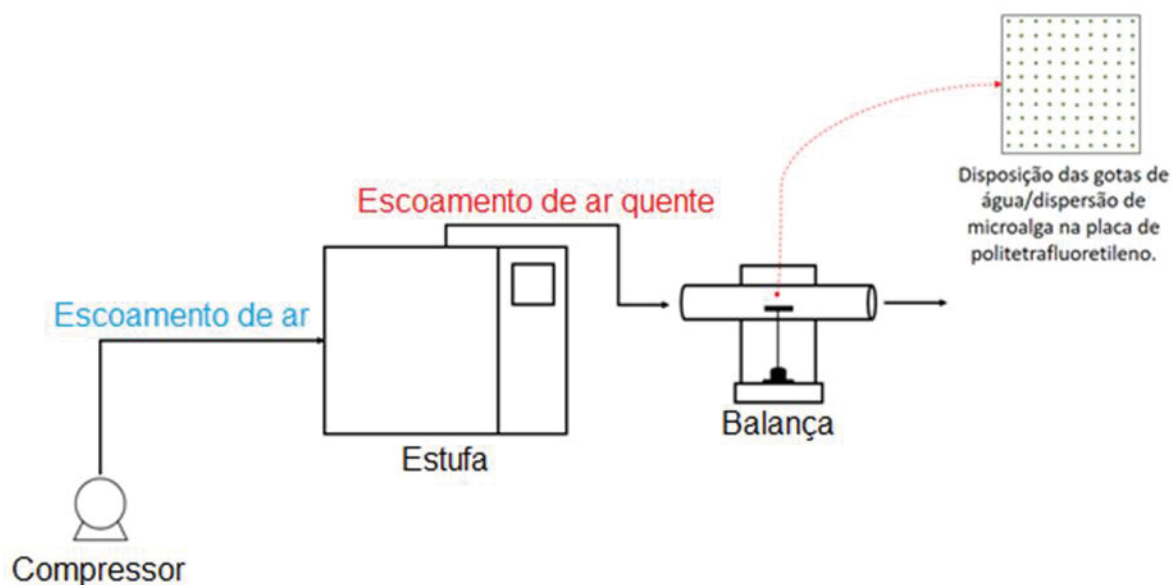
Para o estudo de cinética de secagem da gota livre de sólidos em função do tempo, foram utilizadas 100 gotas de água pura. As gotas foram depositadas em uma base de politetrafluoretileno (área de 0,06 m<sup>2</sup>), com ângulo de contato água – politetrafluoretileno de 100°. A base foi inserida em uma tubulação de vidro de diâmetro interno de  $6,6 \times 10^{-2}$  m, que se encontrava apoiado sobre o prato de uma balança eletrônica (incerteza de  $\pm 10^{-7}$  kg, AG-200, Gehaka, São Paulo, Brasil), ilustrado pela FIGURA 5.

Foram estudadas gotas de água de dois volumes diferentes, ambas formadas de maneira manual com auxílio de seringas. As gotas maiores foram formadas por uma seringa de volume máximo de 1 mL e as gotas menores por uma seringa de volume máximo de 10  $\mu$ L. Para uma melhor distribuição do escoamento de ar, as gotas de água pura foram depositadas na placa de forma em que o espaçamento entre elas fosse igual, cerca de  $6,0 \times 10^{-3}$  m. O ar de secagem foi fornecido por um compressor (MSV 6/30, Schulz S.A., Joinville, SC, Brasil). Para o aquecimento do ar foi utilizado uma serpentina que foi inserida dentro de uma estufa com controle de

temperatura (400-2ND, Ethik Technology, Vargem Grande Paulista, São Paulo, Brasil). O aquecimento do ar de secagem ocorreu ao atravessar a serpentina inserida na estufa (aproximadamente 6 m de comprimento).

O escoamento de ar quente fluiu paralelamente à base de politetrafluoretileno, em diferentes temperaturas: 38, 45,6, 47 e 54 °C. Os ensaios foram realizados nas velocidades de ar de secagem de 0,52 à 1,06 m/s, conforme apresentado na TABELA 4. E em cada leitura da massa das gotas o escoamento de ar era interrompido por uma válvula acoplada ao compressor, com o intuito de evitar interferência no momento da mensuração.

FIGURA 5 – ESQUEMA DO SECADOR BATELADA DE ESCOAMENTO PARALELO



FONTE: O autor (2019).

TABELA 4 – VELOCIDADE E TEMPERATURA DE AR DE SECAGEM DOS ENSAIOS DE GOTA PURA

Ensaio	$u_{\infty}$ (m/s)	$T_{\infty}$ (°C)
1	1,02	38
2	1,05	47
3	1,06	54
4	0,52	38
5	0,52	47
6	0,52	45,6

FONTE: O autor (2019).



### 3.2.8 Ensaio de secagem convectivo com gota esférica com sólidos – período difusivo

Para o estudo de cinética de secagem da gota com sólidos em função do tempo, foram utilizadas 100 gotas da dispersão aquosa com *Chlorella pyrenoidosa* na concentração de 0,075 g/mL, com massa inicial média de  $9,648 \times 10^{-4}$  kg. As gotas foram formadas de maneira manual com o auxílio de uma seringa de volume máximo de 1 mL e foi utilizado o mesmo secador apresentado na FIGURA 5, no mesmo modo de operação.

Os ensaios foram realizados nas velocidades de ar de secagem de 0,52 a 1,06 m/s, conforme apresentado na TABELA 5.

TABELA 5 – VELOCIDADE E TEMPERATURA DE AR DE SECAGEM DOS ENSAIOS DAS GOTAS DE DISPERSÃO AQUOSA COM MICROALGAS

Ensaio	$u_{\infty}$ (m/s)	$T_{\infty}$ (°C)
7	0,52	38
8	0,52	47
9	0,52	54
10	1,02	38
11	1,05	47
12	1,06	54

FONTE: O autor (2019).

### 3.2.9 Extração de lipídeos

A extração de lipídeos foi realizada em banho ultratermostático (SL 152/10, Solab, Piracicaba, Brasil), temperatura constante de 60 °C, por 60 minutos (BRANDALLIZE 2014).

Foram mensurados 0,15 g de amostra de cada temperatura de ar de secagem (38 °C, 47 °C e 54 °C). As amostras foram adicionadas em tubos de ensaio e inserido 1 mL do solvente etanol. Após o período de 60 minutos em banho, as amostras foram filtradas em papel filtro (Qualy - J Prolab, Brasil - gramatura 80 g/m<sup>2</sup>; espessura 20,5  $\mu$ m; maioria dos poros 14  $\mu$ m). Após isso, o conteúdo filtrado foi transferido para placas de petri previamente identificadas, secas e taradas. As placas com as amostras foram levadas para estufa por 24 horas a 60 °C para remoção completa do solvente. Posteriormente foram dispostas em dessecador para resfriamento em temperatura

ambiente e por fim, as placas foram mensuradas a fim de obter a massa de material extraído.

Também foi realizada a extração de lipídeos de microalgas secas em secador de bandeja (estufa), nas temperaturas de 38, 47 e 54 °C. Para tal, a microalga foi ressuspensa em água destilada por 48 horas (concentração de 0,075 g/mL), em temperatura ambiente (20 °C). Após esse período, realizou-se a filtração da dispersão durante 6 horas, utilizando papel filtro (Qualy - J Prolab, Brasil - gramatura 80 g/m<sup>2</sup>; espessura 20,5 μm; maioria dos poros 14 μm). Realizado a filtração, a microalga úmida foi depositada em placas de petri previamente identificadas, secas e taradas. O conjunto foi encaminhado à estufa (400-2ND, Ethik Technology, Vargem Grande Paulista, Brasil) por 24 horas, nas temperaturas de 38, 47 e 54 °C. Por fim, a extração de lipídeos ocorreu da mesma maneira descrita anteriormente.

Como amostra padrão, foi realizada a extração de lipídeos da microalga em pó – da forma em que é apresentada pelo fabricante. Foram mensurados 0,15 g de amostra, depositadas em tubos de ensaio e inserido 1 mL do solvente etanol. Após o período de 60 minutos em banho, as amostras foram filtradas em papel filtro (Qualy - J Prolab, Brasil - gramatura 80 g/m<sup>2</sup>; espessura 20,5 μm; maioria dos poros 14 μm). Após isso, o conteúdo filtrado foi transferido para placas de petri previamente secas e taradas. As placas com as amostras foram levadas para estufa por 24 horas a 60 °C para remoção completa do solvente. Posteriormente foram dispostas em dessecador para resfriamento em temperatura ambiente e por fim, as placas foram mensuradas a fim de obter a massa de material extraído.

Para o cálculo do rendimento de extração utilizou-se a seguinte equação:

$$\text{Rendimento de extração} = \frac{\text{massa de extrato (g)}}{\text{massa inicial de microalga (g)}} \times 100 \quad (2)$$

### 3.3 MODELOS

#### 3.3.1 Umidade de equilíbrio

Para a construção das curvas de secagem (umidade versus tempo), no período difusivo, foi necessário estimar o valor da umidade de equilíbrio. Para isso, foram utilizados os modelos de Henderson, Henderson-Thompson e Brunauer-

Emmet-Teller, como pode ser visualizado na TABELA 6. Para a obtenção dos coeficientes  $a$ ,  $b$  e  $c$  foi aplicado o método de Levenberg-Marquardt.

TABELA 6 – MODELOS DE UMIDADE DE EQUILÍBRIO

Nome	Modelo
Henderson	$M_e = \left[ \frac{\ln(1 - R_h)}{-aT_\infty} \right]^{(1/b)}$ (3)
Henderson-Thompson	$M_e = \left[ \frac{\ln(1 - R_h)}{-a(T_\infty - c)} \right]^{(1/b)}$ (4)
Brunauer-Emmet-Teller	$M_e = \frac{ab \exp \left[ -c \left( \frac{1}{T_\infty + 273} - \frac{1}{298} \right) \right] R_h}{(1 - R_h) \left\{ 1 + b \exp \left[ -c \left( \frac{1}{T_\infty + 273} - \frac{1}{298} \right) \right] R_h \right\}}$ (5)

FONTE: adaptado de BIZ; CARDOZO-FILHO; ZANOELO (2019).

Em ordem de avaliar a eficiência dos modelos de umidade de equilíbrio foi utilizado o coeficiente de determinação,  $R^2$ . Este coeficiente é obtido com a seguinte equação:

$$R^2 = \frac{n \sum_{i=1}^n (X_{exp,i} - X_{cal,i})^2}{(\sum_{i=1}^n X_{cal,i})^2} \quad (6)$$

onde:

$X_{exp,i}$  = valores dos dados experimentais

$X_{cal,i}$  = valores dos dados calculados

$n$  = número de pontos experimentais

### 3.3.2 Modelo de secagem convectivo da gota sem sólidos – período convectivo

O modelo de secagem para o período convectivo é baseado em uma equação de conservação de massa e em um balanço de energia, sendo a equação de conservação de massa apresentada como:

$$\frac{dm}{dt} = kA (\Delta C_A) \quad (7)$$

$\Delta C_A$  corresponde à diferença de concentração de água no ar próximo a superfície da gota ( $C_{A,S}$ ), e a concentração no seio da fase que constitui o meio de secagem,  $C_{A,\infty}$ . Essa diferença é fornecida pela equação (8):

$$\Delta C_A = (C_{A,\infty} - C_{A,S}) \quad (8)$$

E a equação (8), pode ser rescrita na seguinte forma:

$$\Delta C_A = [y_A \rho] - \frac{p_A M_A}{8314(T_S + 273,15)} \quad (9)$$

onde:

$y_A$  = umidade do ar

$p_A$  = pressão de vapor da água líquida

$\rho$  = densidade do ar na temperatura do ar de secagem,  $T_\infty$

$M_A$  = massa molecular da água

$T_S$  = temperatura da superfície das gotas

O coeficiente convectivo de transferência de massa desempenha um papel fundamental na obtenção da cinética de secagem. Para determiná-lo foi utilizado a equação (10):

$$Sh = Sh_0 + \alpha Re^\beta Sc^{1/3} \quad (10)$$

onde:

$Sh$  = número de Sherwood

$Sc$  = número de Schmidt

$Re$  = número de Reynolds

Com o auxílio da definição de Sherwood (11):

$$Sh \equiv \frac{kd}{D_A} \quad (11)$$

onde:

$k$  = coeficiente de transferência de massa

$d$  = diâmetro da gota

$D_A$  = difusividade mássica da água no ar obtida pela equação (12)

(FAGGION et al., 2016)

$$D_A = \frac{3,817 \times 10^{-4}}{P} \left( \frac{1,8T_f + 492}{1,8T_f + 933} \right)^{2,5} \quad (12)$$

onde:

$P$  = pressão atmosférica em Pa

$T_f$  = temperatura filme

Com isso, substituiu-se o  $Sh$  da equação (11) na equação (10) e isolou-se o  $k$ :

$$k = \frac{D_A(Sh_0 + \alpha Re^\beta Sc^{\frac{1}{3}})}{d} \quad (13)$$

De acordo com Biz, Cardozo-Filho e Zanoelo (2019), os parâmetros  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $Sh_0$  para o escoamento de fluido ao redor de esferas isoladas são 0,285, 3/5 e 0, respectivamente. Os parâmetros foram obtidos utilizando o método Simplex de otimização, onde foram utilizado as diferenças quadráticas entre os resultados experimentais e calculados de  $m$ , sendo a função objetiva a minimização desta diferença.

De forma análoga a obtenção do coeficiente convectivo de transferência de massa,  $k$ , o coeficiente convectivo de transferência de calor,  $h$ , foi obtido com as equações que envolvem o Número de Nusselt:

$$Nu \equiv \frac{hd}{k_B} \quad (14)$$

$$Nu = \alpha Re^\beta Pr^{1/3} \quad (15)$$

onde:

$h$  = coeficiente de transferência de calor

$k_B$  = coeficiente de condutividade térmica

$\alpha$  e  $\beta$  = mesmos parâmetros utilizados para determinar o coeficiente convectivo de transferência de calor

$Pr$  = número de Prandtl

Resultando na seguinte equação:

$$h = \frac{k_B(\alpha Re^\beta Pr^{1/3})}{d} \quad (16)$$

E o balanço de energia foi estabelecido pela equação (17):

$$\frac{dT_S}{dt} = \frac{hA(T_\infty - T_S) + \frac{dm}{dt}(\lambda - C_{p,A}T_S)}{mC_{p,A}} \quad (17)$$

onde:

$h$  = coeficiente de transferência de calor

$A$  = área total da superfície das 100 gotas

$T_\infty$  = temperatura do ar de secagem

$T_S$  = temperatura da superfície da gota

$\lambda$  = calor latente de vaporização da água

$C_{p,A}$  = calor específico da água líquida

$t$  = tempo de secagem

$m$  = massa total de gotas

Sendo  $A$  a área total da superfície das 100 gotas ( $A$ ) em relação ao ângulo de contato água pura – politetrafluoretileno:

$$A = N\{4\pi R^2 - 2\pi R^2[1 - \text{sen}(\theta_c - 90)]\} \quad (18)$$

Onde o raio das gotas,  $R$ , alterou-se de acordo com o tempo de secagem e dependeu da massa total das gotas de acordo com:

$$R = \left\{ \frac{\left[ \frac{(m - m_{SS})}{N \rho_{A,l}} \right]}{\pi \left\{ \frac{2}{3} + \text{sen}(\theta_c - 90) \left[ 1 - \frac{\text{sen}^2(\theta_c - 90)}{3} \right] \right\}} \right\}^{1/3} \quad (19)$$

onde:

$\rho_{A,l}$  = densidade da água

$\theta_c$  = ângulo de contato gota de água pura – superfície da placa

O modelo de secagem convectivo livre de sólidos foi elaborado no intuito de também descrever o período convectivo da secagem das dispersões aquosas com microalgas, portanto, na equação (18),  $m_{SS}$  é igual a massa seca da microalga e para as gotas de água,  $m_{SS}$  é igual a zero.

Além disso, ao contrário da secagem de gotas livres de sólidos, onde o decaimento foi relatado usando a massa, para a secagem de gotas com sólidos - microalga, o decaimento de massa no período convectivo foi abordado utilizando a umidade. A correlação massa – umidade é:

$$M = \frac{m - m_{SS}}{m_{SS}} \quad (20)$$

onde:

$m$  = massa inicial das gotas

$m_{SS}$  = massa final das gotas secas

A resolução do sistema de equações diferenciais que compõem o modelo de secagem do período convectivo foi realizada de forma numérica, utilizando o método implícito BDF (*Backward Differentiation Formule*), com aplicação da rotina DASSL (*Differential Algebraic System Solver*) (BIZ; CARDOZO-FILHO; ZANOELO, 2019). Além disso, para determinar a eficácia do modelo foi utilizada a equação (6),  $R^2$ .

### 3.3.3 Modelo de secagem convectivo da gota com sólidos – período difusivo

Para descrever o comportamento da secagem das gotas de dispersão aquosa com microalga no período difusivo foi utilizado o modelo baseado na Segunda Lei de Fick, equação (21) (CREMASCO, 2011).

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_e \nabla^2 C_A \quad (21)$$

Os modelos baseados nesta lei providenciam informações úteis sobre os mecanismos físicos envolvidos nos processos de secagem, além da descrição dos mecanismos de transporte e também garantem boas predições da evolução temporal de variáveis de estado quando as condições do processo mudam (BRASIELLO et al., 2013).

Ainda, as hipóteses adotadas foram:

- a) distribuição insignificante da temperatura dentro das gotas e das microalgas;
- b) resistência externa de transporte de massa desprezível;
- c) coeficiente de difusividade efetiva constante;
- d) encolhimento insignificante das partículas de microalgas.

A equação (21) foi aplicada para coordenadas esféricas, considerando que o fluxo de umidade (concentração A), ocorra somente na direção radial.

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C_A}{\partial r^2} \quad (22)$$

Além disso, para a resolução da equação (22), foi necessário aplicar a concentração adimensional para o soluto A:

$$\theta = \frac{C_A - C_A^*}{C_{A_0} - C_A^*} \quad (23)$$

Resultando em:



$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} \quad (24)$$

E as condições de contorno associadas ao fenômeno difusivo, necessárias para a resolução da equação (24), foram:

Condição inicial:

$$t = 0, \quad \theta = 1$$

Condição de contorno 1:

$$t > 0, \quad r = 0, \quad \frac{\partial \theta}{\partial r} = 0$$

Condição de contorno 2:

$$t > 0, \quad r = R, \quad \theta = 0$$

Por fim, para a resolução da equação foi aplicada o método de separação de variáveis. E a expressão em série da solução é apresentada na equação (25).

$$\theta = \theta(r, t) = \frac{C_A - C_A^*}{C_{A_0} - C_A^*} = \frac{2R}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{nr} \operatorname{sen} \left( \frac{n\pi r}{R} \right) \exp \left[ - \left( \frac{n\pi}{R} \right)^2 D_e t \right] \quad (25)$$

Entretanto, em ensaios experimentais, as concentrações médias é que são mensuradas. Neste caso para coordenadas esféricas:

$$\bar{C}_{A(t)} = \frac{\int_0^R \int_0^{2\pi} \int_0^\pi C_A(r, \theta, \phi, t) r^2 \operatorname{sen} \theta d\theta d\phi dr}{\int_0^R \int_0^{2\pi} \int_0^\pi r^2 \operatorname{sen} \theta d\theta d\phi dr} \quad (26)$$

Como a difusão ocorre somente na direção radial, a concentração média espacial de A torna-se:

$$\bar{C}_{A(t)} = \bar{C}_A = \frac{3}{R^3} \int_0^R C_A(r, t) r^2 dr \quad (27)$$

Reescrevendo a equação (25):

$$C_A = C_A(r, t) = C_A^* + (C_{A_0} - C_A^*) \frac{2R}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{nr} \text{sen} \left( \frac{n\pi r}{R} \right) \exp \left[ - \left( \frac{n\pi}{R} \right)^2 D_e t \right] \quad (28)$$

Substituindo a equação (28) na equação (27):

$$\begin{aligned} \bar{C}_A = \bar{C}_{A(t)} = & \frac{3}{R^3} \int_0^R \left\{ C_A^* \right. \\ & \left. + (C_{A_0} - C_A^*) \frac{2R}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{nr} \text{sen} \left( \frac{n\pi r}{R} \right) \exp \left[ - \left( \frac{n\pi}{R} \right)^2 D_e t \right] \right\} r^2 dr \end{aligned} \quad (29)$$

Após realizar a integração:

$$\frac{\bar{C}_A - C_A^*}{C_{A_0} - C_A^*} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{1}{n^2} \exp \left[ - \left( \frac{n\pi}{R} \right)^2 D_e t \right] \right\} \quad (30)$$

Em ensaios de secagem é usual expressar qualquer concentração de soluto em termos de massa de água por massa de sólido seco ou umidade em base seca. Com isso, a concentração adimensional apresentada na equação (23) é retomada como:

$$\theta = \frac{X_A - X_A^*}{X_{A_0} - X_A^*} \quad (31)$$

Ou para concentração média:

$$\bar{\theta} = \frac{\bar{X}_A - X_A^*}{X_{A_0} - X_A^*} \quad (32)$$

E para aplicação no presente trabalho:

$$\frac{M - M_e}{M_c - M_e} = \frac{6}{\pi^2} \sum_1^{\infty} \left\{ \frac{1}{n^2} \exp \left[ - \left( \frac{n\pi}{r_0} \right)^2 D_e t \right] \right\} \quad (33)$$

onde:

$M$  = umidade que varia com o tempo de secagem (base seca)

$M_e$  = umidade de equilíbrio (base seca)

$M_c$  = umidade crítica (base seca)

$r_0$  = raio inicial da partícula da microalga

$D_e$  = difusividade efetiva da água

$t$  = tempo de secagem

Para a obtenção da difusividade efetiva,  $D_e$ , foi utilizado a soma dos quadrados das diferenças entre os dados experimentais e os dados calculados  $M/M_0$ , utilizando o *Simplex* como método de otimização. Por fim, a eficácia do modelo foi determinada utilizando a equação (6).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

De forma a obter uma matéria-prima homogênea principalmente em relação ao diâmetro de partícula, foi realizado a análise granulométrica da microalga. Como pode ser observado na TABELA 7, grande parte da massa da microalga ficou retida no fundo (panela), após passar pela abertura de peneira de 0,074 mm.

TABELA 7 – RESULTADO DA ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DA MATÉRIA-PRIMA

Mesh	Abertura (mm)	Massa retida
28	0,589	0
35	0,417	0
48	0,295	0
100	0,147	0,6603g
150	0,104	4,3321g
200	0,074	10,1329g
Fundo	-	78,6908g

FONTE: O autor (2019).

Este resultado pode ser complementado com a determinação do diâmetro de partícula que foi obtido por microscopia eletrônica. Em média, as partículas de microalga utilizadas neste trabalho tinham diâmetro igual a  $57 \pm 7 \mu\text{m}$  (0,057 mm).

A densidade aparente da *Chlorella pyrenoidosa* em pó, que foi obtida com o uso do picnômetro, foi de  $593 \text{ kg/m}^3$ , e a umidade inicial, determinada em estufa, foi de  $0,117 \pm 0,008$  (base seca).

A literatura aborda que a concentração de biomassa da microalga, *Chlorella pyrenoidosa*, usualmente encontrada em fotobiorreatores, é de  $0,000075 \text{ g/mL}$  (NIGAM; RAI; SHARMA, 2011). Entretanto, para realizar os ensaios de secagem, a microalga que se encontrava em pó foi ressuspensa em água destilada em uma concentração 1000 vezes maior,  $0,075 \text{ g/mL}$ . Este valor foi determinado para garantir que durante a etapa de secagem, a massa seca de microalga ( $m_{SS}$ ) das 100 gotas não permanecesse na faixa de incerteza da balança utilizada ( $\pm 10^{-7} \text{ kg}$ ).

#### 4.1 UMIDADE DE EQUILÍBRIO

Estão dispostos na TABELA 8 os valores dos parâmetros obtidos de cada modelo de umidade de equilíbrio, assim como os coeficientes de determinação,  $R^2$ .

TABELA 8 – PARÂMETROS DOS MODELOS DE UMIDADE DE EQUILÍBRIO E COEFICIENTES DE DETERMINAÇÃO,  $R^2$

Modelo	Parâmetros	$R^2$	
Henderson	$M_e = \left[ \frac{\ln(1 - R_h)}{-aT_\infty} \right]^{(1/b)}$	a = $9,47 \times 10^{-1}$ b = 2,12	0,95
Henderson-Thompson	$M_e = \left[ \frac{\ln(1 - R_h)}{-a(T_\infty - c)} \right]^{(1/b)}$	a = 5,48 b = 2,51	0,97
Brunauer-Emmet-Teller	$M_e = \frac{ab \exp \left[ -c \left( \frac{1}{T_\infty + 273} - \frac{1}{298} \right) \right] R_h}{(1 - R_h) \left\{ 1 + b \exp \left[ -c \left( \frac{1}{T_\infty + 273} - \frac{1}{298} \right) \right] R_h \right\}}$	a = $8,85 \times 10^{-2}$ b = 1613 c = -23775	0,97

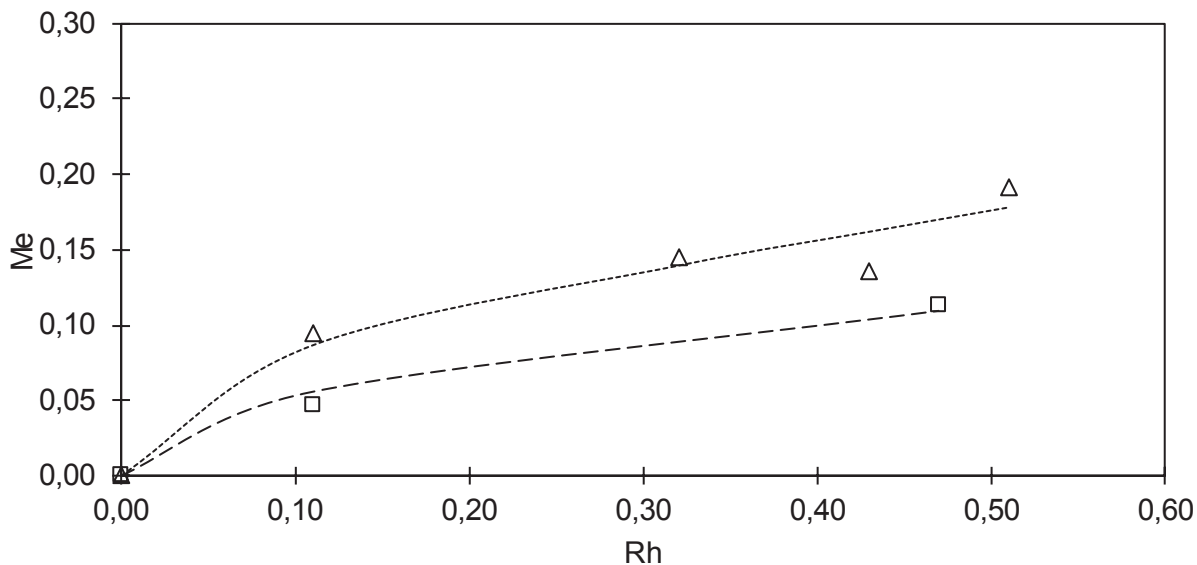
FONTE: adaptado de BIZ; CARDOZO-FILHO; ZANOELO (2019).

Pode-se afirmar que todos os modelos aplicados têm forte correlação com os dados experimentais ( $R^2 > 0,95$ ), em destaque os modelos de Henderson-Thompson e de Brunauer-Emmet-Teller, que melhor se ajustaram aos dados ( $R^2 > 0,97$ ).

Os três modelos de umidade de equilíbrio foram escolhidos para serem utilizados neste presente trabalho, pois, de forma eficiente, conseguiram reproduzir a umidade de equilíbrio em baixos valores de umidade relativa, como é observado nas FIGURAS 6, 7 e 8.

Importante lembrar que cada ponto experimental apresentado nas FIGURAS 6, 7 e 8 corresponde a média dos ensaios realizados de umidade de equilíbrio para cada uma das temperaturas investigadas, em cada umidade relativa (vide TABELA 3).

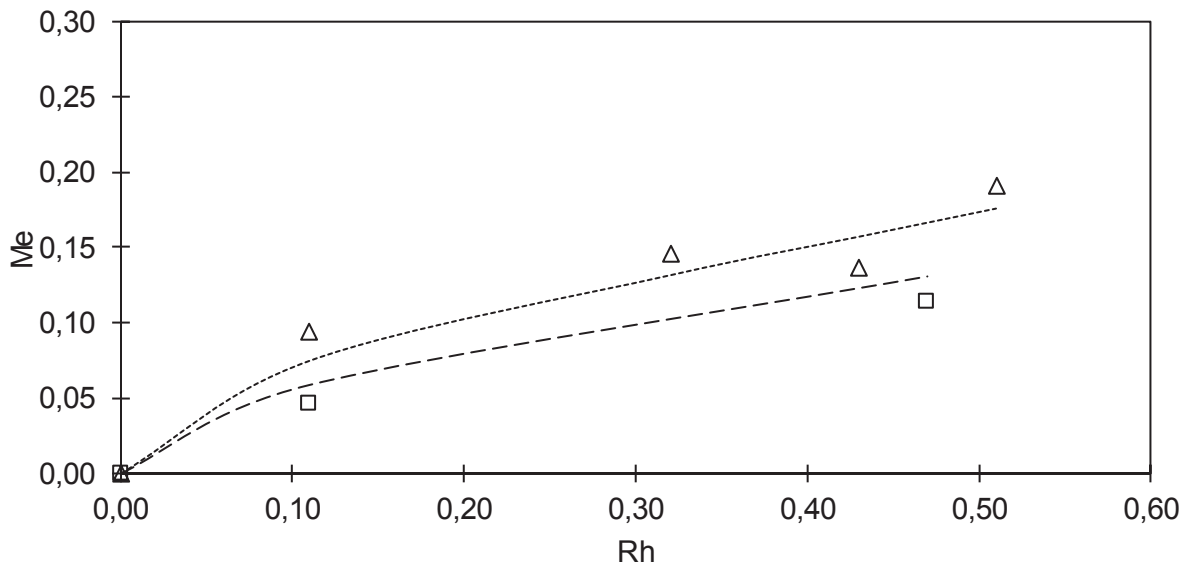
FIGURA 6 – ISOTERMAS ESTIMADAS PELO MODELO HENDERSON-THOMPSON E DADOS EXPERIMENTAIS, NAS TEMPERATURAS DE 30 E 50 °C



FONTE: o autor (2019).

LEGENDA: Linha pontilhada e linha tracejada: modelos nas temperaturas de 30 °C e 50 °C respectivamente, símbolo: dados experimentais.

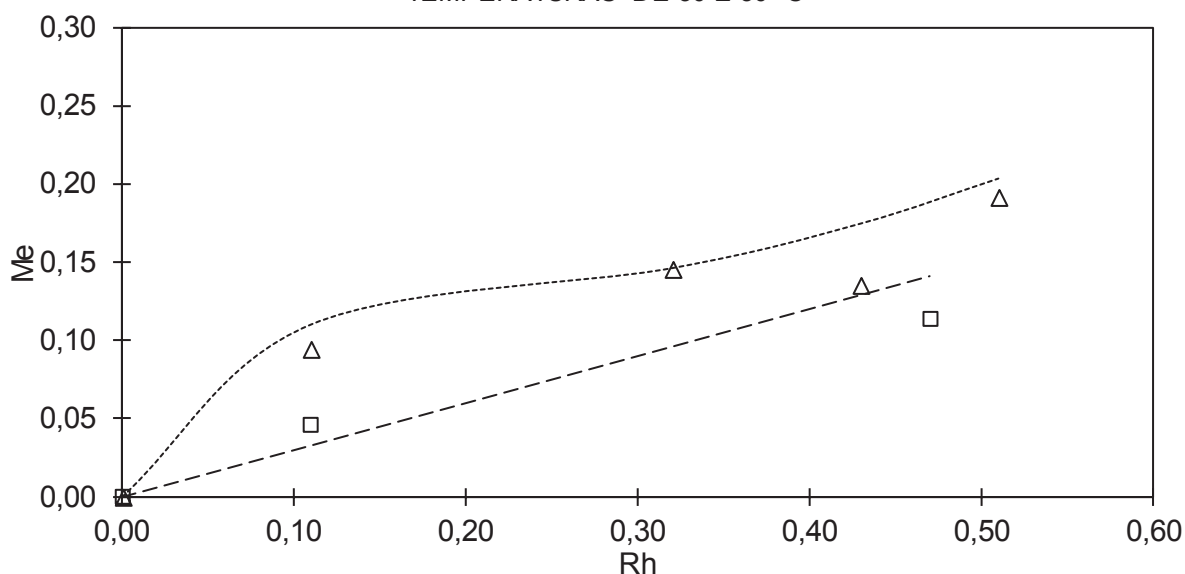
FIGURA 7 – ISOTERMAS ESTIMADAS PELO MODELO HENDERSON E DADOS EXPERIMENTAIS, NAS TEMPERATURAS DE 30 E 50 °C



FONTE: o autor (2019).

LEGENDA: Linha pontilhada e linha tracejada: modelos nas temperaturas de 30 °C e 50 °C respectivamente, símbolo: dados experimentais.

FIGURA 8 – ISOTERMAS ESTIMADAS PELO MODELO BET E DADOS EXPERIMENTAIS, NAS TEMPERATURAS DE 30 E 50 °C



FONTE: o autor (2019).

LEGENDA: Linha pontilhada e linha tracejada: modelos nas temperaturas de 30 °C e 50 °C respectivamente, símbolo: dados experimentais.

Ao observar as FIGURAS 6, 7 e 8, pode-se notar que ao elevar a umidade relativa há o aumento da umidade de equilíbrio. Isto é característico de matrizes hidrofílicas, que são compostas por grandes quantidades de proteínas e carboidratos (MUZAFFAR; KUMAR, 2016), e esta característica corresponde com a composição química da microalga *Chlorella pyrenoidosa* (BECKER, 1994; JAISWAL; PRASATH, 2016).

É também possível notar que a umidade de equilíbrio diminuiu ao aumentar a temperatura do ambiente em que as amostras permaneceram expostas. Isso ocorreu porque ao aumentar a temperatura do ar, ocorreu o aumento da pressão de vapor da água no interior da partícula de microalga. Com maior pressão de vapor, houve maior perda de água para que se alcançasse o equilíbrio (FERREIRA; PENA, 2003). Isto ainda indicou que ao elevar a temperatura, a amostra tornou-se menos higroscópica (WANI; KUMAR, 2016).

## 4.2 ENSAIOS DE SECAGEM

Os ensaios de secagem foram todos realizados nas mesmas condições em relação ao conjunto de equipamento utilizado. As variações foram em relação a temperatura do ar de secagem,  $T_{\infty}$  e a velocidade do ar de secagem,  $u_{\infty}$ .

Para os dois tipos de ensaios, gota sem sólidos (água pura) e gotas com sólidos (microalga), o escoamento do ar de secagem foi considerado laminar, sendo o Número de Reynolds menor que 208 e o número de Schmidt aproximadamente 0,6.

Maiores detalhes de cada ensaio realizado estão dispostos nas TABELAS 9 e 10.

### 4.2.1 Ensaio de secagem convectivo das gotas livres de sólidos

Na TABELA 9 são apresentadas as condições iniciais dos ensaios de secagem das gotas livres de sólidos em relação ao volume inicial,  $V_0$ , temperatura inicial da superfície da gota,  $T_{S0}$ , umidade absoluta do ar de secagem,  $y_A$  e coeficiente de determinação,  $R^2$ . Além disso, é importante lembrar que em alguns ensaios a formação das gotas puras foi realizada com seringas de 1 mL (ensaios 2, 3 e 6), o que resultou em gotas maiores e nos ensaios 1, 4 e 5 as gotas puras foram formadas com o uso de seringas de 10  $\mu$ L, resultando em gotas de menor volume.

TABELA 9 – CONDIÇÕES INICIAIS, MASSA SECA FINAL E COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO DA SECAGEM DAS GOTAS LIVRES DE SÓLIDOS

Ensaio	$V_0$ (m <sup>3</sup> )	$T_{S0}$ (°C)	$y_A$ (kg/kg)	$R^2$
1	5,021 x 10 <sup>-9</sup>	19,0	0,0140	0,98
2	10,838 x 10 <sup>-9</sup>	26,5	0,0186	0,97
3	13,952 x 10 <sup>-9</sup>	26,5	0,0186	0,99
4	5,022 x 10 <sup>-9</sup>	20,2	0,0117	0,98
5	5,027 x 10 <sup>-9</sup>	20,2	0,0117	0,92
6	12,808 x 10 <sup>-9</sup>	20,4	0,0115	0,88

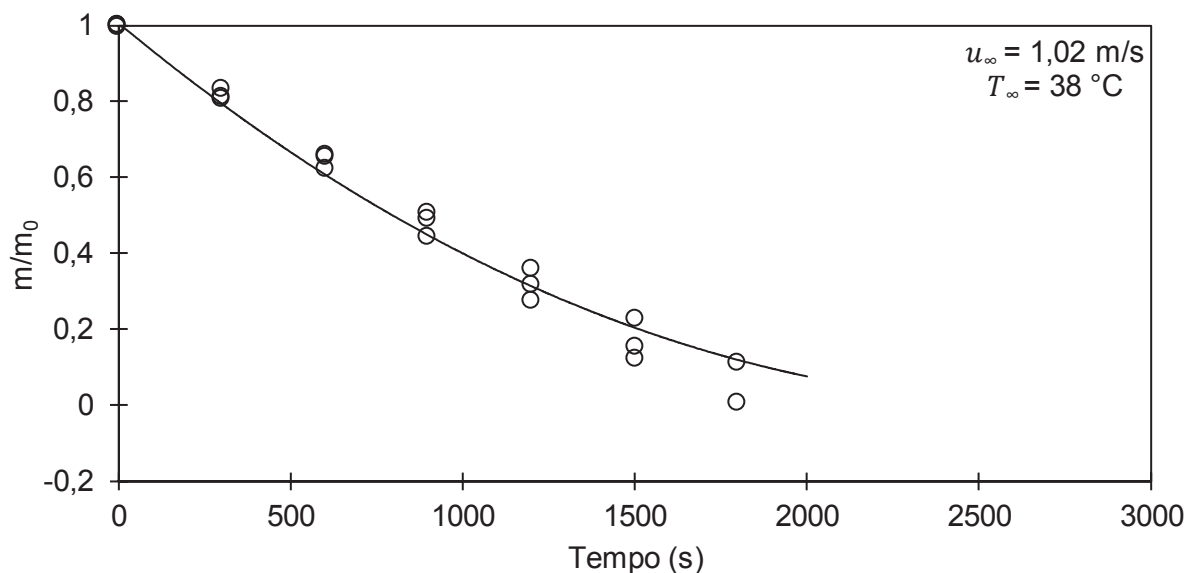
FONTE: Adaptado de BIZ; CARDOZO-FILHO; ZANOELO (2019).

As FIGURAS 9, 10, 11, 12, 13 e 14 apresentam os resultados obtidos de forma experimental da secagem convectiva da gota pura, nas temperaturas de ar de secagem de 38 a 54 °C, conforme os ensaios de 1 a 6 que estão em maiores detalhes



nas TABELAS 4 e 9. Além disso, nas figuras também está disposta a aplicação do modelo de secagem convectiva proposto no presente trabalho, a equação (17).

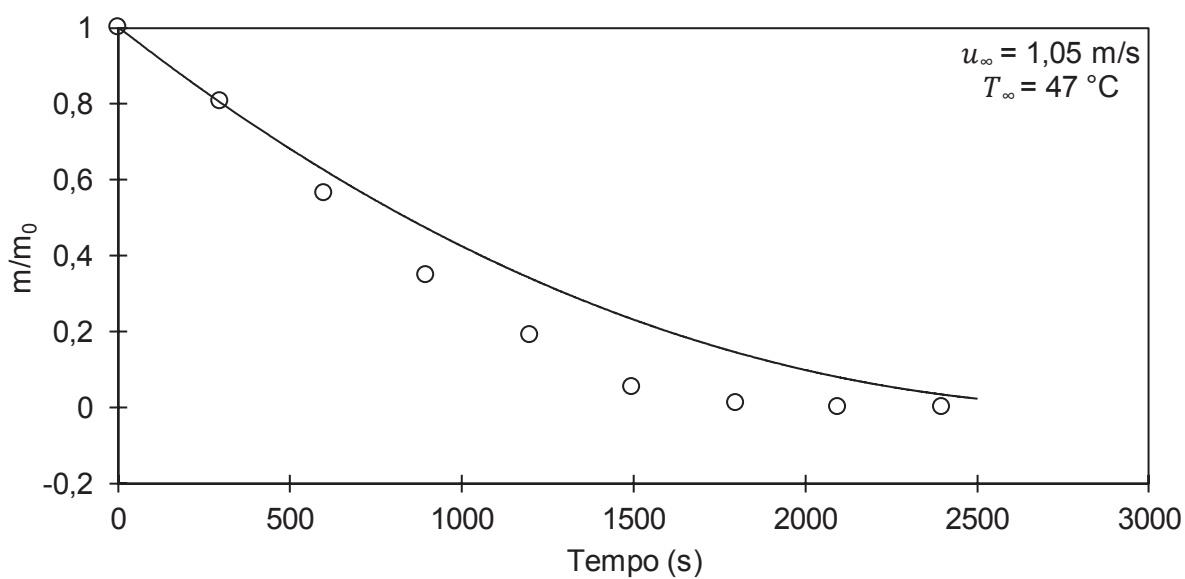
FIGURA 9 – CINÉTICA DE SECAGEM DE GOTA LIVRE DE SÓLIDOS (ENSAIO 1)



FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: linha: modelo, símbolo: dados experimentais.

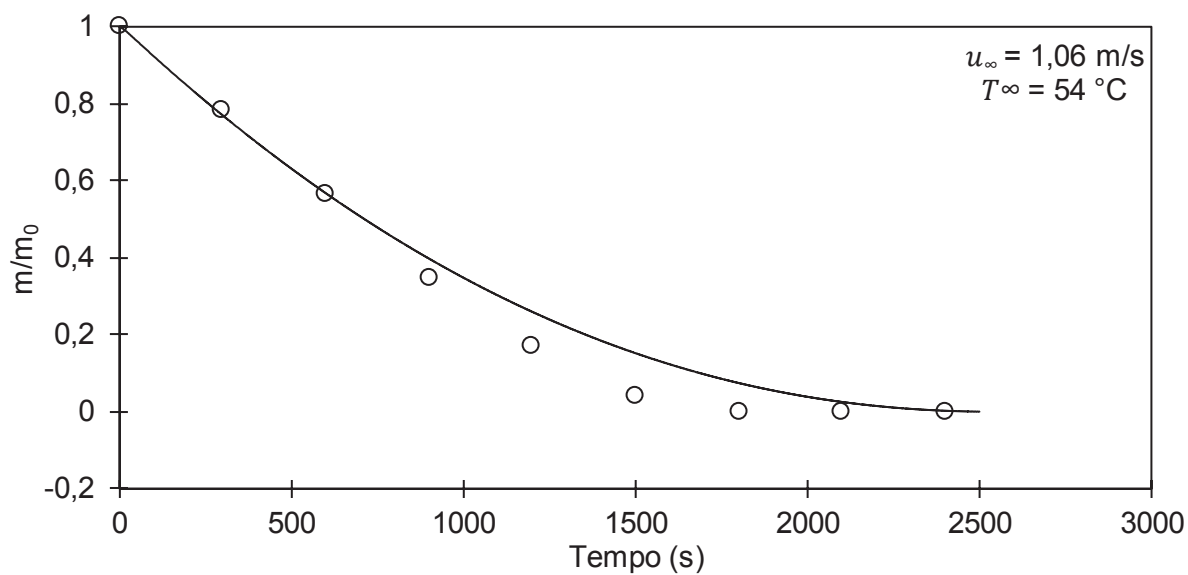
FIGURA 10 – CINÉTICA DE SECAGEM DE GOTA LIVRE DE SÓLIDOS (ENSAIO 2)



FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: linha: modelo, símbolo: dados experimentais.

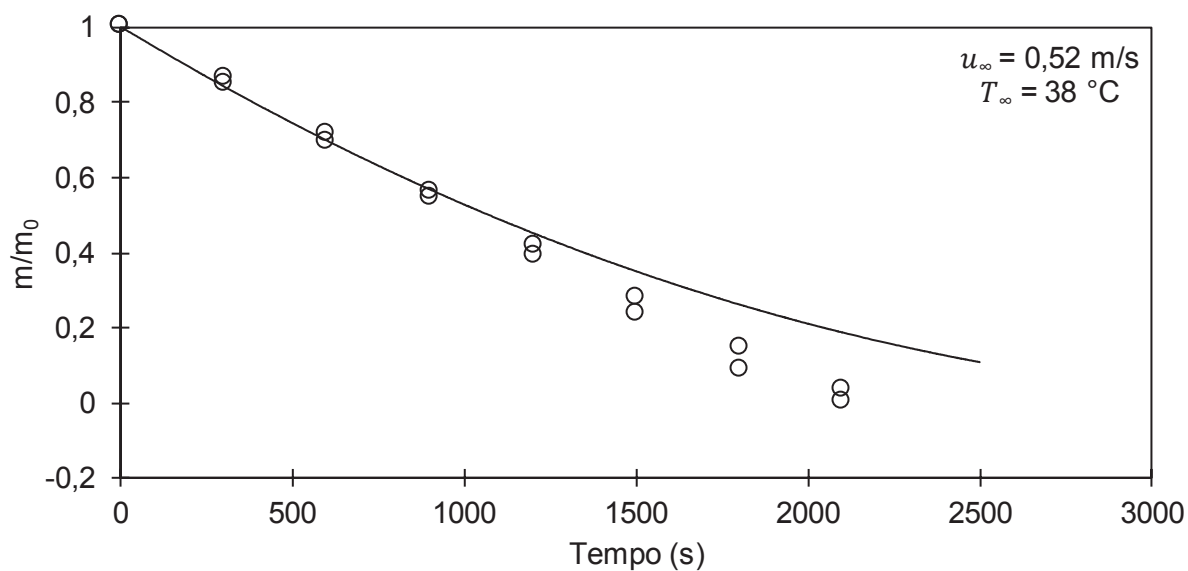
FIGURA 11 – CINÉTICA DE SECAGEM DE GOTA LIVRE DE SÓLIDOS (ENSAIO 3)



FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: linha: modelo, símbolo: dados experimentais.

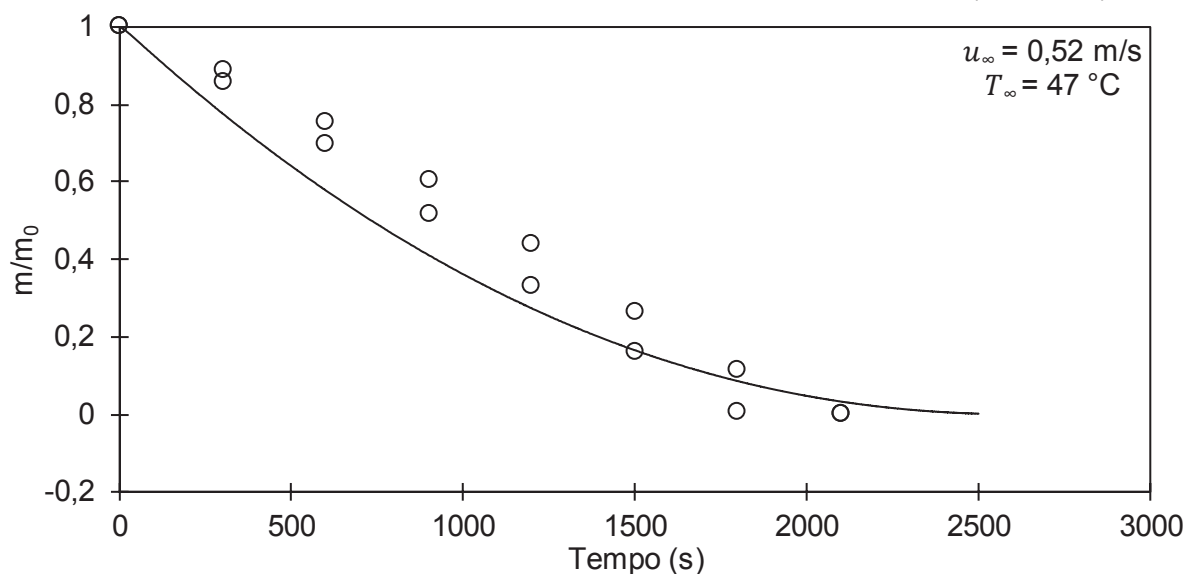
FIGURA 12 – CINÉTICA DE SECAGEM DE GOTA LIVRE DE SÓLIDOS (ENSAIO 4)



FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: linha: modelo, símbolo: dados experimentais.

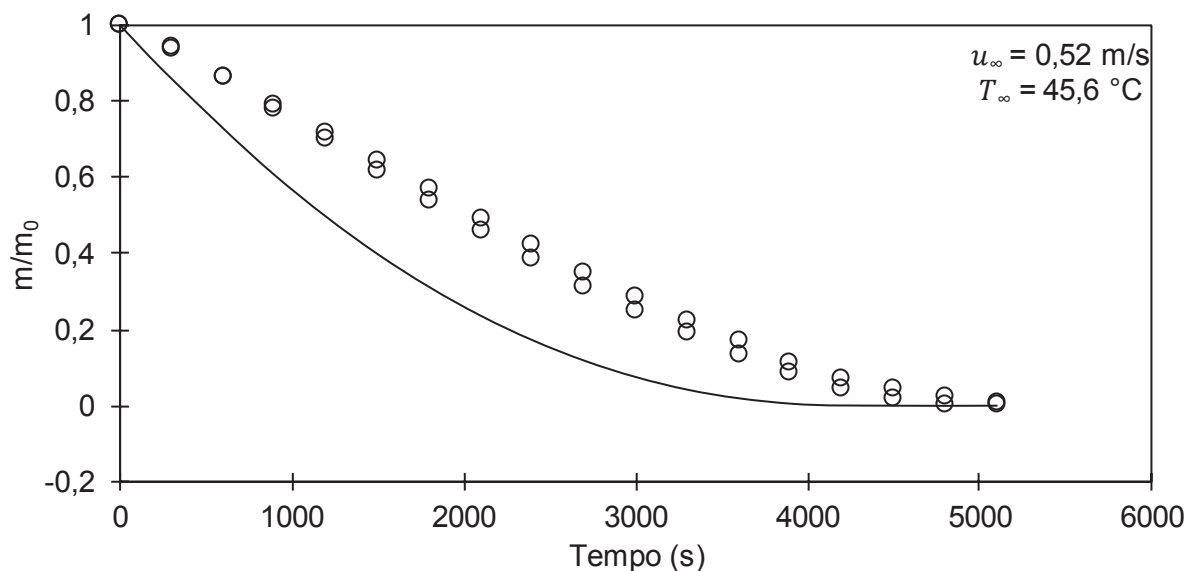
FIGURA 13 – CINÉTICA DE SECAGEM DE GOTA LIVRE DE SÓLIDOS (ENSAIO 5)



FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: linha: modelo, símbolo: dados experimentais.

FIGURA 14 – CINÉTICA DE SECAGEM DE GOTA LIVRE DE SÓLIDOS (ENSAIO 6)



FONTE: O autor (2019).

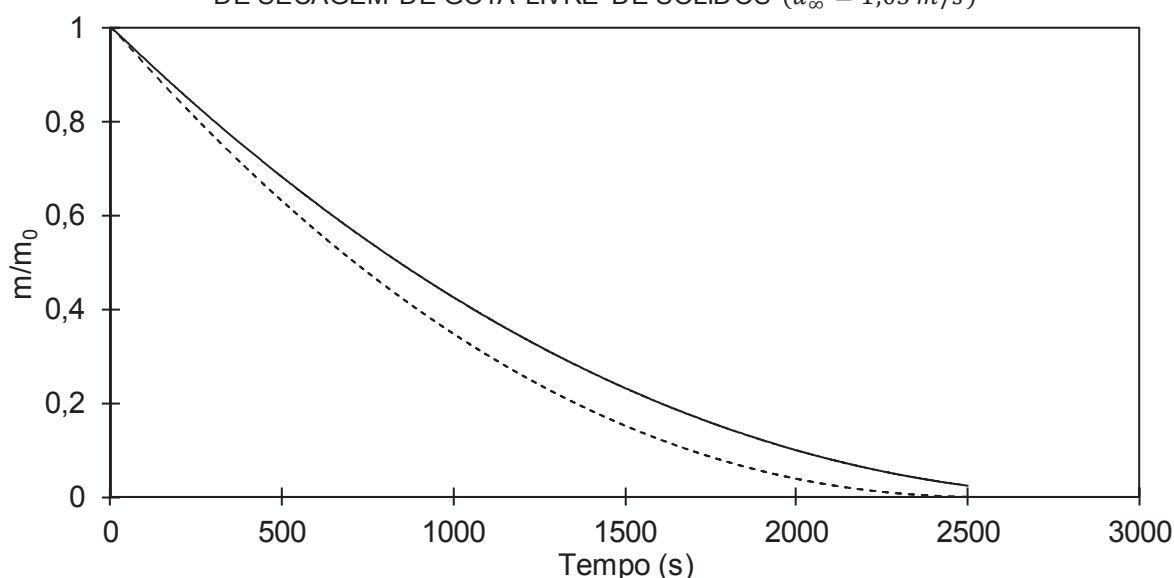
LEGENDA: linha: modelo, símbolo: dados experimentais.

Ao analisar os resultados apresentados nas FIGURAS 9, 10, 11, 12, 13 e 14, pode-se afirmar que o modelo desenvolvido para a cinética de secagem no período convectivo descreveu de forma correta o comportamento da secagem das gotas livres

de sólidos ( $R^2 > 0,88$ ), independente da temperatura e da velocidade do ar de secagem e do volume inicial das gotas. Além disso, é apropriado afirmar que os coeficientes de transferência de massa,  $k$ , e de transferência de calor,  $h$ , obtidos com as equações de Schimidt e Nussel também foram adequados para descrever o comportamento das gotas livres de sólidos.

Ainda, ao observar as FIGURAS de 9 a 14, pode-se notar um acentuado decréscimo da massa das gotas, esse comportamento é explicado por Holterman et al. (2003). Os pesquisadores justificaram que este comportamento é resultante do mecanismo de evaporação da água. Além do mais, este mecanismo é influenciado diretamente pela velocidade e temperatura do ar de secagem. Portanto, a fim de verificar a ação destas duas variáveis, é apresentado na FIGURA 15 a influência da temperatura do ar de secagem e na FIGURA 16 a influência da velocidade do ar de secagem. Ressalta-se que as curvas apresentadas nestas FIGURAS são dos dados preditos pelo modelo proposto, a equação (17), pois o modelo reproduziu com eficiência os ensaios realizados, como foi visto anteriormente.

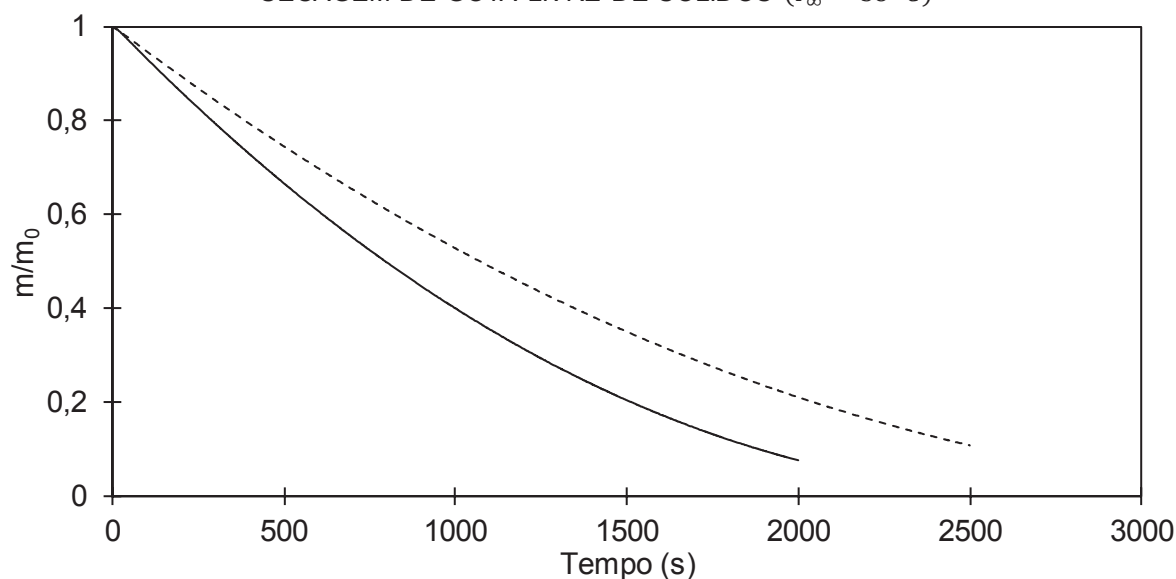
FIGURA 15 – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DO AR DE SECAGEM DURANTE O PROCESSO DE SECAGEM DE GOTA LIVRE DE SÓLIDOS ( $u_\infty = 1,05 \text{ m/s}$ )



FONTE: O autor (2019)

LEGENDA: Linha tracejada: temperatura de ar de secagem de 54 °C, linha contínua: temperatura de ar de secagem de 47 °C.

FIGURA 16 – INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DO AR DE SECAGEM DURANTE O PROCESSO DE SECAGEM DE GOTA LIVRE DE SÓLIDOS ( $T_{\infty} = 38\text{ }^{\circ}\text{C}$ )



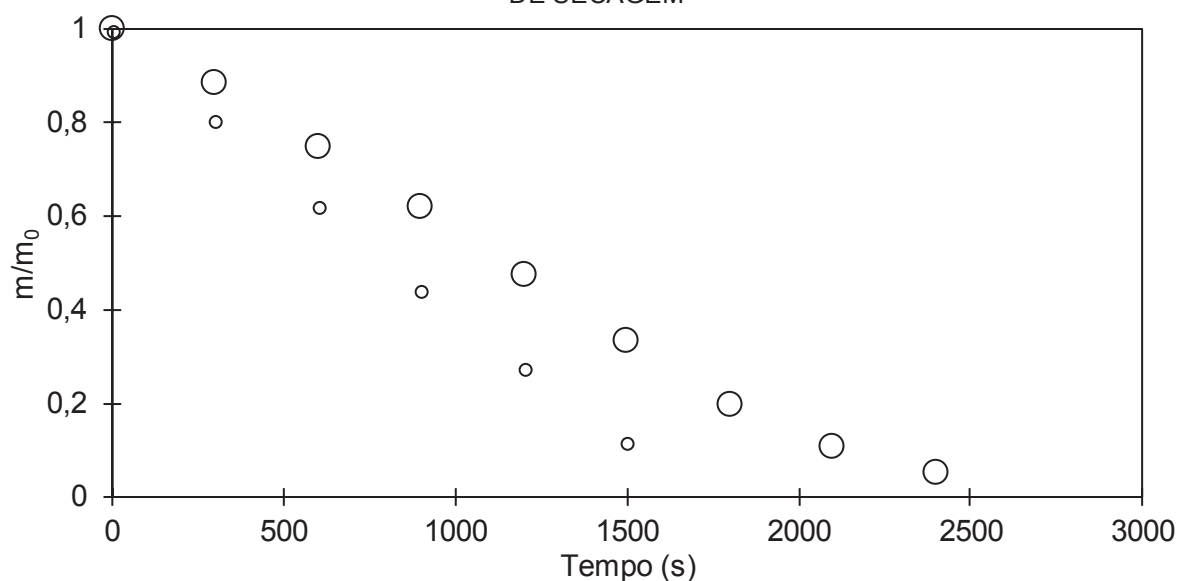
FONTE: O autor (2019)

LEGENDA: Linha tracejada: velocidade de ar de secagem de 0,52 m/s, linha contínua: velocidade de ar de secagem de 1,02 m/s.

Nota-se que a temperatura e a velocidade do ar de secagem influenciaram diretamente no tempo de processo. Além do estudo realizado por Holterman et al. (2003), Isachenko et al. (2016) também observaram que a velocidade e a temperatura do ar de secagem aumentaram a velocidade de evaporação das gotas de água. Este comportamento é diretamente ligado aos coeficientes convectivos de transferência de massa e de transferência de calor, como pode ser observado nas equações 13 e 16, respectivamente. Observa-se que, por exemplo, o aumento da velocidade do ar de secagem resulta em um aumento dos coeficientes convectivos de transferência de massa e de transferência de calor. Isso acarreta no aumento da taxa de remoção da umidade da amostra (SHAMAEI et al., 2017).

A fim de observar se o volume inicial das gotas também causa algum efeito sobre o procedimento de secagem, foi disposto na FIGURA 17 a comparação do perfil de secagem de gotas de água pura em diferentes volumes iniciais, mas nas mesmas condições de temperatura (38 °C) e velocidade de ar de secagem (1,05 m/s).

FIGURA 17 – INFLUÊNCIA DO VOLUME DE GOTA LIVRE DE SÓLIDOS DURANTE O PROCESSO DE SECAGEM



FONTE: O autor (2019)

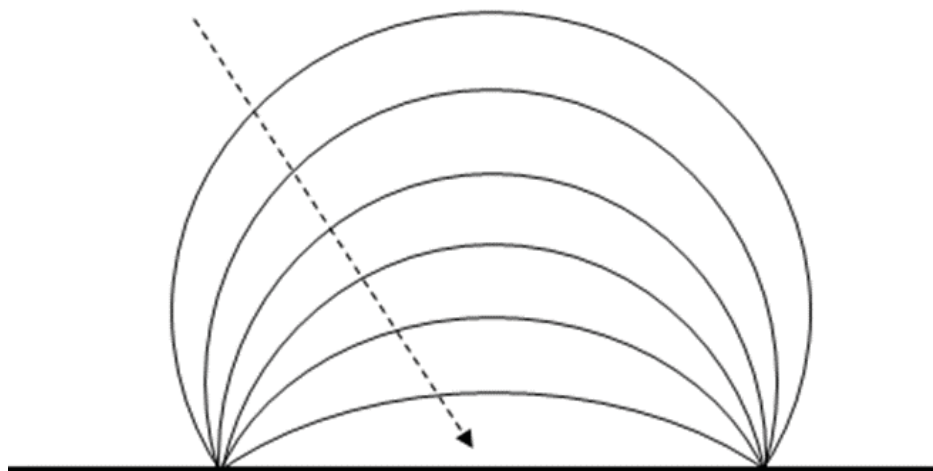
LEGENDA: Círculos maiores: volume de  $1,2 \times 10^{-8} \text{ m}^3$ ; círculos menores: volume de  $5 \times 10^{-9} \text{ m}^3$

De forma clara nota-se que a gota de maior volume tem um decréscimo não tão acentuado em sua massa em relação a gota de menor volume. Ou seja, o volume inicial da gota também afeta diretamente o tempo do processo de secagem, comportamento este observado por Huang e Mujumdar (2007). Os pesquisadores notaram que o aumento no volume inicial das gotas acarretou na diminuição das taxas de evaporação.

A fim de observar o comportamento da gota sem sólidos durante o processo de secagem, foi adaptado da literatura, especificamente de um estudo realizado por Perdana et al. (2011), um esquema que demonstra como o volume da gota de água diminui ao longo do processo (FIGURA 18). Neste estudo, os pesquisadores também realizaram a secagem de gotas de água sobre uma placa hidrofóbica, com ângulo de contato entre a gota e a base de  $130^\circ$ .

Ainda é possível observar que o ângulo de contato entre a placa e a gota de água é alterado durante o processo de secagem, diminuindo até a evaporação total da gota. Entretanto, o diâmetro de contato entre a gota e a placa é constante até o final do processo.

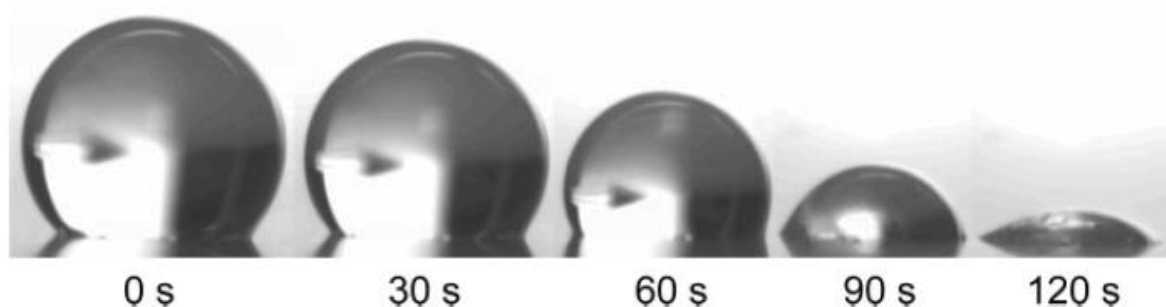
FIGURA 18 – DECRÉSCIMO DO VOLUME DA GOTA LIVRE DE SÓLIDOS DURANTE O PROCESSO DE SECAGEM



FONTE: Adaptado de PERDANA et al. (2011).

Na FIGURA 19 é possível observar as fotos instantâneas da gota de água durante o processo de secagem nos parâmetros de: velocidade de ar de secagem de 0,30 m/s e de temperatura de ar de secagem de 80 °C (Perdana et al. 2011).

FIGURA 19 – FOTOS INSTANTÂNEAS DO ENCOLHIMENTO DA GOTA LIVRE DE SÓLIDOS DURANTE CONDIÇÕES CONSTANTES DE SECAGEM ( $\theta_c = 130^\circ$ )



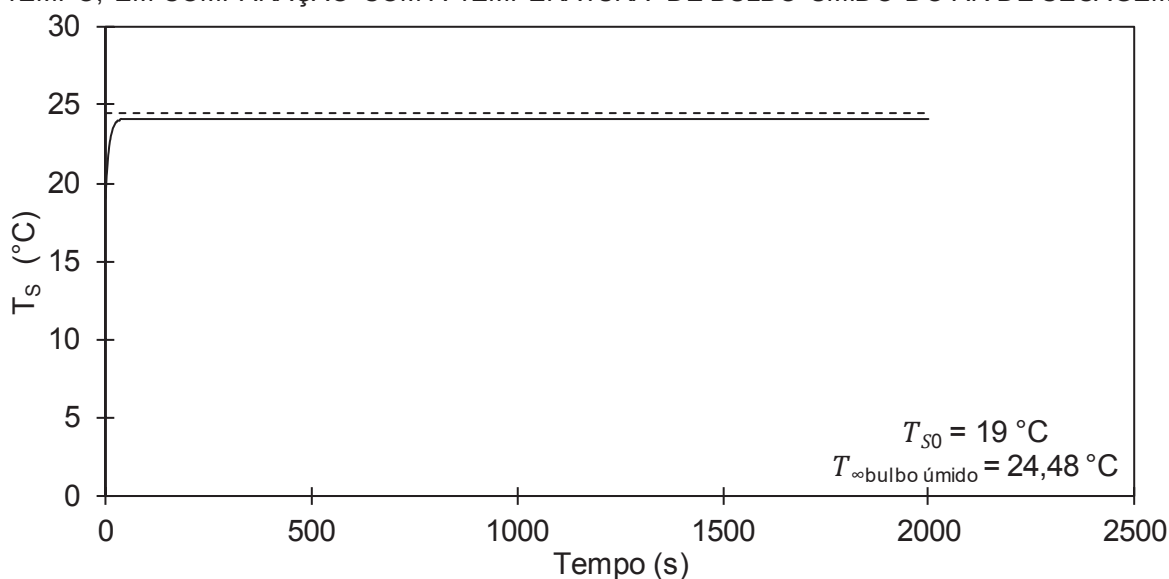
FONTE: Adaptado de PERDANA et al. (2011).

Como mencionado acima, pode-se observar através da FIGURA 19, que o ângulo de contato placa-gota decresce ao longo do processo, entretanto o diâmetro de contato permanece o mesmo até a total evaporação da água.

#### 4.2.1.1 Temperatura da superfície da gota livre de sólidos

A FIGURA 20 apresenta a temperatura da superfície da gota de água pura obtido pela equação (17), durante o processo de secagem, com a temperatura de ar de secagem de 38 °C, velocidade de ar de secagem de 1,02 m/s e temperatura inicial de gota de 19 °C.

FIGURA 20 – TEMPERATURA DE SUPERFÍCIE DA GOTA LIVRE DE SÓLIDOS EM FUNÇÃO DO TEMPO, EM COMPARAÇÃO COM A TEMPERATURA DE BULBO ÚMIDO DO AR DE SECAGEM



FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: Linha tracejada: temperatura de bulbo úmido de ar de secagem, linha contínua: temperatura da superfície da gota de água.

Pode-se notar que a temperatura de superfície da gota sem sólidos torna-se constante em poucos segundos após iniciar o procedimento de secagem. Este perfil foi o mesmo em todas os ensaios realizados, independente da velocidade, da temperatura do ar de secagem e do volume inicial das gotas de água.

A literatura aborda que no processo de secagem por *spray-dryer*, a temperatura da gota alcança e permanece na temperatura de bulbo úmido do ar de secagem (TOLEDO, 2007). Tal comportamento também foi encontrado em todos os ensaios de secagem realizados, especificamente, ocorreu o aumento da temperatura da superfície da gota até, aproximadamente alcançar a temperatura de bulbo úmido do ar de secagem.

As temperaturas de bulbo úmido do ar de secagem foram 24,48 °C, 29,28 °C, 30,78 °C, 23,12 °C e 25,46 °C para os ensaios 1, 2, 3, 4 e 5 respectivamente. As



temperaturas foram obtidas utilizando-se da carta psicrométrica, através dos dados de umidade relativa, temperatura do ar de secagem e umidade absoluta do ar de secagem.

#### 4.2.2 Ensaio de secagem convectivo de gota com sólidos

Na TABELA 10 são apresentadas as condições iniciais das gotas de dispersões aquosas com sólidos em relação ao volume inicial,  $V_0$ , temperatura inicial da gota,  $T_{s0}$  e umidade absoluta do ar de secagem,  $y_A$ . Além da massa seca,  $m_{ss}$ , e do coeficiente de determinação,  $R^2$ , utilizado para verificar a eficácia dos modelos.

Importante lembrar que para os ensaios das gotas com microalgas foi utilizado apenas um tipo de seringa, a de volume máximo de 10  $\mu\text{L}$ . Com isto, os volumes iniciais das gotas são, de certa forma, semelhantes.

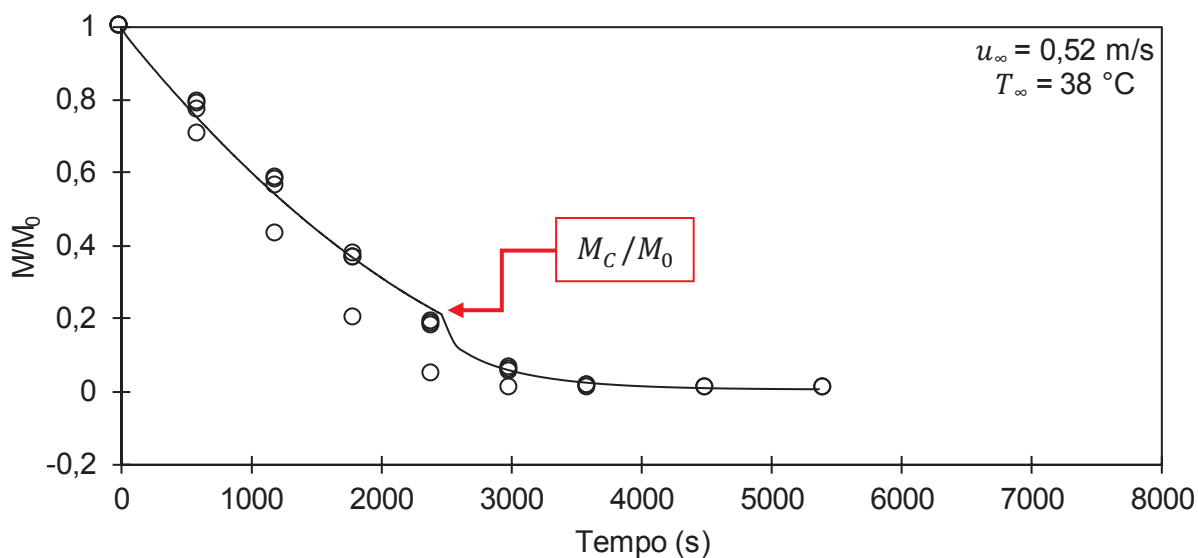
TABELA 10 – CONDIÇÕES INICIAIS, MASSA SECA FINAL E COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO DA SECAGENS DAS GOTAS COM MICROALGAS

Ensaio	$V_0$ (mL)	$T_{s0}$ (°C)	$y_A$ (kg/kg)	$m_{ss}$ (kg)	$R^2$
7	$9,110 \times 10^{-9}$	27,3	0,0140	$5,72 \times 10^{-5}$	0,98
8	$8,990 \times 10^{-9}$	27,2	0,0120	$4,54 \times 10^{-5}$	0,97
9	$8,920 \times 10^{-9}$	25,3	0,0122	$5,66 \times 10^{-5}$	0,94
10	$9,418 \times 10^{-9}$	31,8	0,0163	$5,80 \times 10^{-5}$	0,98
11	$9,257 \times 10^{-9}$	27,8	0,0156	$4,99 \times 10^{-5}$	0,98
12	$9,126 \times 10^{-9}$	28,6	0,0133	$5,59 \times 10^{-5}$	0,96

FONTE: Adaptado de BIZ; CARDOZO-FILHO; ZANOELO (2019).

As FIGURAS 21, 22, 23, 24, 25 e 26 apresentam os resultados obtidos de forma experimental da secagem convectiva da gota com sólidos, neste caso, partículas da microalga *Chlorella pyrenoidosa*, nas temperaturas de ar de secagem entre 38 a 54 °C. Além disso, nas figuras também estão dispostos a aplicação do modelo de secagem convectivo, equação (17), para o período inicial do processo, e do modelo para o período difusivo, equação (33). A gota de dispersão aquosa com microalga foi considerada esférica e com resistência externa desprezível.

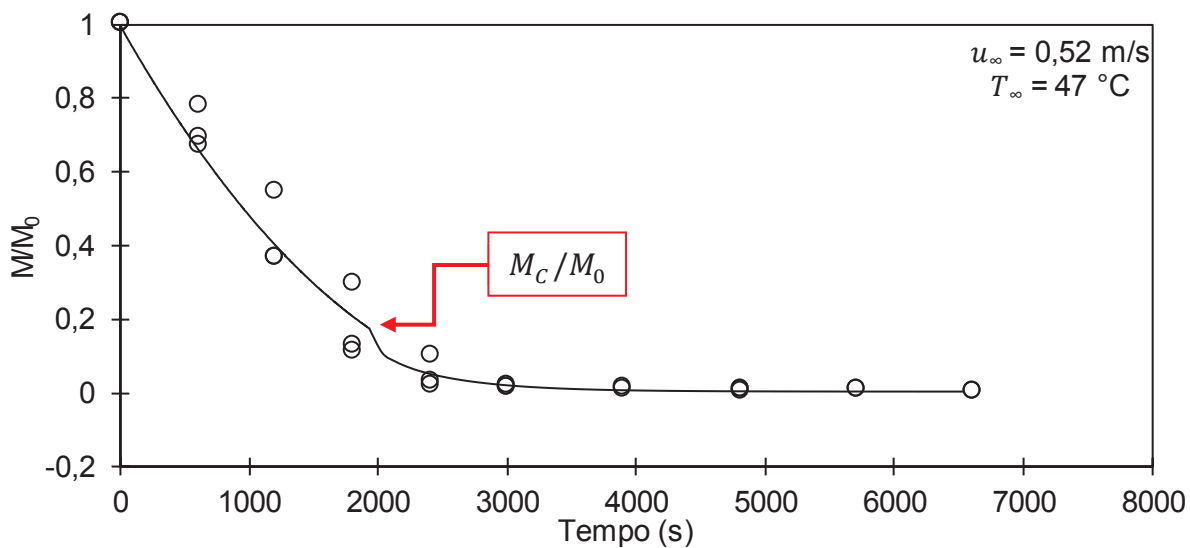
FIGURA 21 – CINÉTICA DE SECAGEM DAS GOTAS COM MICROALGAS (ENSAIO 7)



FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: linha: modelo, símbolo: dados experimentais.

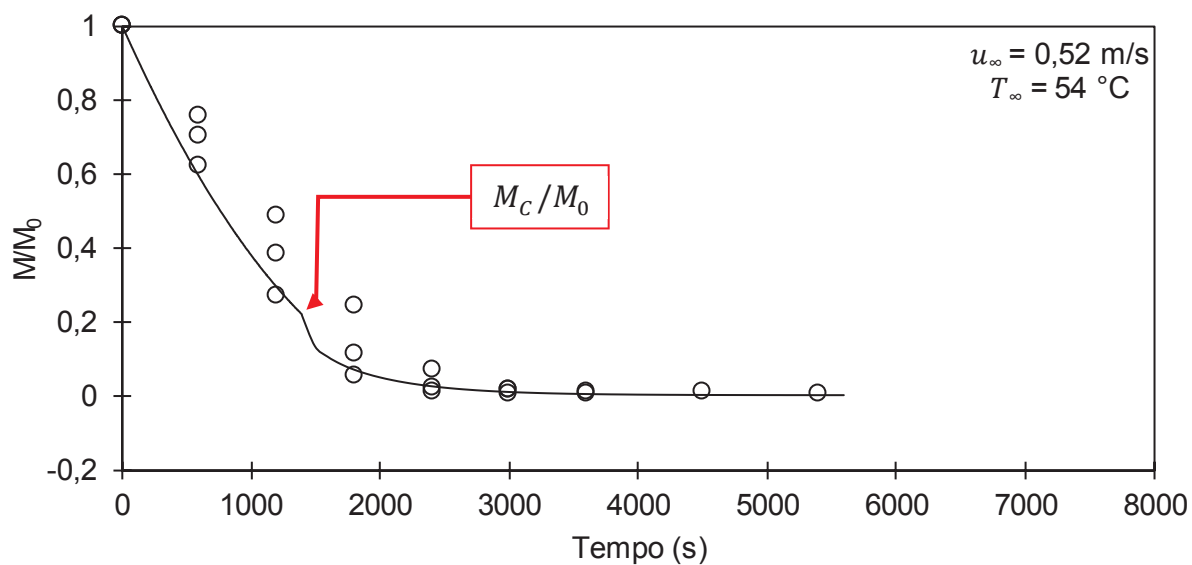
FIGURA 22 – CINÉTICA DE SECAGEM DAS GOTAS COM MICROALGAS (ENSAIO 8)



FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: linha: modelo, símbolo: dados experimentais.

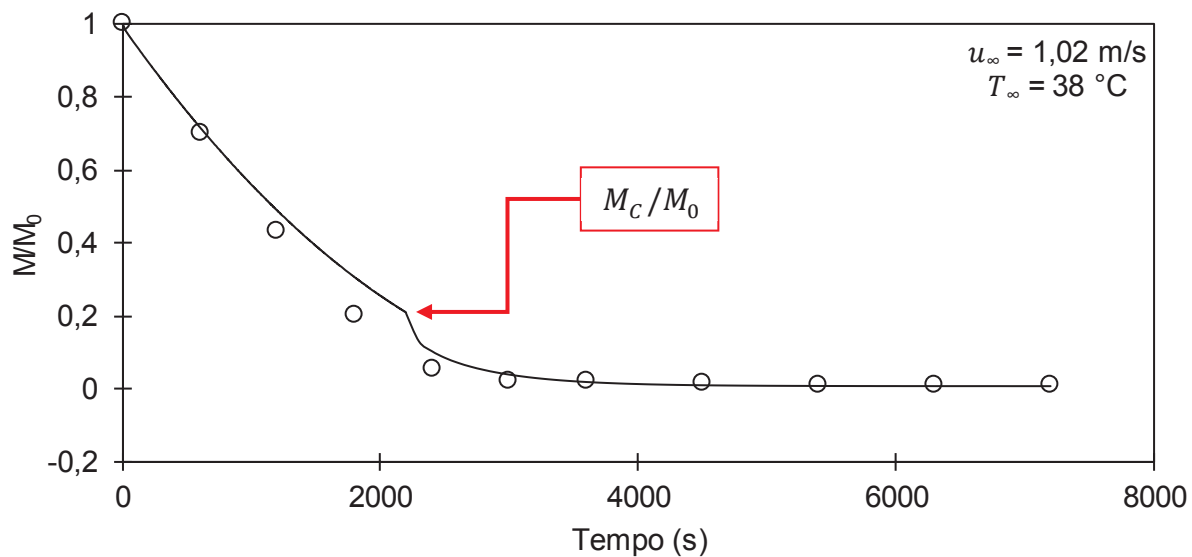
FIGURA 23 – CINÉTICA DE SECAGEM DAS GOTAS COM MICROALGAS (ENSAIO 9)



FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: linha: modelo, símbolo: dados experimentais.

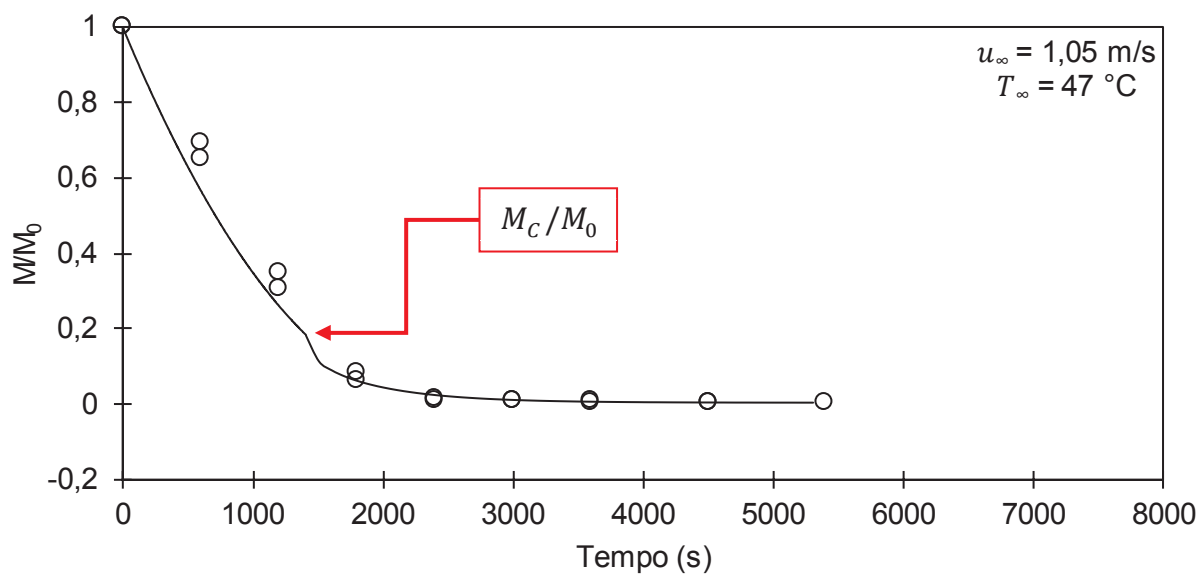
FIGURA 24 – CINÉTICA DE SECAGEM DAS GOTAS COM MICROALGAS (ENSAIO 10)



FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: linha: modelo, símbolo: dados experimentais.

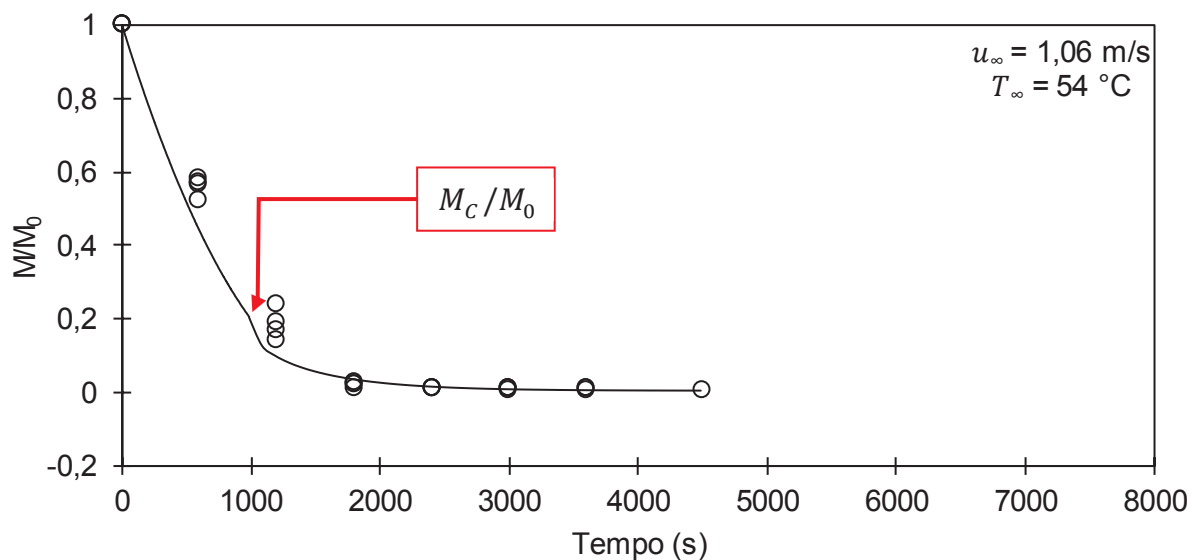
FIGURA 25 – CINÉTICA DE SECAGEM DAS GOTAS COM MICROALGAS (ENSAIO 11)



FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: linha: modelo, símbolo: dados experimentais.

FIGURA 26 – CINÉTICA DE SECAGEM DAS GOTAS COM MICROALGAS (ENSAIO 12)



FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: linha: modelo, símbolo: dados experimentais.

Pode-se observar que os modelos aplicados reproduziram de forma eficiente o comportamento das gotas com sólidos durante o procedimento de secagem. Tal

confirmação pode ser também visualizado pelos altos valores de coeficiente de determinação ( $R^2 > 0,94$ ), apresentados na TABELA 10.

Nas FIGURAS 21 a 26 é possível notar dois períodos distintos de secagem. O período inicial que compreende o período de secagem convectivo e o segundo período que é considerado como o período difusivo, sendo a transição entre os períodos conhecida como umidade crítica,  $M_c$  (DISSA, 2014). No atual trabalho, a umidade crítica dos ensaios foi 3,4 kg/kg (base seca), tal valor também foi utilizado nos cálculos do modelo que corresponde ao período difusivo (equação 33). É importante lembrar que a umidade crítica corresponde a situação em que a água superficial não é mais suficiente para manter um filme contínuo cobrindo a área seca (ESTEVES, 2006).

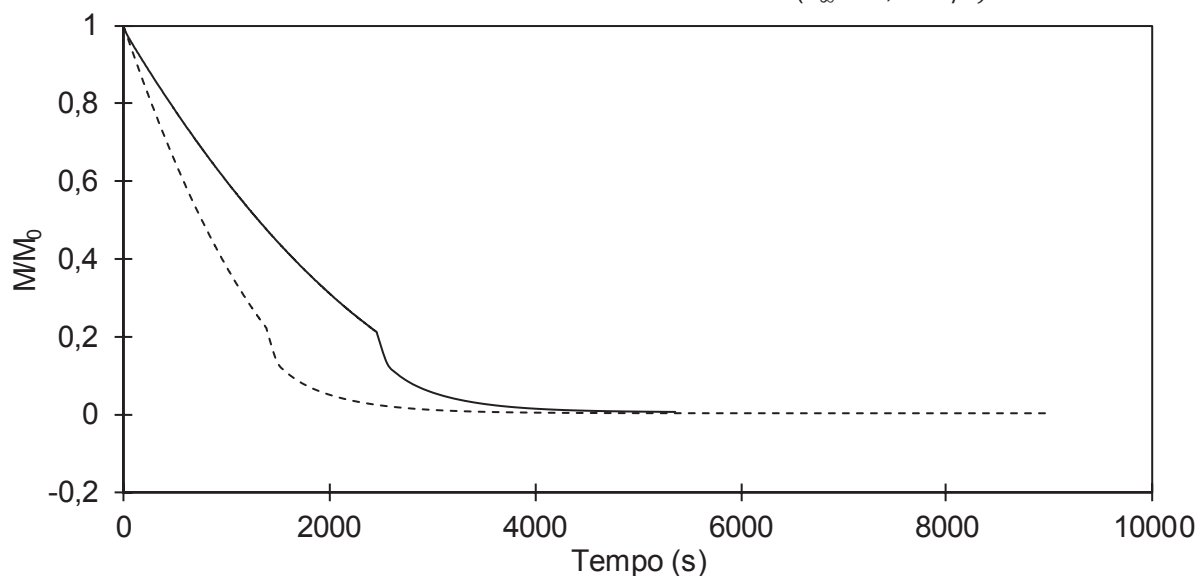
No período convectivo, a gota com sólidos se comportou como uma gota pura durante o processo de secagem. Isso ocorreu porque houve um excesso de líquido que encobriu toda a sua superfície e a evaporação desse líquido foi semelhante a evaporação de um líquido puro (BENNET et al., 1978; MEZHERICHER; LEVY; BORDE, 2008). Portanto, para melhor descrever este primeiro período foi necessário elaborar um modelo que fosse prever o comportamento de secagem de gotas puras, como o modelo proposto nesse trabalho e que com eficácia reproduziu o comportamento das gotas durante o procedimento de secagem, onde tal fato pôde ser observado tanto pelos altos valores do coeficiente de determinação, quanto pelos comportamentos visualizados nas FIGURA 21 a 26.

O segundo período, o difusivo, é iniciado após a umidade alcançar o seu valor crítico. É também o início da formação de uma crosta seca e porosa na superfície da gota, que ainda tem um núcleo úmido (DALMAZ et al., 2007; MEZHERICHER; LEVY; BORDE, 2008). Mezhericher et al. (2008), abordou que a umidade do núcleo úmido diminui com o tempo e também encolhe devido a evaporação da superfície, aumentando a espessura da crosta, conseqüentemente a resistência à transferência de massa e calor do interior da gota para a superfície aumenta (DALMAZ et al., 2007).

Assim como foi observado na secagem das gotas puras, a temperatura e a velocidade do ar de secagem afetaram o processo de secagem. Em vista disso, foi apresentado na FIGURA 27 a influência da temperatura do ar de secagem durante o processo de secagem e na FIGURA 28 foi mostrado como a velocidade do ar de secagem interferiu no processo.

Ressalta-se que as curvas apresentadas nestas figuras são dos resultados preditos pelos modelos propostos para os dois períodos: equação (17) para o modelo convectivo e equação (33) para o período difusivo, pois os modelos cinéticos reproduziram com eficiência os ensaios realizados, como foi visto anteriormente.

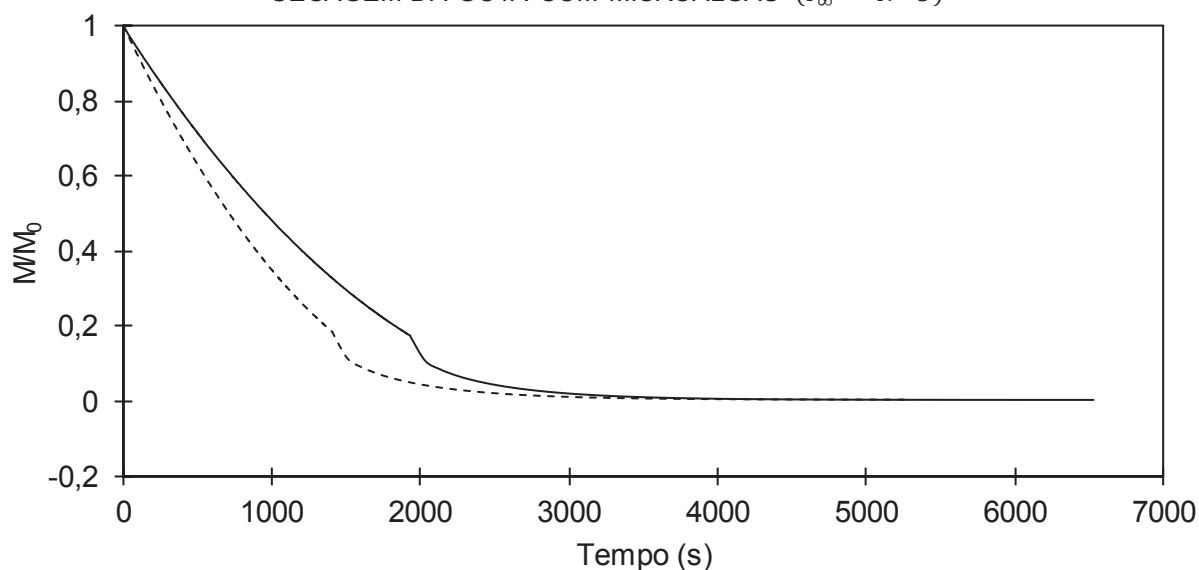
FIGURA 27 – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DO AR DE SECAGEM DURANTE O PROCESSO DE SECAGEM DA GOTA COM MICROALGAS ( $u_{\infty} = 0,52 \text{ m/s}$ )



FONTE: O autor (2019)

LEGENDA: Linha tracejada:  $T_{\infty} = 54 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , linha contínua:  $T_{\infty} = 38 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

FIGURA 28 – INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DO AR DE SECAGEM DURANTE O PROCESSO DE SECAGEM DA GOTA COM MICROALGAS ( $T_{\infty} = 47 \text{ }^{\circ}\text{C}$ )



FONTE: O autor (2019)

LEGENDA: Linha tracejada:  $u_{\infty} = 1,05 \text{ m/s}$ , linha contínua:  $u_{\infty} = 0,52 \text{ m/s}$ .

Através das FIGURAS 27 e 28, foi possível notar que a temperatura e a velocidade do ar de secagem afetaram diretamente o período convectivo do processo. Entretanto, estas variáveis não produziram efeito sobre o período difusivo. Neste trabalho, este comportamento está estritamente relacionado aos coeficientes convectivos de transferência de calor e de massa. Esta relação é observada nas equações que foram utilizadas com o intuito de obter os coeficientes convectivos, como a equação do Número de Reynolds, que leva em conta a velocidade do ar de secagem. Além disso, no modelo cinético proposto para o período convectivo, que envolve uma equação de conservação de massa e um balanço de energia, há o uso da temperatura do ar de secagem.

A influência da temperatura do ar de secagem foi observada em um estudo realizado por Hosseinizand et al. (2018). Neste trabalho os pesquisadores notaram, ao secarem microalgas, que o aumento da temperatura do ar de secagem afetou de forma expressiva o tempo de secagem, diminuindo o tempo de processo. Os autores também notaram que este aumento da temperatura expressou efeito no primeiro período de secagem, na etapa convectiva.

Em relação a velocidade do ar de secagem, Simioni et al. (2019) notaram que o aumento da velocidade do ar também interferiu no tempo do processo, diminuindo-o. Os pesquisadores ainda abordaram que o efeito da velocidade do ar de secagem não foi tão expressivo no período inicial do processo como o efeito da temperatura do ar de secagem. Este fato também pode ser visualizado no presente trabalho ao comparar as FIGURAS 27 e 28. Na FIGURA 27, a diferença entre os dois perfis de secagem foi maior do que na FIGURA 28.

Em média, para os ensaios de secagem realizados (ensaio de 7 a 12, vide TABELA 10), o coeficiente difusividade efetiva foi de  $1,4 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ . Este valor foi obtido através da equação (33) e foi considerado adequado aos ensaios experimentais, pois o modelo conseguiu prever de forma eficiente o comportamento das gotas de dispersão aquosa com microalga durante o procedimento de secagem em todas as temperaturas e velocidades de ar de secagem utilizados. Entretanto, em comparação com a literatura, o valor para o coeficiente de difusividade efetiva obtido neste trabalho foi menor. Na TABELA 11, pode-se observar alguns valores de coeficiente de difusividade efetiva encontrados em trabalhos que envolveram a secagem de microalgas.

TABELA 11 – COEFICIENTES DIFUSIVIDADE EFETIVA DE DIFERENTES AUTORES

Microalga	$De$ (m <sup>2</sup> /s)	$l$ (m)	$T_{\infty}$ (°C)	$M_0$ (base seca)	$u_{\infty}$ (m/s)	Referência
<i>Scenedesmus obliquus</i>	$1,530 \times 10^{-10}$	0,003	50	0,73	1	SIMIONI et al. (2019)
<i>Spirulina platensis</i>	$3,343 \times 10^{-8}$	0,001	30	4,98	-	MELO et al. (2016)
<i>Spirulina platensis</i>	$9,608 \times 10^{-8}$	0,001	50	4,98	-	MELO et al. (2016)
<i>Spirulina</i>	$1,060 \times 10^{-10}$	0,003	50	3,80	-	DISSA et al. (2010)
<i>Spirulina</i>	$1,082 \times 10^{-10}$	0,004	50	3,28	-	DISSA et al. (2010)
<i>Spirulina</i>	$1,670 \times 10^{-10}$	0,006	50	3,49	-	DISSA et al. (2010)

FONTE: O autor (2019).

Na TABELA 11 pode-se observar que Melo et al. (2016) encontraram valores de difusividade efetiva maiores que os outros estudos apresentados. Os pesquisadores justificaram que a água presente na microalga estava fracamente ligada os nutrientes, o que possibilitou um maior nível de vibração das moléculas de água, resultando na redução da viscosidade e, conseqüentemente, houve uma facilidade das moléculas de água em se difundirem pela amostra. E em relação aos outros estudos apresentados na TABELA 11, os valores da difusividade efetiva são semelhantes em relação a grandeza ( $10^{-10}$ ).

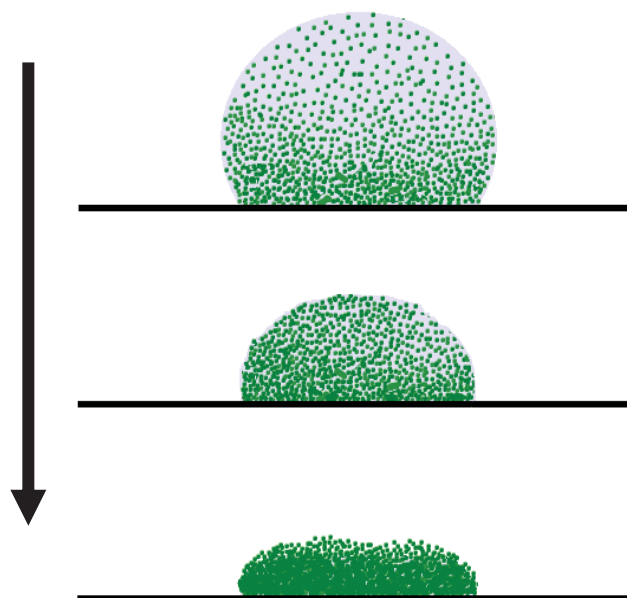
A literatura define que a difusividade é a facilidade com que a água é removida do material. Além disso, o valor do coeficiente de difusividade efetiva varia de acordo com as condições do processo de secagem, sendo não intrínseco a amostra. Ainda, a difusividade efetiva engloba os efeitos de todos os fenômenos que possam intervir na migração da água (MENEZES et al., 2013). Na presente pesquisa, pode-se notar que embora o coeficiente de difusividade efetiva tenha sido calculado em relação a um comprimento característico menor do que em os outros trabalhos (raio da partícula de microalga  $2,85 \times 10^{-5}$  m), a transferência de massa apresentou uma grande resistência.

Como foi apresentado anteriormente, o valor da difusividade efetiva encontrado neste presente trabalho foi calculado em relação ao raio das partículas da microalga. Estas partículas, que estão presentes nas gotas, resultaram em um “amontoado” de partículas secas. Em virtude disso, a água que estava dentro da partícula da microalga teve que percorrer a distância de várias partículas para alcançar a superfície e



evaporar. A formação deste conjunto de partículas é melhor visualizado na FIGURA 29 e também apresentado pela FIGURA 30.

FIGURA 29 – ESQUEMA DO COMPORTAMENTO DA GOTA COM MICROALGA DURANTE O PROCESSO DE SECAGEM



FONTE: Adaptado de Chon et al. (2007).

Cada conjunto de partículas de microalga seca continha entre 9 000 a 10 000 partículas (BIZ; CARDOZO-FILHO; ZANOELO, 2019), formando um leito de aproximadamente 0,00024 m de altura. E este comprimento característico, em que ocorre efetivamente a transferência de massa, pôde ser calculado pela equação (34) (BIZ; CARDOZO-FILHO; ZANOELO, 2019):

$$l = \left( \frac{(m_{ss}/N)/(\rho_{ss}4\pi(r_0)^3)}{\pi(R_0)^2/\pi(r_0)^2} \right) 2r_0 \quad (34)$$

onde:

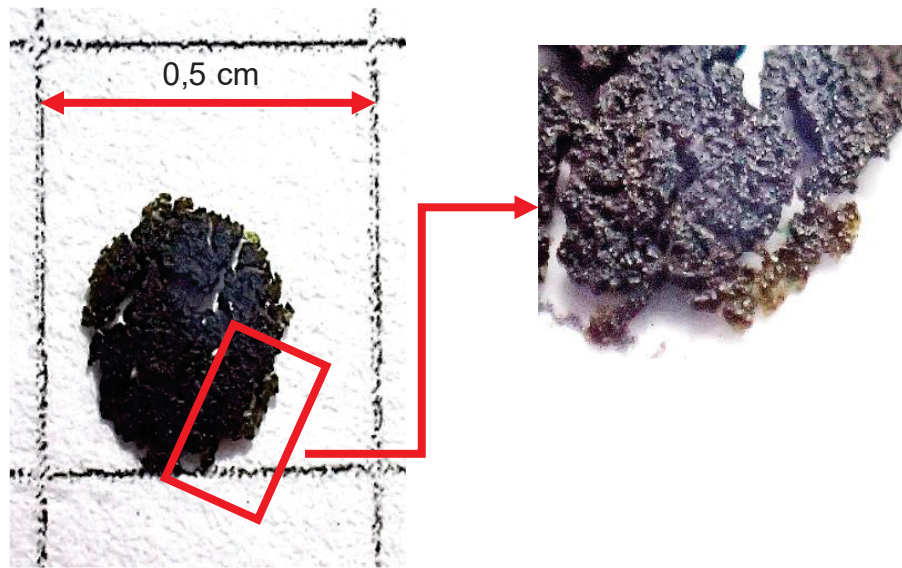
$\rho_{ss}$  = densidade das partículas de microalgas

$r_0$  = raio inicial da partícula de microalga

$R_0$  = média dos raios iniciais das gotas com microalgas

E a FIGURA 30 é a “partícula seca” resultante da secagem de uma gota com sólidos - microalga.

FIGURA 30 – PARTÍCULA SECA DE MICROALGA



FONTE: O autor (2019).

O modelo matemático utilizado para prever o comportamento da secagem das gotas com microalga durante o período difusivo (equação 33), considerou a resistência externa como desprezível. A fim de verificar a escolha do modelo, utilizou-se Número de Biot (equação 35).

$$Bi = \frac{r_0 k_m}{D_e} \quad (35)$$

onde:

$D_e$  = difusividade efetiva

$k_m$  = coeficiente convectivo de transferência de massa obtido com a equação (36):

$$k_m = \frac{D_A}{l} \quad (36)$$

onde:

$D_A$  = difusividade mássica da água no ar

$l$  = espessura do conjunto de microalgas obtido com a equação (34)

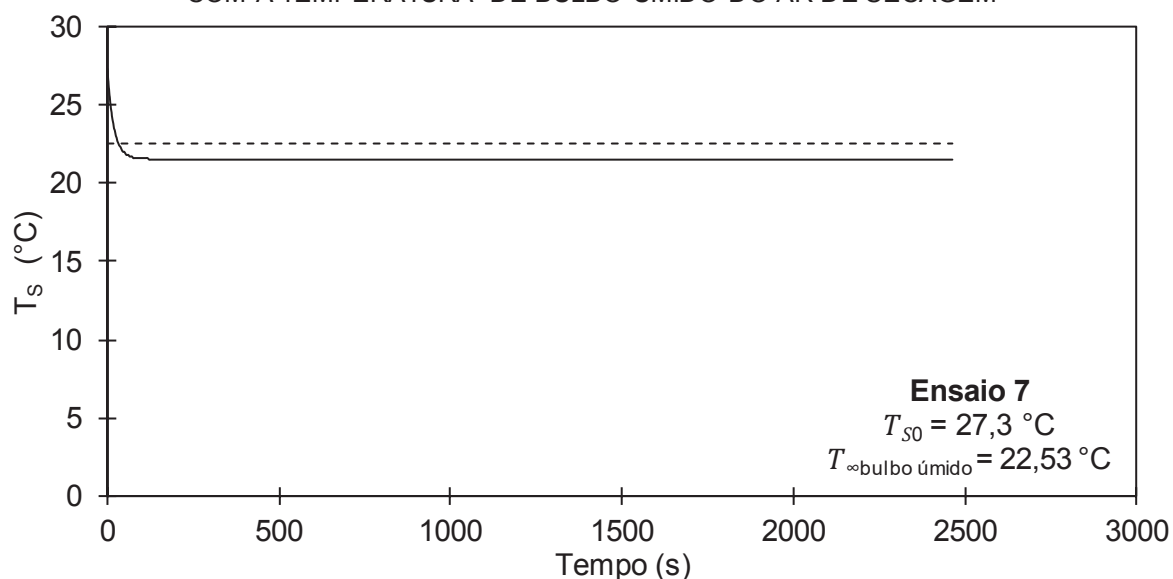
Caso o Número de Biot resulte em um valor menor que 0,1, o processo de secagem é externamente controlado. Para valores maiores que 0,1, o processo de secagem é internamente controlado. Além disso, o número de Biot maior que 0,1 indica que o processo de secagem é totalmente difusivo (MALAFRONTTE et al., 2015).

Para os ensaios realizados, o valor encontrado com o cálculo do Número de Biot foi aproximadamente  $3 - 4 \times 10^7$ . Esse resultado deixou de forma clara de que não há resistência externa atuando no processo e confirmou mais uma vez que a escolha do modelo foi adequada para prever o comportamento dos ensaios realizados.

#### 4.2.2.1 Temperatura da superfície de gota com sólidos

Os valores de temperatura da superfície da gota de dispersão aquosa com microalga, ensaios 7, 9 e 11, obtidos durante o processo de secagem estão dispostos nas FIGURAS 31, 32, e 33. Estes três ensaios representam os três diferentes comportamentos encontrados entre todos os ensaios de secagem realizados. Ressalta-se ainda que os dados são correspondentes ao período inicial, ou seja, foram obtidos com a equação (17).

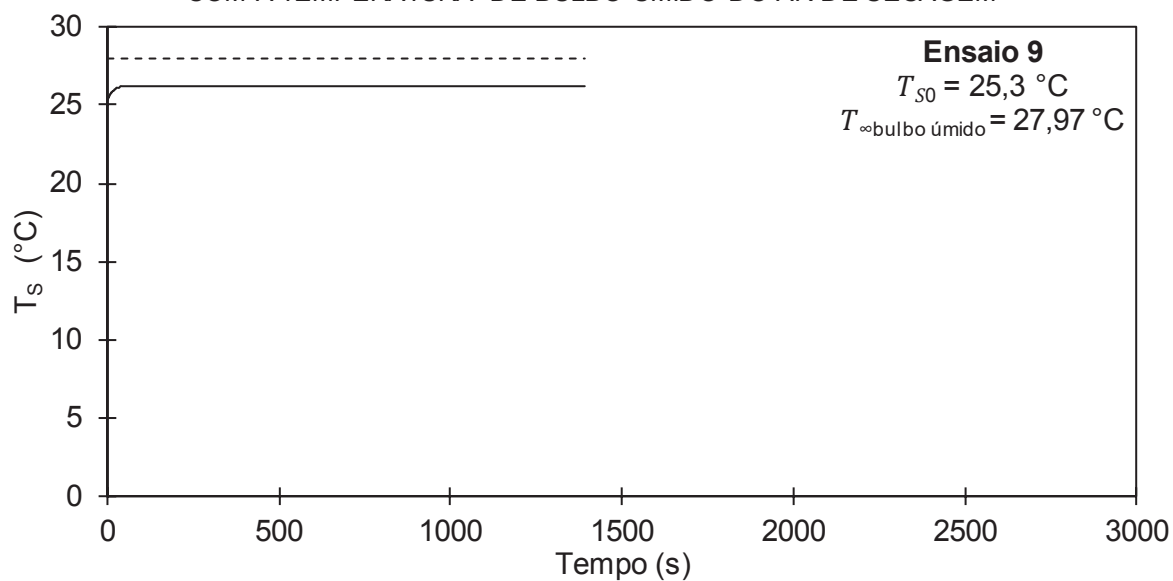
FIGURA 31 – TEMPERATURA DE SUPERFÍCIE DE GOTA COM MICROALGA EM COMPARAÇÃO COM A TEMPERATURA DE BULBO ÚMIDO DO AR DE SECAGEM



FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: Linha tracejada: temperatura de bulbo úmido de ar de secagem, linha contínua: temperatura da superfície da gota com microalga.

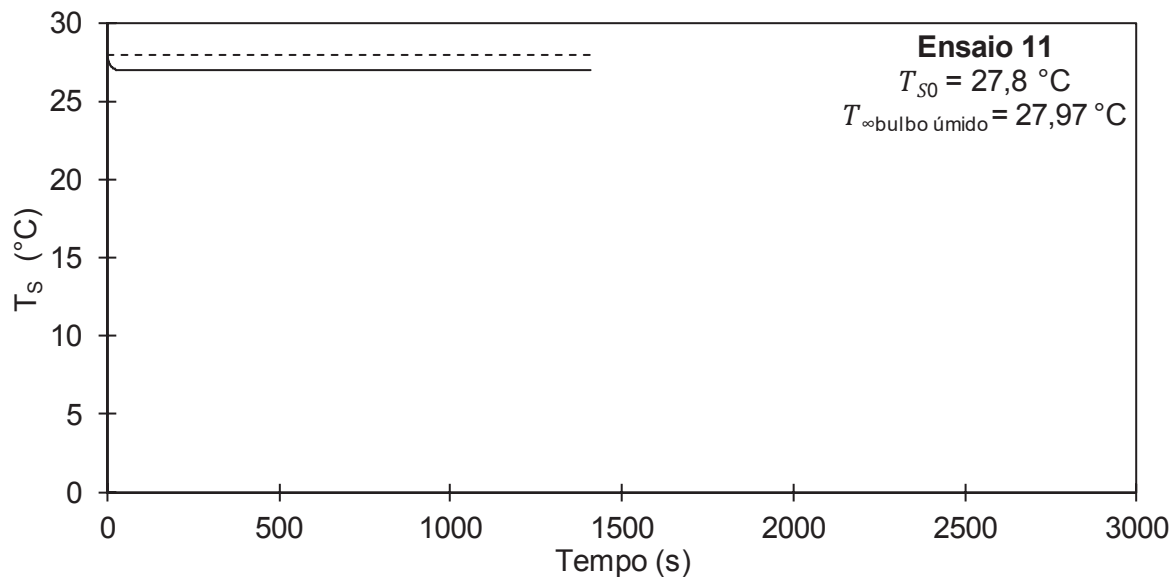
FIGURA 32 – TEMPERATURA DE SUPERFÍCIE DE GOTA COM MICROALGA EM COMPARAÇÃO COM A TEMPERATURA DE BULBO ÚMIDO DO AR DE SECAGEM



FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: Linha tracejada: temperatura de bulbo úmido de ar de secagem, linha contínua: temperatura da superfície da gota com microalga.

FIGURA 33 – TEMPERATURA DE SUPERFÍCIE DE GOTA COM MICROALGA EM COMPARAÇÃO COM A TEMPERATURA DE BULBO ÚMIDO DO AR DE SECAGEM



FONTE: O autor (2019).

LEGENDA: Linha tracejada: temperatura de bulbo úmido de ar de secagem, linha contínua: temperatura da superfície da gota com microalga.

Ainda, para melhor entender as situações apresentada na FIGURAS 31,32, e 33, estão dispostos na TABELA 12 as temperaturas de ar de secagem, temperatura inicial da gota e a temperatura de bulbo úmido do ar de secagem, além da umidade relativa do ar de secagem dos 6 ensaios de secagem realizados das gotas de dispersão aquosa com microalga.

TABELA 12 – TEMPERATURAS E UMIDADE RELATIVA DOS ENSAIOS DE SECAGEM DAS GOTAS COM MICROALGAS

Ensaio	$T_{\infty}$ (°C)	UR(%) ar secagem	$T_{S0}$ (°C)	$T_{\infty}$ bulbo úmido (°C)
7	38	25,1	27,3	22,53
8	47	18,1	27,2	26,05
9	54	13	25,3	27,97
10	38	39	31,8	26,23
11	47	23,3	27,8	27,97
12	54	14,1	28,6	28,48

FONTE: O autor (2019).

Observa-se que quando a temperatura inicial da superfície da gota foi menor que a temperatura de bulbo úmido do ar de secagem, a temperatura inicial da superfície da gota aumentou até alcançar a temperatura de bulbo úmido de ar de secagem. Esse comportamento é claramente visualizado no ensaio 9 (FIGURA 32).

Já o caso em que a temperatura inicial da gota foi maior que a temperatura de bulbo úmido do ar de secagem, a temperatura da superfície da gota diminuiu. Este comportamento é encontrado de forma expressiva no ensaio 7 (FIGURA 31). Nessa situação, o calor latente será inicialmente providenciado pelo líquido, e como resultado, a temperatura superficial da gota diminui até a temperatura de bulbo úmido do ar de secagem (LUPO, 2017).

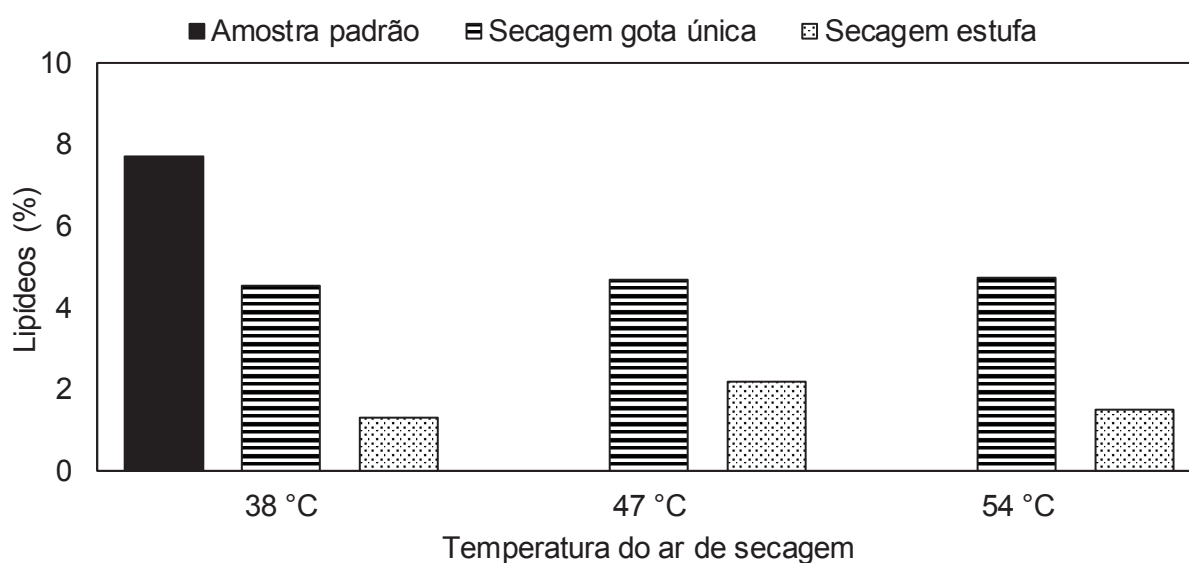
Importante ressaltar que em todos os ensaios de secagem de gotas de dispersão aquosa com microalga, a temperatura da gota alcançou a temperatura de bulbo úmido do ar de secagem. Isto é uma característica da secagem realizada por *spray-dryer*, como foi abordado anteriormente e que também é visto como uma das vantagens do método.

### 4.3 EXTRAÇÃO DE LIPÍDEOS

A FIGURA 34 apresenta os resultados da extração de lipídeos utilizando o etanol como solvente. O lipídeo foi extraído das amostras secas no secador de gotas (atomizador), de amostras secas em estufa e da amostra padrão, a qual não foi submetida a nenhuma das operações de secagem abordadas.

A umidade inicial das amostras, que foram secas em estufa, nas temperaturas de ar de secagem de 54, 47 e 38 °C, foram de 8,11 %, 8,53 % e 9,42 % respectivamente e para as amostras secas no secador proposto foram, em média, 6 %, 7 % e 12 %, para as temperaturas de ar de secagem de 54, 47 e 38 °C, respectivamente.

FIGURA 34 – PORCENTAGEM DE LIPÍDEOS EXTRAÍDOS DA MICROALGA *CHLORELLA PYRENOIDOSA*



FONTE: O autor (2019).

Foi possível observar que as amostras secas utilizando o secador de gota obtiveram maior rendimento na extração de lipídeos, se comparado ao método de secagem em estufa. Entretanto, a maior quantidade de lipídeos foi obtida a partir da amostra padrão (que não foi submetida por nenhum dos processos de secagem abordados). Cooney et al. (2009), também obtiveram resultados semelhantes. Os pesquisadores justificaram que o processo de secagem causou o fechamento irreversível dos poros da parede celular. Isso dificultou ou inibiu o acesso do solvente.

Além disso, este efeito de inibição foi agravado com o aumento da temperatura do ar secagem (RÖDER; SIXTA, 2004).

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os modelos de cinética de secagem propostos, tanto para o período convectivo quanto para o período difusivo reproduziram de forma eficiente o comportamento das gotas durante o processo de secagem ( $R^2 > 0,88$ ). Além disso, observou-se que o volume das gotas, a temperatura e a velocidade do ar de secagem afetaram de forma significativa o processo, principalmente no período de secagem convectivo.

Com o modelo cinético para a secagem no período convectivo também foi possível obter a temperatura da superfície das gotas. Que apesar dos comportamentos distintos, em todos os ensaios os resultados obtidos estiveram em conformidade com o que é abordado na literatura.

Além disso, o método de secagem proposto apresentou-se eficiente também na extração de lipídeos quando comparado com a secagem em estufa.

### 5.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Realizar a secagem das gotas de biomassa *in natura* de microalgas.

Obter o perfil dos lipídeos extraídos por diferentes métodos de secagem.

Quantificar os lipídeos extraídos por diferentes métodos de secagem.



## REFERÊNCIAS

- AKPINAR, E. K.; BICER, Y. Modelling of the drying of eggplants in thin-layers. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 40, n. 3, p. 273–281. 2005.
- AMANOR-BOADU, V.; PFROMM, P. H.; NELSON, R. Economic feasibility of algal biodiesel under alternative public policies. **Renewable Energy**, v. 67, p. 136–142. 2014.
- ANSARI, F. A.; GUPTA, S. K.; NASR, M.; RAWAT, I.; BUX, F. Evaluation of various cell drying and disruption techniques for sustainable metabolite extractions from microalgae grown in wastewater: A multivariate approach. **Journal of Cleaner Production**, v. 182, p. 634–643. 2018.
- AOAC, Association of Official Analytical Chemist. **Official Methods of Analysis**, 12th Edition, Washington, USA, 1990.
- AVIARA, N. A.; AJIBOLA, O. O.; AREGBESOLA, O. A.; ADEDEJI, M. A. Moisture sorption isotherms of sorghum malt at 40 and 50°C. **Journal of Stored Products Research**, v. 42, n. 3, p. 290–301. 2006.
- AZIZ, M.; ODA, T.; KASHIWAGI, T. Integration of energy-efficient drying in microalgae utilization based on enhanced process integration. **Energy**, v. 70, p. 307–316. 2014.
- BALASUBRAMANIAN, R. K.; DOAN, T. T. Y.; OBBARD, J. P. Factors affecting cellular lipid extraction from marine microalgae. **Chemical Engineering Journal**, v. 215/216, n. 15, p. 929–936. 2013.
- BATISTA, G.; SUREK, G. A. S.; BENINCÁ, C. CORAZZA, M. L.; ZANOELO, E. F. Cyclic pressurization assisted extraction of lipids from microalgae for biodiesel production: non-equilibrium and equilibrium data. **Fuel**, v. 163, p. 133–138. 2016.
- BECKER, E. W. **Microalgae: biotechnology and microbiology**. Cambridge: Cambridge University Press, 1994.
- BEKIROGULLARI, M.; FRAGKOPOULOS, I. S.; PITTMAN, J. K.; THEODOROPOULOS, C. Production of lipid-based fuels and chemicals from

microalgae: an integrated experimental and model-based optimization study. **Algal Research**, v. 23, p. 78-87. 2017.

BENALI, M. Thermal drying of foods: loss of nutritive content and spoilage issues. In **Dehydration of products of biological origin**. MUJUMDAR, A. S. (Ed.). New Hampshire: Science Publishers, 2004. p. 137–152.

BENNET, C. O.; MYERS, J. E. **Fenômenos de transporte de quantidade de movimento, calor e massa**. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1978.

BIZ, A. P.; CARDOZO-FILHO, L.; ZANOELO, E. F. Drying dynamics of microalgae (*Chlorella pyrenoidosa*) dispersion droplets. **Chemical Engineering & Processing: Process Intensification**, v. 138, p. 41-48. 2019.

BOROWITZKA, M. A. Commercial production of microalgae: ponds, tanks, tubes and fermenters. **Progress in Industrial Microbiology**, v. 35, p. 313-321. 1999.

BRACHT, C. K.; MENEZES, M. L.; AMBROSIO-UGRI, M. C.; PEREIRA, N. C. Determinação das isotermas de equilíbrio das sementes de uva das variedades *cabernet sauvignon* e bordô. **Engevista**, v. 17, n. 1, p. 44–58. 2015.

BRANDALIZE, M. V. **Extração de óleo de Chlorella pyrenoidosa assistida em ultrassom**. 91 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

BRASIELLO, A.; ADILETTA, G.; RUSSO, P.; CRESCITELLI, S.; ALBANESE, D.; MATTEO, M. Mathematical modeling of eggplant drying: shrinkage effect. **Journal of Food Engineering**, v. 114, p. 99-105. 2013.

BRENNAN, L.; OWENDE, P. Biofuels from microalgae—A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 2, p. 557–577. 2010.

CARDOSO, A. S.; VIEIRA, G. E. G.; MARQUES, A. K. O uso de microalgas para a obtenção de biocombustíveis. **Revista Brasileira de Biociências**, v. 9, n. 4, p. 542-549. 2011.

CARNEIRO, G. A.; SILVA, J. J. R.; OLIVEIRA, G. A.; PIO, F. P. B. Uso de microalgas para produção de biodiesel. **Research, Society and Development**, v. 7, n. 5, p. 01-12. 2018.

CECCHI H. M. **Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos**. Campinas: Unicamp; 2003.

CHEN, C. X.; MA, X. Q.; LI, X. C.; QIN, W. P. Study on drying characteristics of microalgae under different conditions. **Advanced Materials Research**, v. 724/725, p. 296–299. 2013.

CHEN, C.-L.; CHANG, J.-S.; LEE, D.-J. Dewatering and drying methods for microalgae. **Drying Technology**, v. 33, n. 4, p. 443–454. 2015.

CHEN, J.; LI, J.; DONG, W.; ZHANG, X.; TYAGI, R. D.; DROGUI, P.; SURAMPALLI, R. Y. The potential of microalgae in biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 90, p. 336–346. 2018.

CHEONG, H. W.; JEFFREYS, G. V.; MUMFORD C. J. A receding interface model for the drying of slurry droplets. **AIChE Journal**, v. 32, n. 8, p. 1334–1346. 1986.

CHON, C. H.; PAIK, S.; TIPTON JUNIOR, J. B.; KIHM, K. D. Effect of nanoparticle sizes and number densities on the evaporation and dryout characteristics for strongly pinned nanofluid droplets. **Langmuir**, v. 23, p. 2953–2960. 2007.

COONEY, M.; YOUNG, G.; NAGLE, N. Extraction of bio-oils from microalgae. **Separation & Purification Reviews**, v. 38, n. 4, p. 291–325. 2009.

CREMASCO, M. A. **Fundamentos da transferência de massa**. Campinas: Editora UNICAMP, 2011.

DALMAZ, N.; OZBELGE, H. O.; ERASLAN, A. N.; ULUDAG, Y. Heat and mass transfer mechanisms in drying of a suspension droplet: a new computational model. **Drying Technology**, v. 25, p. 391–400. 2007.

DASGUPTA, C. N.; GILBERT, J. J.; LINDBLAD, P.; HEIDORN, T.; BORGVANG, S. A.; SKJANES, K; DAS, D. Recent trends on the development of photobiological processes and photobioreactors for the improvement of hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 19, p. 10218–10238. 2010.

DAVIS, R.; ADEN, A.; PIENKOS, P. T. Techno-economic analysis of autotrophic microalgae for fuel production. **Applied Energy**, v. 88, n. 10, p. 3524–3531. 2011.

DELRUE, F.; SETIER, P.-A.; SAHUT, C.; COURNAC, L.; ROUBAUD, A.; PELTIER, G.; FROMENT, A.-K. An economic, sustainability, and energetic model of biodiesel production from microalgae. **Bioresource Technology**, v. 111, p. 191–200. 2012.

DESAI, K. G. H.; PARK, H. J. Recent developments in microencapsulation of food ingredients. **Drying Technology**, v. 23, p. 1361–1394. 2005.

DISSA, A. O.; COMPAORE, A.; TIENDREBEOGO, E.; KOULIDIATI, J. An effective moisture diffusivity model deduced from experiment and numerical solution of mass transfer equations for a shrinkable drying slab of microalgae *Spirulina*. **Drying Technology**, v. 32, n. 10, p. 1231–1244. 2014.

DISSA, A. O.; DESMORIEUX, H.; SAVADOGO, P. W.; SEGDA, B. G.; KOULIDIATI, J. Shrinkage, porosity and density behaviour during convective drying of *Spirulina*. **Journal of Food Engineering**, v. 97, p. 410-418. 2010.

ELPERIN, T.; KRASOVITOV, B. Evaporation of liquid droplets containing small solid particles. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 38, n. 12, p. 2259–2267. 1995.

ERTEKIN, C.; YALDIZ, O. Drying of eggplant and selection of a suitable thin layer drying model. **Journal of Food Engineering**, v. 6, n. 3, p. 349–359. 2004.

ESTEVEZ, B. N. **Influência do processo de secagem por pulverização mecânica (spra-dryer) no tamanho de partícula e densidade aparente do café solúvel**. 86 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

FAGGION, H.; TUSSOLINI, L.; FREIRE, F. B.; FREIRE, J. T.; ZANOELO, E. F. Mechanisms of heat and mass transfer during drying of mate (*Ilex paraguariensis*) twigs. **Drying Technology**, v. 34, n. 4, p. 474–482. 2016.

FERREIRA, C. D.; PENA, R. S. Comportamento higroscópico da farinha de pupunha (*Bactris gasipaes*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 23, n. 2, p. 251-255. 2003.

FOERSTER, M.; WOO, M. W.; SELOMULYA, C. Single droplet drying. **Reference Module in Food Science**. 2016.

FOUST, A. S. **Princípios das operações unitárias**. São Paulo: LTC, 1982.

GONÇALVES, B. C. M.; CANILHA, L. SANTOS, M. B.; SILVEIRA, J. L. Microalgas para produção de biohidrogênio e biodiesel. **Janus**, v. 21, p. 97-112. 2015.

GONELI, A. L. D.; CORRÊA, P. C.; OLIVEIRA, G. H. H.; RESENDE, O.; MAUAD, M. Moisture sorption isotherms of castor beans. Part 1: Mathematical modeling and hysteresis. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 20, n. 8, p. 751–756. 2016.

GONZÁLEZ-GONZÁLEZ, L. M.; CORREA, D. F.; RYAN, S.; JENSEN, P. D.; PRATT, S. SCHENK, P. M. Integrated biodiesel and biogas production from microalgae: towards a sustainable closed loop through nutrient recycling. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 1137-1148. 2018.

GORAIN, P. C.; BAGCHI, S. K.; MALLICK, N. Effects of calcium, magnesium and sodium chloride in enhancing lipid accumulation in two green microalgae. **Environmental Technology**, v. 34, p. 1887-1894. 2013.

GRIMA, E. M.; BELARBI, E.-H.; FERNÁNDEZ, F. G. A.; MEDINA, A. R.; CHISTI, Y. Recovery of microalgal biomass and metabolites: process options and economics. **Biotechnology Advances**, v. 20, n. 7-8, p. 491-515. 2003.

GULDHE, A.; SINGH, B.; RAWAT, I.; RAMLUCKAN, K.; BUX, F. Efficacy of drying and cell disruption techniques on lipid recovery from microalgae for biodiesel production. **Fuel**, v. 128, p. 46–52. 2014.

HALIM, R.; GLADMAN, B.; DANQUAH, M. K.; WEBLEY, P. A. Oil extraction from microalgae for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 1, p. 178–185. 2011.

HARRISON, R. G.; TODD, P. W.; RUDGE, S. R.; PETRIDES, D. P. **Bioseparations science and engineering**. New York: Oxford University Press, 2003.

HE, X.; LAU, A. K.; SOKHANSANJ, S.; LIM, C. J.; BI, X. T.; MELIN, S.; TIMOTHY, K. Moisture sorption isotherms and drying characteristics of aspen (*Populus tremuloides*). **Biomass and Bioenergy**, v. 57, p. 161–167. 2013.

HOLTERMAN, H. **Kinetics and evaporation of water drops in air**. Wageningen: IMAG, 2003.

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

HUANG, L.; MUJUMDAR, A. S. Simulation of an industrial spray-dryer and prediction of off-design performance. **Drying Technology**, v. 25, p. 703-714. 2007.

ISACHENKO, E. A.; ORLIK, E. V.; BYKOVSKAYA, E. F. Water droplet evaporation and dynamics in a mini-channel under action of the gas flow. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 754. 2016.

JAISWALL, K. K., PRASATH, A. Integrated growth potential of *Chlorella pyrenoidosa* using hostel mess wastewater and its biochemical analysis. **International Journal of Environmental Sciences**, v. 6, n. 5. 2016.

KIM, S.; KIM, Y.-S. *Chlorella* virus-mediated disruption of microalgal cell wall for biodiesel production. **Korean Journal of Microbiology**, v. 54, n. 2, p. 140 – 145. 2018.

KIRANOUDIS, C. T.; MAROULIS, Z. B.; MARINOS-KOURIS, D. Heat and mass transfer model building in drying with multiresponse data. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 38, n. 3, p. 463–480.1995.

KOUHILA, M.; BELGHIT, A.; DAGUENET, M.; BOUTALEB, B. C. Experimental determination of the sorption isotherms of mint (*Mentha viridis*), sage (*Salvia officinalis*) and verbena (*Lippia citriodora*). **Journal of Food Engineering**, v. 47, n. 4, p. 281–287. 2001.

LEE, J.-Y.; YOO, C.; JUN, S.-Y.; AHN, C.-Y.; OH, H.-M. Comparison of several methods for effective lipid extraction from microalgae. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 1, p. S75–S77. 2010.

LEE, S. Y.; CHO, J. M.; CHANG, Y. K.; OH, Y.-K. Cell disruption and lipid extraction for microalgal biorefineries: a review. **Bioresource Technology**, v. 244, p. 1317–1328. 2017.

LUANGPIPAT, T.; CHISTI, Y. Biomass and oil production by *Chlorella vulgaris* and four other microalgae — Effects of salinity and other factors. **Journal of Biotechnology**, v. 257, p. 47–57. 2017.

LUPO, G. **Detailed simulations of droplet evaporation**. Stockholm: Royal Institute of Technology, 2017. Relatório Técnico.

MA, Y.; GAO, Z.; WANG, Q.; LIU, Y. Biodiesel from microalgae oils: opportunity and challenges. **Bioresource Technology**, v. 263, p. 631-641. 2018.

MALAFRONTÉ, L.; AHRNÉ, L.; KAUNISTO, E.; INNINGS, F.; RASMUSON, A. Estimation of the effective diffusion coefficient of water in skim milk during single-drop drying. **Journal of Food Engineering**, v. 147, p. 111-119. 2015.

MANESS, P. C.; YU, J.; ECKERT, C.; GHIRARDI, M. Photobiological hydrogen production: efforts to scale up the capacity of green algae and cyanobacteria to use sunlight to convert water into hydrogen gas for energy use. **Microbe**, v. 4, n. 6, p. 275-280. 2009.

MATA, T. M.; MARTINS, A. A.; CAETANO, N. S. Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 1, p. 217-232. 2010.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit operations of chemical engineering**. New York: McGraw-Hill, 2005.

MELO, P. C.; DEVILLA, I. A.; LISBOA, C. F.; SANTOS, M. M.; DUARTE, P. H. T. Kinetics drying of *Spirulina platensis*. **African Journal of Agricultural Research**, v. 11, n. 45, p. 4683-4691. 2016.

MENEGAZZO, M. L.; FONSECA, G. G. Biomass recovery and lipid extraction processes for microalgae biofuels production: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 107, p. 87-107. 2019.

MENEZES, M. L.; STRÖHER, A. P.; PEREIRA, N. C.; BARROS, S. T. D. Análise da cinética e ajustes de modelos matemáticos aos dados de secagem do bagaço do maracujá-amarelo. **ENGEVISTA**, v. 15, n. 2, p. 176-186. 2013.

MEZHERICHER, M.; LEVY, A.; BORDE, I. Heat and mass transfer of single droplet/wet particle drying. **Chemical Engineering Science**, v. 63, p. 12-23. 2008.

MEZHERICHER, M.; LEVY, A.; BORDE, I. Theoretical drying model of single droplets containing insoluble or dissolved solids. **Drying Technology**, v. 25, p. 1035-1042. 2007.

MEZHERICHER, M.; LEVY, A.; BORDE, I. Theoretical models of single droplet drying kinetics: a review. **Drying Technology**, v. 28, p. 278-293. 2010.

MUZAFFAR, K.; KUMAR, P. Moisture sorption isotherms and storage study of spray dried tamarind pulp powder. **Powder Technology**, v. 291, p. 322–327. 2016.

NETRAVALI, A. N.; CHABBA, S. Composites get greener. **Mater Today**, v. 6, n. 4, p. 22-29. 2003.

NIGAM, S.; RAI, M. P.; SHARMA, R. Effect of nitrogen on growth and lipid content of *Chlorella pyrenoidosa*. **American Journal of Biochemistry and Biotechnology**, v. 7, n. 3, p. 124-129. 2011.

OBEID, S.; BEAUFILS, N.; CAMY, S.; TAKACHE, H.; ISMAIL, A.; PONTALIER, P.-Y. Supercritical carbon dioxide extraction and fractionation of lipids from freeze-dried microalgae *Nannochloropsis oculata* and *Chlorella vulgaris*. **Algal Research**, v. 34, p. 49–56. 2018.

OLIVEIRA, C. J.; SCHAFFNER, R. A.; CREMONEZ, P. A.; FEROLDI, M.; TELEKEN, J. G. Produção de biodiesel a partir das algas: uma revisão. **Journal of Agronomic Sciences**, v. 3, p. 202-221. 2014.

OLIVEIRA, E. G.; ROSA, G. S.; MORAES, M. A.; PINTO, L. A. A. Characterization of thin layer drying of *Spirulina platensis* utilizing perpendicular air flow. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 3, p. 1297–1303. 2009.

ORSAT, V.; RAGHAVAN, G. S. V. Dehydration technologies to retain bioactive components. In: SHI, J. (Ed.). **Functional food ingredients and nutraceuticals: processing technologies**. Florida: CRC Press, 2007. p. 173–191.

PAN, Y.; ALAM, M. A.; WANG, Z.; HUANG, D.; HU, K.; CHEN, H.; YUAN, Z. One-step production of biodiesel from wet and unbroken microalgae biomass using deep eutectic solvent. **Bioresource Technology**, v. 238, p. 157–163. 2017.

PERDANA, J. A.; FOX, M. B.; SCHUTYSER, M. A. I.; BOOM, R. M. Single-droplet experimentation on spray drying: evaporation of a sessile droplet. **Chemical Engineering and Technology**, v. 34, n. 7, p. 1151-1158. 2011.

PEREIRA, C. M. P.; HOBUSS, C. B.; MACIEL, J. V.; FERREIRA, L. R.; DEL PINO, F. B.; MESKO, M. F.; JACOB-LOPES, E.; COLEPICOLO NETO, P. Biodiesel



renovável derivado de microalgas: avanços e perspectivas tecnológicas. **Química Nova**, v. 35, n. 10, p. 2013-2018. 2012.

PIEBER, S.; SCHOBBER, S.; MITTELBAACH, M. Pressurized fluid extraction of polyunsaturated fatty acids from the microalga *Nannochloropsis oculata*. **Biomass and Bioenergy**, v. 47, p. 474–482. 2012.

PRAGYA, N.; PANDEY, K. K.; SAHOO, P. K. A review on harvesting, oil extraction and biofuels production technologies from microalgae. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 24, p. 159–171. 2013.

RASHID, N.; REHMAN, M. S. U.; SADIQ, M.; MAHMOOD, T.; HAN, J.-I. Current status, issues and developments in microalgae derived biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 40, p. 760–778. 2014.

RATTI, C. (Ed.). **Advances in food dehydration**. Florida: Taylor & Francis Group, 2009.

RÍOS, S. D.; CASTAÑEDA, J.; TORRAS, C.; FARRIOL, X.; SALVADÓ, J. Lipid extraction methods from microalgae biomass harvested by two different paths: screening studies toward biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 133, p. 378-388. 2013.

ROBLES-MEDINA, A.; GONZÁLEZ-MORENO, P. A.; ESTEBAN-CERDÁN, L.; MOLINA-GRIMA, E. Biocatalysis: Towards ever greener biodiesel production. **Biotechnology Advances**, v. 27, n. 4, p. 398–408. 2009.

RÖDER, T.; SIXTA, H. Thermal treatment of cellulose pulps and its influence to cellulose reactivity. **Lenzinger Berichte**, v. 83, p. 79–83. 2004.

SAJJADI, B.; CHEN, W.-Y.; RAMAM, A. A. A.; IBRAHIM, S. Microalgae lipid and biomass for biofuel production: a comprehensive review on lipid enhancement strategies and their effects on fatty acid composition. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 97, p. 200-232. 2018.

SANTANDER, C.; ROBLES, P. A.; CISTERNAS, L. A.; RIVAS, M. Technical–economic feasibility study of the installation of biodiesel from microalgae crops in the Atacama Desert of Chile. **Fuel Processing Technology**, v. 125, p. 267–276. 2014.

SHAMAEI, S.; SEIILEDLOU, S. S.; AGHBASHLO, M.; VALIZADEH, H. Mathematical modeling of drying behavior of single emulsion droplets containing function oil. **Food and Bioproducts Processing**, v. 101, p. 100-109. 2017.

SHIRAZI, M. H.; KARIMI-SABET, J.; GHOTBI, C. Biodiesel production from *Spirulina* microalgae feedstock using direct transesterification near supercritical methanol condition. **Bioresource Technology**, v. 239, p. 378–386. 2017.

SHIVHARE, U.; ARORA, S.; AHMED, J.; RAGHAVAN, G. S. V. Moisture adsorption isotherms for mushroom. **LWT - Food Science and Technology**, v. 37, n. 1, p. 133–137. 2004.

SHOW, K.-Y.; LEE, D.-J.; CHANG, J.-S. Algal biomass dehydration. **Bioresource Technology**, v. 135, p. 720–729. 2013.

SHOW, K.-Y.; LEE, D.-J.; TAY, J.-H.; LEE, T.-M.; CHANG, J.-S. Microalgal drying and cell disruption – Recent advances. **Bioresource Technology**, v. 184, p. 258–266. 2015.

SHUBA, E. S.; KIFLE, D. Microalgae to biofuels: 'Promising' alternative and renewable energy, review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, p. 743–755. 2018.

SIMIONI, T.; QUADRI, M. B.; DERNER, R. B. Drying of *Senedesmus obliquus*: experimental and modeling study. **Algal Research**, v. 39. 2019.

SINHA, A. P.; DE, P. **Mass transfer: principles and operations**. New Delhi: PHI Learning Private Limited, 2012.

SIVASAMY, A.; CHEAH, K. Y.; FORNASIERO, P.; KEMAUSUOR, F.; ZINOVIEV, S.; MIERTUS, S. Catalytic applications in the production of biodiesel from vegetable oils. **ChemSusChem**, v. 2, n. 4, p. 278–300. 2009.

SONG, C.; LIU, Q.; JI, N.; DENG, S.; ZHAO, J.; KITAMURA, Y. Intensification of microalgae drying and oil extraction process by vapor recompression and heat integration. **Bioresource Technology**, v. 207, p. 67-75. 2016.

STERITI, A.; ROSSI, R.; CONCAS, A.; CAO, G. A novel cell disruption technique to enhance lipid extraction from microalgae. **Bioresource Technology**, v. 164, p. 70–77. 2014.

TOBAR, M.; NÚÑEZ, G. A. Supercritical transesterification of microalgae triglycerides for biodiesel production: effect of alcohol type and co-solvent. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 137, p. 50–56. 2018.

TOGARCHETI, S. C.; MEDIBOYINA, M. K.; CHAUHAN, V. S.; MUKHERJI, S.; RAVI, S.; MUDLIAR, S. N. Life cycle assessment of microalgae based biodiesel production to evaluate the impact of biomass productivity and energy source. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 122, p. 286-294. 2017.

TOLEDO, R. T. **Fundamentals of food process engineering**. Georgia: Springer, 2007.

TORRES, C. M.; RÍOS, S. D.; TORRAS, C.; SALVADÓ, J.; MATEO-SANZ, J. M.; JIMÉNEZ, L. Microalgae-based biodiesel: a multicriteria analysis of the production process using realistic scenarios. **Bioresource Technology**, v. 147, p. 7–16. 2013.

VAGENAS, G. K.; MARINOS-KOURIS, D. Drying kinetics of apricots. **Drying Technology**, v. 9, n. 3, p. 735–752. 1991.

VEGA-MERCADO, H.; GÓNGORA-NIETO, M. M.; BARBOSA-CÁNOVAS, G. V. Advances in dehydration of foods. **Journal of Food Engineering**, v. 49, p. 271–289. 2001.

WANG, M.; CHENG, H.; CHEN, S.; WEN, S.; WU, X.; ZHANG, D.; YUAN, Q.; CONG, W. Microalgal cell disruption via extrusion for the production of intracellular valuables. **Energy**, v. 142, p. 339–345. 2018.

WANI, S. A.; KUMAR, P. Moisture sorption isotherms and evaluation of quality changes in extruded snacks during storage. **LWT - Food Science and Technology**, v. 74, p. 448–455. 2016.

WIDJAJA, A.; CHIEN, C. C.; JU, Y. H. Study of increasing lipid production from fresh water microalgae *Chlorella vulgaris*. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 40, n. 1, p. 13–20. 2009.

WU, J.; ALAM, M. A.; YING, P.; DALONG, H.; ZHONGMING, W.; TIEJUN, W. Enhanced extraction of lipids from microalgae with eco-friendly mixture of methanol and ethyl acetate for biodiesel production. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 71, p. 323–329. 2017.

XU, L.; BRILMAN, D. W. F.; WITHAG, J. A. M.; BREM, G.; KERSTEN, S. Assessment of a dry and a wet route for the production of biofuels from microalgae: energy balance analysis. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 8, p. 5113–5122. 2011.

YELLAPU, S. K.; BHARTI, KAUR, R.; KUMAR, L. R.; TIWARI, B.; ZHANG, X.; TYAGI, R. D. Recent developments of downstream processing for microbial lipids and conversion to biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 256, p. 515–528. 2018.

ZANOELO, E. F. Equilibrium moisture isotherms for mate leaves. **Biosystems Engineering**, v. 92, n. 4, p. 445–452. 2005.

ZEPKA, L. Q.; JACOB-LOPES, E.; GOLDBECK, R.; QUEIROZ, M. I. Production and biochemical profile of the microalgae *Aphanothece microscopica Nägeli* submitted to different drying conditions. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 47, n. 8, p. 1305–1310. 2008.

ZHANG, X.; ZILLIG, W.; KÜNZEL, H. M.; ZHANG, X.; MITTERER, C. Evaluation of moisture sorption models and modified Mualem model for prediction of desorption isotherm for wood materials. **Building and Environment**, v. 92, p. 387–395. 2015.

ZHANG, Y.; KONG, X.; WANG, Z.; SUN, Y.; ZHU, S.; LI, L.; LV, P. Optimization of enzymatic hydrolysis for effective lipid extraction from microalgae *Scenedesmus sp.* **Renewable Energy**, v. 125, p. 1049–1057. 2018.