



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE

ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE ALIMENTOS

**SECAGEM DA MICROALGA *SPIRULINA* EM CAMADA DELGADA
UTILIZANDO SECADOR COM BOMBA DE CALOR**

ENG.^a DE ALIMENTOS BRUNA ROOS COSTA

PROF. DR. LUIZ ANTONIO DE ALMEIDA PINTO

Orientador

RIO GRANDE, RS

2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE ALIMENTOS

**SECAGEM DA *SPIRULINA* EM CAMADA DELGADA UTILIZANDO
SECADOR COM BOMBA DE CALOR**

ENG.^a DE ALIMENTOS BRUNA ROOS COSTA

Tese apresentada como parte dos
requisitos para a obtenção do título
de Doutor em Engenharia e
Ciência de Alimentos.

PROF. DR. LUIZ ANTONIO DE ALMEIDA PINTO

Orientador

RIO GRANDE, RS

2014

Com amor,

Dedico este trabalho aos meus pais, Renato e Renita, que deram raízes e asas para enfrentar os desafios da vida;

A meu esposo Mauricio, que com muito amor, compreensão e incentivo sempre me apoiou durante toda a jornada;

AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar sempre ao meu lado me guiando e abençoando em todos meus atos e decisões.

A toda minha família pelo apoio, compreensão e amor. Por escutarem meus desabafos e retornaram com carinhosos e sábios conselhos.

A meus pais, por nunca terem medido esforços para que eu alcançasse minhas conquistas em todos os momentos da minha.

Aos meus irmãos, Felipe (*in memoriam*) e Tiago, por todo o carinho e amor.

A meu esposo Mauricio, por todo seu incentivo, carinho e companheirismo. Pela luz que irradia em minha vida e pelo amor, a paz e a emoção.

Aos meus afilhados, Gustavo, Bernardo, Maria Luiza e Henrique, pelo amor e pelos momentos de descontração.

Ao professor e orientador Luiz Antonio de Almeida Pinto pela amizade, confiança e principalmente pelo exemplo de vida. Meu eterno respeito e admiração.

As bolsistas de iniciação científica, Marla Rodrigues e Silvia da Rocha, pela fundamental ajuda no trabalho realizado.

Ao amigo e colega Paulo Hansmman pela admirável dedicação durante a construção do secador com bomba de calor utilizado neste trabalho e pelo apoio na realização do trabalho.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Operações Unitárias, por todo o carinho, apoio, ajuda e compreensão nesses anos.

Aos amigos, pelo convívio, pela amizade sincera e pelos momentos de descontração que me proporcionam.

Ao técnico de laboratório Jaques pelo apoio e disposição a ajudar.

Aos professores do PPGECA pelos conhecimentos passados. Em especial ao Prof. Jorge A. Vieira Costa pelo fornecimento da biomassa utilizada durante os experimentos, e a Prof.^a Eliana B. Furlong pelo auxílio analítico

Aos funcionários do curso, em especial a Islanda, pela ajuda e paciência.

A Universidade Federal do Rio Grande (FURG), em especial para o curso de pós graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, pela formação profissional.

A Capes pelo auxílio financeiro, através de bolsa de estudo.

E a todos que de alguma forma contribuíram para esse conquista.

Muito Obrigada!

A ciência serve para nos dar uma idéia de quão extensa é a nossa ignorância.

(Félicité Robert de Lamennais)

RESUMO

A *Spirulina* apresenta propriedades antioxidantes o que favorece seu uso como alimento funcional, fato que tem motivado a sua comercialização para a formulação de alimentos diversos e com finalidades terapêuticas. A secagem ganha importância durante produção de *Spirulina*, uma vez que a umidade necessária, para garantir que não ocorra degradação da biomassa desidratada durante o armazenamento, é alcançada através do conhecimento dos parâmetros que caracterizam a operação. Neste estudo foi utilizada a secagem com bomba de calor, um método alternativo, pois viabiliza a operação com temperaturas inferiores as tradicionalmente utilizadas, além de seu funcionamento ser independente das condições meteorológicas do ambiente. O trabalho experimental da secagem de *Spirulina sp.* foi iniciado com um estudo comparativo entre a secagem com bomba de calor (SBC) e a secagem tradicional (ST). O efeito dos diferentes métodos utilizados sob a amostra foi comparado em relação à cinética da operação e as características da microalga desidratada (cor, ficocianina, compostos fenólicos totais e atividade antioxidante total). As temperaturas do ar foram de 50 e 60°C e a umidade absoluta da SBC foi dez vezes inferior a utilizada durante a ST. Os parâmetros que caracterizam a secagem foram influenciados pela temperatura do ar, bem como, pela baixa umidade absoluta na SBC. Os valores do tempo total da SBC foram 40% inferiores aos encontrados para a secagem ST, em ambas as temperaturas do ar. A maior preservação das características da *Spirulina* foi obtida na SBC e temperatura do ar de 50°C, e nesta condição os valores foram 14% (ficocianina), 60% (compostos fenólicos) e 10% (atividade antioxidante) superiores aos encontrados na mesma condição para a ST. Isto evidencia que o método de secagem é determinante na qualidade do produto desidratado. Posteriormente, foi realizado o estudo da cinética da SBC, bem como a otimização da operação de secagem e a reidratação das amostras desidratadas nas diferentes condições de secagem. O estudo foi realizado através de um planejamento fatorial 3², tendo como fatores de estudo a temperatura do ar (30, 40 e 50°C) e a espessura da bandeja (1, 3 e 5 mm). As respostas utilizadas foram ficocianina, compostos fenólicos, atividade antioxidante total e cor da microalga desidratadas. Também foram realizadas a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e as curvas termogravimétricas (DSC) das amostras desidratadas. A secagem apresentou um curto período de taxa constante, delimitado pela umidade crítica, sendo que, seus valores foram influenciados apenas pela temperatura do ar de secagem. O modelo Logarítmico forneceu elevados valores de R²_{ajust} e os menores valores de soma dos erros quadráticos (SSE) e de critério informativo de Akaike (AIC). Os valores das energias de ativação para as espessuras de 1, 3 e 5 mm, foram na faixa de 20-23 kJ mol⁻¹. A condição de operação mais adequada, para a secagem de *Spirulina sp.* com bomba de calor, foi obtida na temperatura do ar de 50°C e espessura da bandeja de 5 mm, com valores de ficocianina, compostos fenólicos, atividade antioxidante total e diferença de cor de 19,60 mg g⁻¹, 1508 µg_{EAG} g⁻¹, 52,6% e 5,71, respectivamente. Os termogramas (DSC) evidenciaram que em 50 °C e espessura de 5 mm, o produto apresentou maior estabilidade térmica. As amostras de *Spirulina sp.* desidratadas apresentaram estrutura morfológica (MEV), aparentemente, rígida e heterogênea, e os seus percentuais de reidratação corresponderam a 85-91% da umidade da microalga *in natura*.

Palavras chave: atividade antioxidante total; compostos fenólicos; desidratação; ficocianina; microalga.

ABSTRACT

Spirulina shows antioxidant properties which favors its use as a functional food, a fact that has motivated its marketing by the formulation of various foods and therapeutic purposes. Drying process is of great importance during production of *Spirulina*, because the moisture content necessary to ensure that no degradation occurs during storage of dried biomass is achieved by knowledge of the parameters that characterize this operation. In this study was utilized the drying with a heat pump, an alternative method that enables the operation at lower temperatures than the traditionally used, besides this, the operation is independent of the environment conditions. The experimental study with the *Spirulina* sp. drying was beginning with a comparative trial between two drying methods: heat pump drying (HPD) and traditional drying (TD). The effect of different drying methods used in the sample was compared with the operation kinetics and the quality of dried microalgae (color, phycocyanin, total phenolics and total antioxidant activity). Air temperatures were 50 and 60 °C, and absolute humidity of the HPD was ten times lower than that used during the TD. The parameters that characterized the drying process were influenced by air temperature, as well as, the low absolute humidity in the HPD. The values of the total time of HPD was 40% lower than those for ST, in both air temperature. The greatest preservation of the *Spirulina* characteristics were obtained with air temperature of 50 °C in the HPD and in this condition, the values were 14% (phycocyanin), 60 % (phenolic compounds) and 10% (antioxidant activity) higher than those found in the same condition in ST method. This shows that the drying method is determinant to define the quality of dried products. Subsequently, the kinetics study of HPD was performed, as well as, the optimization of the drying operation and the rehydration of the dried samples by using different drying conditions. The research was carried out by a 3² factorial design, being the air temperature (30, 40 and 50 °C) and the tray thickness (1, 3 and 5 mm) the study factors. The responses were phycocyanin, phenolic compounds, total antioxidant activity and color of dried microalgae. The scanning electronic microscopy (SEM) and thermogravimetric curves (DSC) of dried samples were performed. Drying presented a short period of constant rate, bounded by the critical moisture, and their values were affected only by the drying air temperature. The logarithmic model provided higher values R²_{adjust} and lower values of SSE and AIC. The values of the activation energies for thicknesses of 1, 3 and 5 mm were in range from 20 to 23 kJ mol⁻¹. The most suitable operation condition for the *Spirulina* sp drying with heat pump has been obtained in 50° C of air temperature and 5 mm tray thickness, with values to phycocyanin, phenolics, total antioxidant activity and color difference of 19.60 mg g⁻¹, g 1508 μg_{EAG}⁻¹, 52.6% and 5.71, respectively. By the thermogravimetric curves (DSC), in 50 °C and samples thickness of 5 mm presented the product greater thermal stability. The samples of dried *Spirulina* sp. in heat pump dryer showed a morphologic structure (SEM) rigid and heterogeneous, and the values of rehydration percentage corresponded to 85-91% of the moisture content of microalgae *in nature*.

Keywords: dehydration; phenolic compounds; phycocyanin; microalgae; total antioxidant activity.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Níveis codificados e não codificados das variáveis independentes utilizadas no delineamento experimental.....	53
Tabela 2: Parâmetros que caracterizam a secagem de <i>Spirulina</i> sp. em secador tradicional (ST) e em secador com bomba de calor (SBC).	56
Tabela 3: Valores de luminosidade, cromaticidade a^* e b^* e diferença de cor das amostras de <i>Spirulina</i> sp.	58
Tabela 4: Valores de ficocianina e compostos fenólicos totais das amostras de <i>Spirulina</i> sp. desidratadas e in natura.....	60
Tabela 5: Efeito da espessura da bandeja nos parâmetros da secagem de <i>Spirulina</i> sp. com bomba de calor.....	69
Tabela 6: Resultados estatísticos obtidos a partir dos modelos de secagem em camada delgada nas diferentes condições de secagem.....	71
Tabela 7: Valores de luminosidade (L), cromaticidade a^* e b^* e ângulo Hue das amostras de <i>Spirulina</i> sp. desidratadas em secador com bomba de calor.....	76
Tabela 8: Valores das respostas da matriz do planejamento experimental utilizado na secagem de <i>Spirulina</i> sp. com bomba de calor.....	77
Tabela 9: ANOVA obtida na secagem de <i>Spirulina</i> sp. com bomba de calor para a resposta ficocianina.	78
Tabela 10: ANOVA obtida na secagem de <i>Spirulina</i> sp. com bomba de calor para a resposta compostos fenólicos totais.....	79
Tabela 11: ANOVA obtida na secagem de <i>Spirulina</i> sp. com bomba de calor para a resposta atividade antioxidante total.....	80
Tabela 12: ANOVA obtida na secagem de <i>Spirulina</i> sp. com bomba de calor para a resposta diferença de cor.	81
Tabela 13: Modelos polinomiais de segunda ordem utilizados para expressar as respostas estudadas (y) em função de variáveis independentes.	84
Tabela 14: Análise de variância (ANOVA) do modelo polinomial para as respostas ficocianina, compostos fenólicos, atividade antioxidante total e diferença de cor.....	85

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Microalga <i>Spirulina</i>	24
Figura 2: Ciclo de vida da <i>Spirulina</i>	25
Figura 3: Curvas típicas de secagem: (a) conteúdo de umidade, X; (b) taxa de secagem, dX/dt; e (c) temperatura do material, T em função do tempo de operação, t.	28
Figura 4: Ciclo da bomba de calor.....	33
Figura 5: Diagrama temperatura-entropia do ciclo de Carnot reverso.	34
Figura 6: Diagramas temperatura-entropia do ciclo de compressão de vapor: (a) ideal, e (b) real.	35
Figura 7: Secagem com bomba de calor.....	36
Figura 8: Secador com bomba de calor: (a) desumidificação do ar; (b) recuperação de calor.	37
Figura 9: Esquema do secador com bomba de calor: (a) em perspectiva, e (b) vista frontal (b).	44
Figura 10: Equipamento utilizado para determinar a taxa de reidratação.	49
Fonte: Weska; Brizio; Pinto (2006).....	49
X ₁ : efeito codificado da temperatura do ar; X ₂ : efeito codificado da espessura da amostra.....	53
Figura 11: Curvas de umidade adimensional, em base úmida, em função do tempo para a desidratação de <i>Spirulina</i> sp. em secador tradicional (ST) e secador com bomba de calor (SBC).....	54
Figura 12: Curvas da taxa de secagem em função da umidade das amostras de <i>Spirulina</i> sp. em secador tradicional (ST) e secador com bomba de calor (SBC).....	55
Figura 13: Curvas do adimensional de umidade das amostras de <i>Spirulina</i> sp., com espessura de 1 mm, em função do tempo para a secagem com bomba de calor.	63
Figura 14: Curvas do adimensional de umidade das amostras de <i>Spirulina</i> sp., com espessura de 3 mm, em função do tempo para a secagem com bomba de calor.	64
Figura 15: Curvas do adimensional de umidade das amostras de <i>Spirulina</i> sp., com espessura de 5 mm, em função do tempo para a secagem com bomba de calor.	64

Figura 16: Curvas da taxa de secagem em função da umidade média das amostras de <i>Spirulina</i> sp., com espessura de 1 mm, para a secagem com bomba de calor.	66
Figura 17: Curvas da taxa de secagem em função da umidade média das amostras de <i>Spirulina</i> sp., com espessura de 3 mm, para a secagem com bomba de calor.	66
Figura 18: Curvas da taxa de secagem em função da umidade média das amostras de <i>Spirulina</i> sp., com espessura de 1 mm, para a secagem com bomba de calor.	67
Figura 19: Comparação entre os valores do adimensional de água livre (Y) experimentais e preditos pelo modelo logarítmico, para as temperaturas do ar de 30, 40 e 50°C e espessura de 1, 3 e 5 mm.	72
Figura 20: Curvas dos valores de $\ln(K)$ em função do inverso da temperatura do ar de secagem, para as espessuras de 1, 3 e 5 mm.	73
Figura 21: Curvas de reidratação das amostras de <i>Spirulina</i> sp. desidratadas nas temperaturas do ar de 30, 40 e 50°C e espessuras de 1, 3 e 5 mm.	74
X_1 : efeito codificado da temperatura do ar; X_2 : efeito codificado da espessura da amostra; (L): efeito linear; (Q): efeito quadrático.	78
Figura 22: Gráfico de Pareto obtido na secagem de <i>Spirulina</i> sp. com bomba de calor para a resposta ficocianina. X_1 : efeito codificado da temperatura do ar; X_2 : efeito codificado da espessura da amostra; (L): efeito linear; (Q): efeito quadrático.	79
Figura 23: Gráfico de Pareto obtido na secagem de <i>Spirulina</i> sp. com bomba de calor para a resposta compostos fenólicos totais. X_1 : efeito codificado da temperatura do ar; X_2 : efeito codificado da espessura da amostra; (L): efeito linear; (Q): efeito quadrático.	80
Figura 24: Gráfico de Pareto obtido na secagem de <i>Spirulina</i> sp. com bomba de calor para a resposta atividade antioxidante total. X_1 : efeito codificado da temperatura do ar; X_2 : efeito codificado da espessura da amostra; (L): efeito linear; (Q): efeito quadrático.	81
Figura 25: Gráfico de Pareto obtido na secagem de <i>Spirulina</i> sp. com bomba de calor para a resposta diferença de cor. X_1 : efeito codificado da temperatura do ar; X_2 : efeito codificado da espessura da amostra; (L): efeito linear; (Q): efeito quadrático.	82
Figura 26: Superfície de resposta (a) e curvas de contorno (b) para a ficocianina das amostras de <i>Spirulina</i> sp. desidratadas em secador com bomba de calor.	86

Figura 27: Superfície de resposta (a) e curvas de contorno (b) para os compostos fenólicos das amostras de <i>Spirulina</i> sp. desidratadas em secador com bomba de calor.	87
Figura 28: Superfície de resposta (a) e curvas de contorno (b) para a atividade antioxidante total das amostras de <i>Spirulina</i> sp. desidratadas em secador com bomba de calor.	88
Figura 29: Superfície de resposta (a) e curvas de contorno (b) para a diferença de cor (ΔE) das amostras de <i>Spirulina</i> sp. desidratadas em secador com bomba de calor.	89
Figura 30: Imagens de MEV das amostras de <i>Spirulina</i> sp. desidratadas em secador com bomba de calor a 30°C e espessura da bandeja de (a) 1 mm, (b) 3 mm e (c) 5 mm.	96
Figura 31: Imagens de MEV das amostras de <i>Spirulina</i> sp. desidratadas em secador com bomba de calor a 40°C e espessura da bandeja de (d) 1 mm, (e) 3 mm e (f) 5 mm.	97
Figura 32: Imagens de MEV das amostras de <i>Spirulina</i> sp. desidratadas em secador com bomba de calor a 50°C e espessura da bandeja de (g) 1 mm, (h) 3 mm e (i) 5 mm.	98
Figura 33: Curvas de DSC da microalga <i>Spirulina</i> desidratadas nas diferentes condições em secador com bomba de calor.	99
Figura A.1: Perspectiva do secador com bomba de calor, com visão do duto principal e duto secundário.	116
Figura A.2: Vista superior do secador com bomba de calor, sendo: (a) registro aberto, ar de secagem no duto principal; (b) registro fechado, ar de secagem no duto secundário.	116
Figura A.3: Foto do secador de bandeja com bomba de calor.	117
Figura A.4: Foto do registro aberto, ar de secagem no duto principal.	117
Figura A.5: Foto do registro fechado, ar de secagem no duto secundário.	118
Figura A.6: Foto do homogenizador de fluxo do ar no duto principal de secagem.	118
Figura A.7: Foto das resistências de apoio no interior do secador com bomba de calor.	119
Figura A.8: Foto do sistema de bomba de calor utilizada para a desumidificação do ar de secagem.	119
Figura A.9: Foto do painel de controle do secador de bandeja com bomba de calor.	120
Figura A.10: Foto da câmara de secagem e balança acoplada ao sistema.	120

NOMENCLATURA

ΔE	Diferença total de cor (adimensional)
a	Parâmetro de ajuste das Equações 7 e 8 (adimensional)
a*	Cromaticidade do verde até o vermelho (adimensional)
AAT	Atividade antioxidante total (% _{inibição DPPH})
Abs	Absorbância (adimensional)
AIC	Crítério informativo de Akaike (adimensional)
b	Parâmetro de ajuste da Equação 9 (adimensional)
b*	Cromaticidade do azul até o amarelo (adimensional).
c	Parâmetro de ajuste da Equação 9 (adimensional)
CFT	Compostos fenólicos totais ($\text{mg}_{\text{equivalente de ácido gálico (EAG)}} \text{g}^{-1}_{\text{amostra}}$)
D_{ef}	Difusividade efetiva de umidade ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
Ea	Energia de ativação (kJ mol^{-1})
F	Teste de Fischer (adimensional)
FC	Ficocianina (mg g^{-1})
H_{ab}	Ângulo Hue ($^{\circ}$)
K	Constante de secagem (min^{-1})
K_0	Fator pré-exponencial da equação de Arrhenius (min^{-1})
L	Espessura da amostra (mm)
L*	Luminosidade (adimensional).
L_0	Espessura inicial da amostra (mm)
L_m	Espessura média da amostra (mm)
n	Parâmetro de ajuste da Equação 6 (adimensional)
N	Taxa de secagem ($\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}} \text{kg}^{-1}_{\text{b.s}} \text{h}^{-1}$)
N	Número de pontos experimentais (adimensional)

p	Número de parâmetros do modelo ajustado (adimensional)
R	Constante universal dos gases ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
R^2	Coefficiente de determinação (adimensional)
R^2_{ajus}	Coefficiente de determinação ajustado (adimensional)
R_p	Raio da partícula (m)
SSQ	Soma do erro quadrático (adimensional)
t	Tempo de secagem (min)
T	Temperatura absoluta (K)
t_c	Tempo de duração da taxa constante (min)
v	Velocidade do ar (m s^{-1})
X	Umidade da amostra no tempo ($\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}} \text{kg}_{\text{b.s.}}^{-1}$)
X/X_0	Adimensional de umidade (adimensional)
X_0	Umidade inicial da amostra ($\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}} \text{kg}_{\text{b.s.}}^{-1}$)
X_1	Temperatura do ar na forma codificada (adimensional)
X_2	Espessura da bandeja na forma codificada (adimensional)
X_c	Umidade crítica ($\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}} \text{kg}_{\text{b.s.}}^{-1}$)
X_e	Umidade de equilíbrio da amostra ($\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}} \text{kg}_{\text{b.s.}}^{-1}$)
X_f	Umidade final do produto após a secagem ($\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}} \text{kg}_{\text{b.s.}}^{-1}$)
X_{ij}	Variáveis independentes na forma codificada (adimensional)
X_{sat}	Umidade final de saturação do produto reidratado ($\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}} \text{kg}_{\text{b.s.}}^{-1}$)
X_{tR}	Umidade da amostra no tempo ($\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}} \text{kg}_{\text{b.s.}}^{-1}$)
Y	Adimensional de água livre (adimensional)
y	Respostas estudadas prevista no modelo do planejamento estatístico
Y_{exp}	Valores experimentais do adimensional de água livre taxa de umidade predita
Y_{pred}	Valores teóricos do adimensional de água livre taxa de umidade predita
β_0	Coefficiente constante (adimensional)

β_i	Coeficientes de lineares (adimensional)
β_{ii}	Coeficientes quadráticos (adimensional)
β_{ij}	Coeficientes de interação entre os termos (adimensional)
μ_n	Raízes da Equação 3 (adimensional)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 JUSTIFICATIVA	19
2.1 HISTÓRICO DO LABORATÓRIO	20
3 OBJETIVO	21
3.1 OBJETIVO GERAL	21
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
4.1 MICROALGAS.....	22
4.1.1 Spirulina	23
4.2 SECAGEM DE ALIMENTOS.....	26
4.2.1 Cinética de secagem	29
4.3 SECAGEM COM BOMBA DE CALOR.....	32
4.3.1 Bomba de Calor	32
4.3.2 Aplicações da secagem com bomba de calor	36
4.4 SECAGEM DE MICROALGA	40
5 MATERIAL E MÉTODOS	43
5.1 MATÉRIA PRIMA	43
5.2 APARATO EXPERIMENTAL.....	43
5.3 PROCEDIMENTO DE SECAGEM	45
5.3.1 Secagem tradicional (ST) e com bomba de calor (SBC): Comparação entre as técnicas	45
5.3.2 Secagem com bomba de calor	45
5.4 CINÉTICA DA SECAGEM.....	46
5.4.1 Estudo comparativo entre SBC e ST	46
5.4.2 Secagem com bomba de calor	47
5.4.2.1 Análise de regressão	47
5.4.2.2 Cálculo da energia de ativação	48
5.5 REIDRATAÇÃO	49
5.6 MÉTODOS ANALÍTICOS.....	49
5.6.1 Medida de cor	49
5.6.2 Ficocianina	50
5.6.3 Compostos fenólicos totais	50
5.6.4 Atividade antioxidante total	51

5.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	51
5.8 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	51
5.9 MÉTODOS ESTATÍSTICOS	51
5.9.1 Estudo comparativo entre SBC e ST	52
5.9.2 Secagem com bomba de calor	52
5.9.2.1 Teste Tukey	52
5.9.2.1 Metodologia de superfície de resposta	52
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
6.1 ESTUDO COMPARATIVO ENTRE SBC E ST	54
6.1.1 Cinética da secagem.....	54
6.1.2 Avaliação da qualidade da <i>Spirulina</i> sp. desidratada	58
6.1.2.1 Medida de cor	58
6.1.2.2 Ficocianina	60
6.1.2.3 Compostos fenólicos.....	61
6.1.2.4 Atividade antioxidante total.....	62
6.2 SECAGEM COM BOMBA DE CALOR	63
6.2.1 Efeito da temperatura do ar de secagem	63
6.2.2 Efeito da espessura da bandeja	68
6.2.3 Ajuste dos modelos as curvas de secagem	70
6.2.4 Energia de ativação	73
6.2.5 Reidratação	74
6.2.6 Parâmetros de cor.....	75
6.2.7 Otimização da SBC.....	77
6.2.7.1 Ficocianina	90
6.2.7.2 Compostos fenólicos totais.....	91
6.2.7.3 Atividade antioxidante total.....	93
6.2.7.4 Diferença de cor.....	94
6.2.7.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	95
6.2.7.6 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	99
7 CONCLUSÃO.....	101
8 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	103
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104
APÊNDICE	115

1 INTRODUÇÃO

Spirulina, também conhecida como alga verde-azulada, é uma fonte segura e natural de uma elevada variedade de nutrientes essenciais, tais como pró-vitaminas, minerais, proteínas e ácidos graxos poli-insaturados (MIRANDA et al., 1998). As propriedades terapêuticas desta microalga, também estão associadas à presença de compostos antioxidantes, tais como os fenólicos e ficocianina (ESTRADA, BESCÓS; FRESNO, 2001). A cultura desta microalga é atraente para vários fins comerciais, tais como a sua utilização como suplemento nutricional para seres humanos e animais, material adsorvente de metais pesados, tratamento de águas residuais e fonte de metabólitos ativos na indústria farmacêutica e cosmética. Experiências em *in vitro* e em *in vivo* demonstraram que a *Spirulina* é eficaz no tratamento de alergias, anemia, câncer, hepatotoxicidade, doenças viral e cardiovascular, hiperglicemia e processo inflamatório (KEPEKÇI; SAYGIDEGER, 2012).

A técnica de secagem é provavelmente a mais antiga e o método mais importante de preservação de alimentos. A remoção de umidade previne o crescimento e reprodução de micro-organismos que causam deterioração, e minimiza muito as reações que ocorrem mediante a umidade do material. Esta operação oferece uma redução significativa de massa e volume, minimizando custos com embalagem, armazenamento e transporte (MUJUMDAR, 1995). A secagem em camada delgada é a operação unitária mais utilizada na secagem de alimentos, sendo utilizada para a determinação experimental dos parâmetros que caracterizam a operação, obtendo-se assim um melhor domínio da operação, como também um maior conhecimento dos fundamentos e mecanismos envolvidos (FORTES; OKOS, 1980).

Existem na literatura poucos trabalhos que analisaram a secagem de *Spirulina*, como os listados a seguir. Desmorieux e Decaen (2005) estudaram a cinética da secagem convectiva de *Spirulina*, com temperaturas de 40 a 60°C e velocidades do ar de 1,9 e 3,8 m s⁻¹, e as isotermas de adsorção a 25 e 40°C. Oliveira et al. (2008) avaliaram o conteúdo de ficocianina e a solubilidade da microalga desidratada em secador convectivo e em secador leito de jorro. Oliveira et al. (2009) caracterizaram a secagem convectiva de *Spirulina platensis* em camada delgada e testaram um modelo estatístico para analisar os efeitos da temperatura do ar (50 e 60°C) e da carga da bandeja (4 e 6 kg m⁻²) durante a secagem na solubilidade das amostras. Oliveira et al., 2010 estudaram a otimização da secagem convectiva (50 a 70°C e 3 a 7 mm) de *Spirulina platensis* para as respostas ácido tiobarbitúrico (TBA) e ficocianina. Desmorieux et al. (2010) estudaram o encolhimento e a porosidade da *Spirulina (Arthrospira)* durante a secagem convectiva (45°C) em amostras

cilíndricas de 2 a 6 mm de diâmetro e em camadas/leitões de 1 e 4 mm. Dissa et al. (2010) estudaram o encolhimento, porosidade e densidade dos cilindros de *Spirulina* (diâmetro 3, 4 e 6 mm) durante a secagem convectiva a 50°C.

A secagem de *Spirulina* com bomba de calor viabiliza a operação com temperaturas inferiores as tradicionalmente utilizadas na secagem convectiva com ar quente (DESMORIEUX; DECAEN, 2005; OLIVEIRA et al., 2009; OLIVEIRA et al., 2010; DESMORIEUX et al., 2010; DISSA et al., 2010). Este tipo de equipamento é constituído por uma câmara de secagem e por uma bomba de calor (evaporador, condensador, compressor e válvula de expansão). A secagem ocorre em condições amenas de temperatura e umidade, devido desumidificação do ar, favorecendo a retenção de compostos bioativos que são sensíveis ao calor (LI et al., 2011). A desumidificação do ar de secagem ocorre quando o mesmo passa pelo evaporador da bomba de calor, uma vez que a temperatura da superfície do evaporador é inferior a temperatura do ponto de orvalho do ar (PERERA; RAHMAN, 1997). Outra vantagem é a não dependência dos parâmetros do ar ambiente, o que permite o seu funcionamento independentemente das condições climáticas externas (STROMMEN et al., 2000).

Os benefícios da secagem com bomba de calor têm sido apresentados em diferentes estudos da literatura, como na desidratação de folhas de limeira (PHOUNGCHANDANG, SRINUKROH; LEENANON, 2008), folhas de amoreira branca (PHOUNGCHANDANG, TOCHIP; SRIJESDARUK, 2008), pescado (SHI et al., 2008), gengibre (PHOUNGCHANDANG, NONGSANG; SANCHAI, 2009; PHOUNGCHANDANG; SAENTAWEESEK, 2011), yancon (SHI, ZHENG; ZHAO, 2013), cubos de maçã (ZLATANOVIC, KOMATINA; ANTONIJEVIC, 2013), ervilhas (ZIELINSKA et al., 2013). Porém, não são encontradas informações sobre a utilização da bomba de calor na desidratação de *Spirulina*, e a influência da mesma nas características físicas, químicas e funcionais do produto desidratado.

2 JUSTIFICATIVA

A *Spirulina* é uma microalga que tem sido comercializada em diversos países para o uso como alimento e para fins terapêuticos, devido a sua particular composição de proteínas, vitaminas, compostos fenólicos (ácidos caféico, clorogênico, salicílico, sináptico e trans-cinâmico), tocoferol e pigmentos (TORRES--DURAN, FERREIRA-HERMOSILLO; JUAREZ-OROPEZA, 2007). Evidências epidemiológicas sugerem que a ingestão destes componentes pode prevenir o processo de envelhecimento e doenças como, por exemplo, cardiovasculares e câncer (GAD et al., 2011).

O alto teor de degradação das microalgas ocorre devido a seu elevado conteúdo de água. Assim, torna-se necessário adotar métodos de secagem para evitar perdas neste sentido. A secagem de *Spirulina* convectiva tradicional vem sendo estudada por diferentes autores (DESMORIEUX; DECAEN, 2005; OLIVEIRA et al., 2009; OLIVEIRA et al., 2010; DESMORIEUX et al., 2010; DISSA et al., 2010). No entanto, nenhuma destas obras menciona o comportamento dos compostos antioxidantes, como os fenólicos, durante a secagem de *Spirulina*.

Além disso, em secadores convencionais de bandeja, que utilizam o ar ambiente para remover a água livre do produto, o uso de temperaturas inferiores a 50°C se torna inviável, uma vez que a umidade comercial da microalga desidratada (< 12%) não é atingida, pois o gradiente de pressão de vapor de água entre o interior do sólido e a corrente do ar de secagem não é suficiente para exercer a força motriz responsável pela remoção de umidade do produto. Em alguns casos, mesmo com baixas temperaturas do ar de secagem, a umidade comercial é alcançada, porém a operação apresenta baixo rendimento, devido às baixas taxas de secagem, não sendo interessante comercialmente.

A secagem com bomba de calor é um método alternativo, pois utiliza temperaturas do ar relativamente baixas e pode ser realizada independentemente das condições meteorológicas do ambiente. Sendo indicada para a secagem de produtos em que os secadores tradicionais são ineficientes por causa da alta umidade do ar ambiente, tempos de secagem longos e elevadas temperaturas do ar, resultando na perda de qualidade do produto desidratado. Por esse motivo, justifica-se o uso da técnica de secagem com bomba de calor, a fim de minimizar alterações nas propriedades químicas, físicas e funcionais da *Spirulina* desidratada.

2.1 HISTÓRICO DO LABORATÓRIO

O Laboratório de Operações Unitárias (LOU) da Universidade Federal do Rio Grande (FURG)/RS vem realizando pesquisas na área de secagem a vários anos de diferentes materiais (farinha de pescado, quitina, quitosana, arroz, cebola, maçã e rejeitos de hortifrutigranjeiros, entre outros), em nível pós-graduação no programa de Engenharia e Ciência de Alimentos/FURG e de iniciação científica. Ao longo deste período, o grupo tem publicado vários trabalhos tanto em eventos técnico-científicos como também em periódicos de circulação nacionais e internacionais.

O estudo da secagem de *Spirulina* teve início em 2004, sendo analisadas as condições operacionais de secagem de *Spirulina platensis* em camada delgada com escoamento perpendicular do ar e em leito de jorro, avaliando as propriedades funcionais (solubilidade proteica e digestibilidade) e o conteúdo de ficocianina da microalga desidratada. Este estudo teve sequência em 2006, com os objetivos de estudar a operação de secagem convectiva da microalga *Spirulina platensis* utilizando secador em camada delgada com escoamento paralelo do ar, e em secador de leito de jorro avaliando as características do produto final através de análises físico-químicas, e realizar a modelagem matemática e otimização da operação de secagem. A partir de 2010 deu-se início ao estudo da secagem de *Spirulina* em secador convectivo com bomba de calor. Esta pesquisa busca utilizar um método de secagem alternativo a fim de minimizar a degradação da microalga durante a secagem, através da redução das temperaturas do ar, em comparação com os secadores de bandeja tradicionais.

Além disto, vem sendo realizados estudos de secagem de *Spirulina* em leito de jorro e fluidizado, a fim de avaliar as diferentes características do produto final. Em paralelo, aos estudos realizados com secagem, vem se desenvolvendo micro e nanopartículas de *Spirulina* para a remoção de corantes alimentícios e metais pelo processo de biossorção.

3 OBJETIVO

3.1 OBJETIVO GERAL

Esta pesquisa teve como objetivo estudar a secagem de *Spirulina* sp. em camada delgada, utilizando um secador convectivo com bomba de calor, avaliando a cinética de secagem e as características físicas, termogravimétrica, morfológicas e químicas da microalga desidratada.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Comparar a secagem convectiva utilizando bomba de calor com a secagem tradicional, ambas em camada delgada, em relação à cinética da operação e as características da microalga desidratada (cor, ficocianina, compostos fenólicos totais e atividade antioxidante total);
- Avaliar os efeitos da temperatura do ar e da espessura da bandeja na cinética da secagem de *Spirulina* sp. com bomba de calor, através do ajuste de modelos empíricos descritos na literatura;
- Otimizar a secagem de *Spirulina* sp. através da metodologia de superfície de resposta, tendo como variáveis a temperatura do ar e a espessura da bandeja, e como respostas os valores da diferença de cor, ficocianina, compostos fenólicos e atividade antioxidante total;
- Avaliar a reidratação das amostras de microalga desidratadas em secador com bomba de calor;
- Avaliar a morfologia superficial através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), e as curvas termogravimétricas (DSC) das amostras desidratadas de *Spirulina* sp. obtidas em secador com bomba de calor.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 MICROALGAS

As algas formam uma imensa população de indivíduos de estrutura celular simples, das quais se conhecem, aproximadamente, cento e dez mil espécies, reunidas em quatro grandes grupos, que são: cianofitas (*Chyanophyceae*) ou algas verdes-azuladas; clorofitas (*Chlorophyceae*) ou algas verdes; feófitas (*Phaeophyceae*) ou algas pardas; rodofitas (*Rhodophyceae*) ou algas vermelhas (HABIB et al., 2008). As algas são encontradas em todo o mundo, principalmente em ambientes aquáticos, mas também na superfície de todos os tipos de solos. As verdes-azuladas e as verdes encontram-se tanto em água marinha quanto em água doce, porém as demais algas são exclusivamente de ambientes marinhos. Embora sejam normalmente organismos de vida livre, algumas espécies podem viver em associação simbiótica com outros organismos (TOMASELLI, 2004).

As microalgas são microrganismos heterogêneos, usualmente microscópicos, unicelulares, coloniais ou filamentosos, coloridos e fotoautotróficos. Filogeneticamente podem ser procarióticos ou eucarióticos (OLAIZOLA, 2003). As células procarióticas não possuem suas organelas delimitadas por membrana e são características das algas verdes-azuladas, também conhecidas como cianobactérias. As demais divisões são consideradas eucarióticas, as quais se diferenciam basicamente por possuírem organelas, membrana celular composta de polissacarídeos, membrana plasmática responsável pela entrada e saída de substâncias no protoplasma e núcleo circundando por dupla membrana porosa (LEE, 1989).

As cianobactérias são mais simples, apresentam-se, frequentemente, na forma filamentosa, porém podem aparecer como células individuais. Apesar de sua organização celular procariótica, estruturalmente são mais complexas que a maioria das bactérias, uma vez que possuem uma seção central, onde fica localizada apenas uma molécula de DNA, membrana tilacóide, várias inclusões ou estruturas citoplasmáticas e parede celular característica (DERNER, 2006). Para realizar fotossíntese, as cianobactérias, possuem clorofila *a* como pigmento principal, β -caroteno e ficobiliproteínas (LEE, 1989; GRAHAM; WILCOX, 2000).

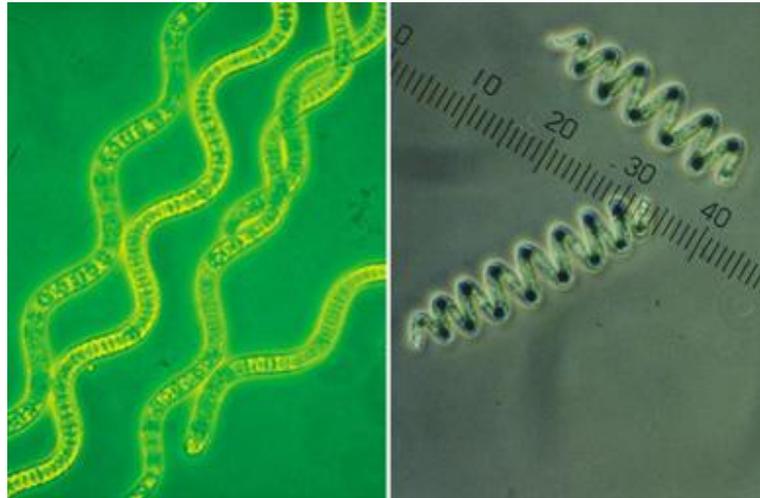
Apesar das diferenças estruturais, a maioria das algas apresenta características fisiológicas semelhantes e análogas às plantas, sintetizando e acumulando diversas substâncias em comum. Porém, as algas apresentam vantagens, como por exemplo: muitas

espécies crescem mais rapidamente, proporcionando maior produtividade; apresenta estrutura unicelular, o que assegura a mesma composição bioquímica, diferentemente das plantas terrestres que apresentam compostos localizados em locais específicos (somente nos frutos, nas folhas, raízes, etc.); a possibilidade de induzir à maior síntese ou acúmulo de compostos de interesse por meio da manipulação das condições de cultivo (RICHMOND, 1990; DERNER, 2006).

Acredita-se que tenham surgido a mais de três milhões de anos e formaram a atual atmosfera, e desde então regulam a biosfera do planeta retirando CO₂ e produzindo O₂ (ROMANO et al., 2000). No mar, cerca de 90% da fotossíntese é realizada pelas diversas microalgas que constituem o fitoplâncton (LOURENÇO, 2006). Mais recentemente, alguns pesquisadores já perceberam que as microalgas apresentam potencial para se tornarem uma nova fonte de moléculas bioativas. A grande quantidade de investigações sugere que as microalgas podem ser usadas para produzir uma ampla gama de metabolitos primários e secundários (RASTOGI; SINHA, 2009). Compostos bioativos são constituintes nutricionais extras que ocorrem naturalmente em pequenas quantidades em produtos vegetais e alimentos (KRIS-ETHERTIN et al., 2002), sendo que os mais comuns incluem metabolitos secundários, tais como antibióticos, micotoxinas e compostos fenólicos (MARTINS et al., 2011).

4.1.1 *Spirulina*

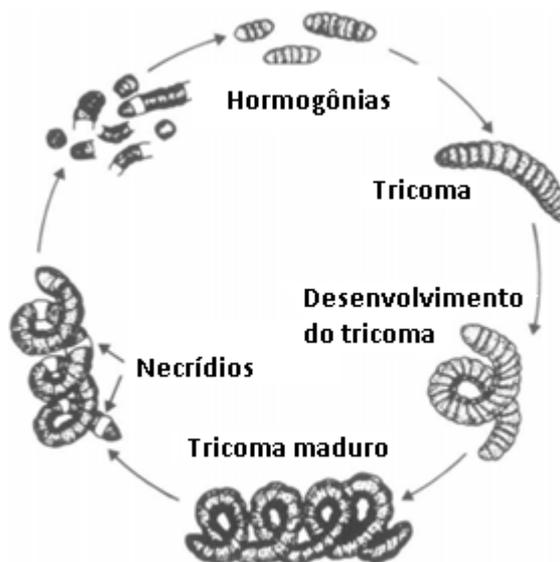
O gênero *Spirulina*, pertencente a família das *Oscillatoriaceae* e do grupo das cianobactérias, se desenvolve em águas fortemente alcalinas, seu tamanho é microscópico, e sua forma é filamentosa (Figura 1). Esta microalga é caracterizada por cadeias de células em forma de espiral (tricomatas) de 2 a 8 µm de comprimento (SHIMAMATHSU, 2004), cujos diâmetros celulares variam de 6 a 12 µm (TOMASELLI, 2004). As dimensões celulares, o grau de ondulação e o comprimento dos filamentos variam de espécie para espécie. Esta última característica também pode variar conforme as condições ambientais de crescimento (HENRIKSON, 1994). Os tricomas são móveis e giram ao redor de seus eixos e aparecem como filamentos verde-azulados devido à presença de dois pigmentos, a clorofila (verde) e a ficocianina (azul) (TOMASELLI, 2004).

Figura 1: Microalga *Spirulina*.

Fonte: Shimamatsu (2004).

A *Spirulina* por meio da fotossíntese converte os nutrientes em matéria celular e libera oxigênio. Os nutrientes de que necessita são água e fonte de carbono, nitrogênio, fósforo, potássio, ferro e outros oligoelementos. O ciclo de vida da *Spirulina*, mostrado na Figura 2, envolve a quebra dos tricomas maduros em pedaços que são resultado da lise celular de células especializadas denominadas necrídios. Desses fragmentos surgem cadeias curtas (de 2 a 4 células), chamadas de hormogônia. Elas diferem dos tricomas maduros na morfologia celular, no menor tamanho das células e na ausência de motilidade. O número de células desta estrutura aumenta por divisões celulares intercaladas, à medida que o citoplasma das células fica granuloso e assumindo coloração verde azulada. Assim, cada hormogônia gera um novo tricoma, que cresce em comprimento e assume a típica forma espiralada (RICHMOND, 1990).

Figura 2: Ciclo de vida da *Spirulina*.



Fonte: Ciferri (1983).

A utilização de *Spirulina* como alimento já ocorria há séculos por povos nativos. No México, a população asteca, residente na proximidade do Lago Texcoco, consumia a *Spirulina* seca na época da colonização espanhola, habitualmente com cereais sob a forma de molho conhecido como *chimolli* ou molho asteca (DILLON, PHUC; DUBACQ, 1995). Na África, os povos de Kanembous, que vivem ao longo da costa do Lago da República de Chade, alimentam-se dessa alga até hoje. A biomassa é recolhida do lago, estendida sobre pedras e secas ao sol, resultando no alimento conhecido como *Dihé* (PANIAGUA-MICHEL, DUJARDIN; SIRONVAL, 1993). Entretanto, o cultivo de microalgas despertou forte interesse há apenas algumas décadas. Durante o século XX, pesquisadores e produtores comerciais desenvolveram diversas tecnologias de cultivo para produzir biomassa de microalgas em tanques abertos e em fotobiorreatores fechados (APT; BEHRENS, 1999; TREDICI, 1999).

Devido a sua composição variada em biomoléculas, tais como pró-vitaminas, minerais e ácido graxo poli-insaturados (MIRANDA et al., 1998), e seu alto teor protéico (60-70%), esta microalga tem ganhado atenção devido suas propriedades nutricionais e medicinais (VONSHAK, 1997). As propriedades terapêuticas desta microalga, também estão associadas à presença de compostos antioxidantes, tais como ficocianina e fenólicos (ESTRADA, BESCÓS; FRESNO, 2001). A cultura desta microalga é atraente para vários fins comerciais,

tais como a sua utilização como suplemento nutricional para seres humanos e animais, material adsorvente de metais pesados, tratamento de águas residuais tratamento e fonte de metabólitos ativos na indústria farmacêutica e cosmética. Experiências em *in vitro* e em *in vivo* demonstraram que a *Spirulina* é eficaz no tratamento de alergias, anemia, câncer, hepatotoxicidade, doenças viral e cardiovascular, hiperglicemia e processo inflamatório (KEPEKÇI; SAYGIDEGER, 2012).

A *Spirulina* tem um conteúdo próximo a 62% de aminoácidos (base seca), alta presença de ácido γ -linolênico e é a fonte mais rica de vitamina B12 já estudada, além de possuir um amplo espectro de pigmentos naturais como carotenóides, xantofilas e biliproteínas. As ficobiliproteínas presentes na *Spirulina* são a aloficocianina e a ficocianina (SCHELDEMAN et al, 1999; ESTRADA, BESCÓS; FRESNO, 2001). A ficocianina produzida pode alcançar 20% em peso seco da fração protéica (VONSHAK, 1997), e tem propriedades antioxidante, antiinflamatória e hepatoprotetora, bem como tem sido utilizada como corante alimentício e em cosméticos por ser atóxica e não cancerígena (HENRIKSON, 1994).

A ocorrência de compostos fenólicos em plantas está bem documentada, porém, só recentemente, alguns estudos têm investigado o papel de compostos fenólicos em algas e de microalgas (HAJIMAHMOODI et al. 2010; ONOFREJOVA et al . 2010; LÓPEZ, RIVERO; TANGIL, 2011). Os compostos fenólicos existentes na *Spirulina* sp. são os ácidos orgânicos como os ácidos cafêico, clorogênico, salicílico, sináptico e trans-cinâmico, os quais agem individualmente ou sinergicamente como compostos antifúngicos e antioxidantes em sistemas *in vivo* e *in vitro* (MIRANDA et al., 1998; ESTRADA, BESCÓS; FRESNO, 2001; SOUZA et al., 2011).

4.2 SECAGEM DE ALIMENTOS

A secagem é provavelmente um dos mais antigos métodos de preservação de alimentos, que consiste na remoção de água de água do alimento na forma de vapor para o ar não saturado (AKPINAR et al. 2006). Este é uma operação de fundamental importância, pois exerce uma forte influência na manutenção da qualidade do produto durante o período de conservação, visto que o baixo teor de umidade diminui a atividade físico-química e inibe as atividades microbianas associadas. Além de ser indispensável em muitos setores da indústria

de alimentos, pois aumenta a vida útil dos produtos e diminuiu custos de embalagens e transporte (MUJUNDAR, 2006)

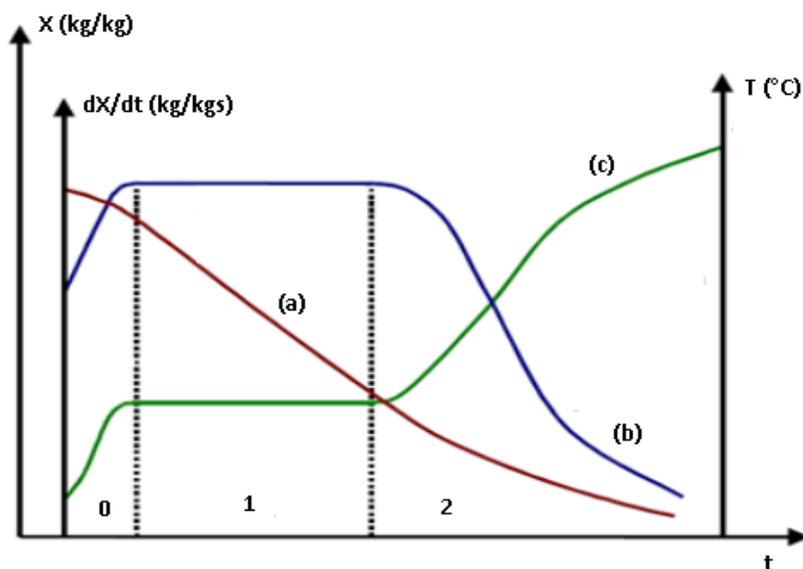
Apesar dos aspetos positivos, a secagem pode alterar as características sensoriais e o valor nutricional dos alimentos sendo a intensidade destas alterações dependente das condições utilizadas na operação de secagem e das características de cada produto. Porém, atualmente, a ciência e tecnologia vêm empenhando-se no sentido de aprimorar novos sistemas na área de preservação de alimentos, e esses esforços tornaram viável a secagem de uma enorme variedade de produtos para fins comerciais (KAJIYAMA; PARK, 2008).

A correta definição do procedimento de secagem tem-se revelado crucial na obtenção da minimização energética e na garantia da qualidade do produto final (MURUGESAN, THOMAS; CLEALL, 2002). A técnica mais utilizada para a secagem de alimentos é a secagem convectiva. Nesta operação, uma batelada do material a ser seco, usualmente na forma de pequenos pedaços ou fatias, é submetida a uma corrente de ar quente paralela ou perpendicular ao leito dos sólidos (NICOLETI, 2005). Inicialmente, uma quantidade de umidade é removida através do calor latente de evaporação, resultando na evaporação da água da superfície do produto para o ar ambiente e na difusão de umidade, que ocorre por um gradiente de concentração entre o interior do alimento e sua superfície (PARK et al., 2001).

A condição necessária e suficiente para que um alimento seja submetido ao fenômeno de secagem é que a pressão parcial de vapor de água da superfície do produto tem que ser superior a pressão parcial de vapor do ar de secagem. Assim, ocorrerá a evaporação do líquido do interior do material para a superfície, e desta para a corrente do fluido de secagem ocorre através dos processos de transferência de calor e de massa envolvidos (MENON; MUJUMDAR, 1987; AKPINAR, MIDILLI; BICER, 2003). Segundo Chirife (1983), estas transferências de calor e massa podem ser por condução, convecção e radiação, e os fatores que as governam são de natureza externa (meio de secagem) e interna (características físicas constitutivas do material).

Os fatores que governam a velocidade destes fenômenos de transferência são: pressão de vapor de água do material e do ar de secagem; temperatura e velocidade do ar de secagem; velocidade de difusão da água do material; espessura e superfície do material exposta na secagem; natureza física do sólido; teor de umidade. Assim, a operação de secagem, baseada nestes fatores, pode ser dividido em diferentes períodos (CHIRIFE, 1983; PARK, 1988), conforme mostrado na Figura 3.

Figura 3: Curvas típicas de secagem: (a) conteúdo de umidade, X ; (b) taxa de secagem, dX/dt ; e (c) temperatura do material, T em função do tempo de operação, t .



Fonte: Park (1988).

Pode ser observado na Figura 3 a existência de três regiões distintas, sendo elas representadas pelos números 0, 1 e 2. Na “região 0” ocorre a adequação do material às condições de secagem, com elevação gradual da temperatura da amostra e da pressão de vapor de água. Essa elevação de temperatura prossegue até o ponto em que o calor transferido é o necessário para evaporar a água contida no sólido. Na “região 1”, denominada de período de taxa constante, as transferências de massa e de calor são equivalentes, ou seja, todo o calor cedido pelo ar de secagem é utilizado para a evaporação da umidade livre, permanecendo constante a temperatura do sólido e a velocidade de secagem (FORTES; OKOS, 1980). O término do período de taxa constante é alcançado quando a migração interna de água para a superfície não consegue mais suprir a taxa de evaporação da água livre da superfície, este ponto é denominado de umidade crítica (X_c). Segundo Chirife (1983), na secagem de alimentos, o período de taxa constante só tem relativa importância quando o teor de umidade inicial do sólido é muito alto ou quando o potencial de secagem do ar é muito baixo.

Na “região 3”, denominada de período de taxa decrescente, a velocidade de transferência de massa no interior do sólido é menor que a taxa de evaporação na superfície, ou seja, este período ocorre quando a migração interna de água começa a controlar o processo de secagem (PERRY; CHILTON, 1980). A temperatura do sólido aumenta, pois o calor transferido ao sólido excede ao da vaporização da água, e assim é absorvido por este

(CHIRIFE, 1983). Ao final deste período o material estará em equilíbrio com o ar de secagem (a pressão de vapor iguala-se à pressão parcial de vapor do ar seco) e a velocidade de secagem será nula (KEEY, 1972). O teor de umidade deste ponto é conhecido como umidade de equilíbrio (X_e).

O conhecimento dos mecanismos de transferência de água ocorridos no interior do material é de fundamental importância para a descrição do fenômeno da secagem (BRUIN; LUYBEN, 1980). Entre os mecanismos pelos quais pode ocorrer a migração de umidade através do sólido, pode-se citar como os mais importantes para a secagem de alimentos, a difusão em termos de gradiente de concentração para o transporte de vapor de água, e a difusão em termos de gradiente de umidade e escoamento capilar para o transporte de água líquida (CHIRIFE, 1983).

4.2.1 Cinética de secagem

O conhecimento da cinética de secagem de materiais biológicos é essencial para a modelagem, otimização e controle do processo. Os modelos matemáticos da operação de secagem são usados para a compreensão de novos sistemas de secagem ou para a melhoria e controle de processos já existentes. Numerosos estudos têm sido realizados para investigar modelos matemáticos teóricos e empíricos utilizados para descrever a operação de secagem de produtos de alimentos, tais como, vegetais (PHOUNGCHANDANG, NONGSANG; SANCHAI, 2009; LEE; KIM, 2009; ARTNASEAW, THEERAKULPISUT; BENJAPIYAPORN, 2010; GUINÉ, PINHO; BARROCA, 2011; SHI, ZHENG; ZHAO, 2013), frutas (MIDILLI, KUCUK; YAPAR, 2002; XANTHOPOULOS, OIKONOMOU; LAMBRINOS, 2007; CEYLAN, AKTAS, DOGAN; 2007; ZLATANOVIC, KOMATINA; ANTONIJEVIC, 2013), folhas de ervas (PHOUNGCHANDANG, SRINUKROH; LEENANON, 2008; KAYA; AYDIN, 2009; AKPINAR, 2010; DOYMAZ, 2012) e algas/microalgas (DESMORIEUX; DECAEN, 2005; VEGA-GÁLVEZ et al., 2008; OLIVEIRA et al. 2009; VISWANATHAN et al., 2012).

Os modelos matemáticos propostos para descrever a perda de umidade durante o processo de secagem podem ser divididos, principalmente, em modelos empíricos, semi-empíricos e difusivos (CHIRIFE, 1983). Os modelos empíricos e semi-empíricos normalmente são usados para descrever a secagem de uma partícula ou de uma camada delgada de partículas. Os modelos empíricos consistem numa correlação direta entre o teor de umidade e o tempo de secagem, enquanto os semi-empíricos baseiam-se na hipótese da

validade da lei do resfriamento de Newton, assumindo que a taxa de secagem é proporcional à diferença entre o teor de umidade do produto e seu respectivo teor de umidade de equilíbrio, para as condições de secagem especificadas (BROOKER, BAKER-ARKEMA; HALL, 1992). Os modelos difusivos geralmente baseiam-se na difusão de líquido e/ou vapor dentro do produto. Estes modelos descrevem as taxas de transferência de calor e massa como função da posição dentro do sólido e do tempo de secagem e consideram as resistências externa e interna aos fluxos de calor e massa (CHIRIFE, 1983).

Os modelos teóricos apresentam a vantagem de ser baseado nos princípios fundamentais, porém a necessidade de determinar os parâmetros existentes na equação torna-os mais complexo. O modelo teórico mais utilizado para secagem de alimentos é o modelo que se baseia na teoria de difusão líquida, segundo a lei de Fick, que expressa que o fluxo de massa por unidade de área é proporcional ao gradiente de concentração de água. No entanto, a aplicação do modelo difusivo é limitada para descrever a cinética de secagem de materiais que apresentam somente o período à taxa decrescente (PRADO et al., 2009). Utilizando a lei de Fick na equação do balanço de massa de água no interior do material, obtêm-se a Equação 1.

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \nabla(D_{ef}\nabla X) \quad (1)$$

sendo, X o conteúdo de umidade no tempo (kg kg^{-1}), em base seca (b.s.), D_{ef} a difusividade efetiva de umidade ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) e t o tempo (s).

Crank (1975) calculou um grande número de soluções da equação de difusão para condições iniciais e de contorno variadas. Entretanto, essas soluções se aplicam aos sólidos de formas geométricas simples, de corpos semi-infinitos e quando a difusividade é constante ou varia linearmente ou exponencialmente com a concentração de água. Estas soluções são dadas para sistemas com coordenadas planas, cilíndricas e esféricas e estão demonstradas nas Equações 2, 3 e 4, respectivamente.

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

$$Y = \frac{X - X_e}{X_0 - X_e} = 4 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\mu_n^2} \exp\left(-\left(\mu_n^2 D_{ef} \frac{t}{R_p^2}\right)\right) \quad (3)$$

$$Y = \frac{X - X_e}{X_0 - X_e} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\left(n \pi^2 D_{ef} \frac{t}{R_p^2}\right)\right) \quad (4)$$

sendo, Y adimensional de água livre, X umidade média do sólido no tempo (kg kg^{-1}), em base seca (b.s.), X_0 umidade inicial do sólido (kg kg^{-1} , b.s.), X_e umidade de equilíbrio do sólido (kg kg^{-1} , b.s.), D_{ef} a difusividade efetiva de umidade ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), L espessura do material (m), R_p raio da partícula (m), μ_n as raízes.

Os modelos de secagem baseados na teoria de difusão de líquido devem ser utilizados levando em consideração algumas suposições para sua aplicação, como: a redução de volume ser desprezível; não haver efeito de capilaridade; os corpos entrarem em equilíbrio térmico com ar instantaneamente e os efeitos das transferências de energia e massa de um corpo para outro serem desprezíveis; entretanto, devido às limitações de ordem prática, quando utilizadas para produtos biológicos estas suposições são normalmente consideradas satisfeitas.

A difusividade efetiva de umidade é definida como a taxa de transferência de uma substância que se difunde através de um espaço com gradiente de concentração, por unidade de área. A difusividade envolve todos os possíveis efeitos internos, sendo, em geral, dependente da umidade do material e da temperatura do ar de secagem (CHIRIFE, 1983), portanto ela não é intrínseca ao material. Esta propriedade é difícil de obter estimativas precisas, pois ela engloba todos os fenômenos que ocorrem durante a secagem, então, seu valor é sempre determinado pelo ajuste de valores experimentais.

Em algumas situações, a teoria difusional não é adequada para ajustar o comportamento da taxa de secagem devido a interferências no efeito de resistência interna do material. Esta situação e a complexidade dos fenômenos de secagem conduzem os pesquisadores a proporem equações empíricas para prever a taxa de secagem, uma vez que os modelos empíricos apresentam bom ajuste dos dados, uma matemática pouco complexa e uma completa flexibilidade na abordagem. No entanto, não possui credibilidade fora da faixa medida, não são fundamentadas em princípios físicos, sendo assim, são usados em problemas bastante particularizados (BARROZO, SARTORI; FREIRE, 1998).

As correlações empíricas, frequentemente, utilizadas para representar a cinética de secagem de alimentos que melhor se ajuste aos dados experimentais incluem Lewis (LEWIS, 1921), Page (PAGE, 1949), Henderson e Pabis (HENDERSON; PABIS, 1961), logarítmico (TOGRUL, 2002) e Midilli, Kucuk e Yapar (MIDILLI, KUCUK; YAPAR, 2002), estão apresentados nas Equações 5, 6, 7, 8 e 9, respectivamente.

$$Y = \exp(-Kt) \quad (5)$$

$$Y = \exp(-Kt^n) \quad (6)$$

$$Y = a \exp(-Kt) \quad (7)$$

$$Y = a \exp(-Kt) + c \quad (8)$$

$$Y = \exp(-Kt) + bt \quad (9)$$

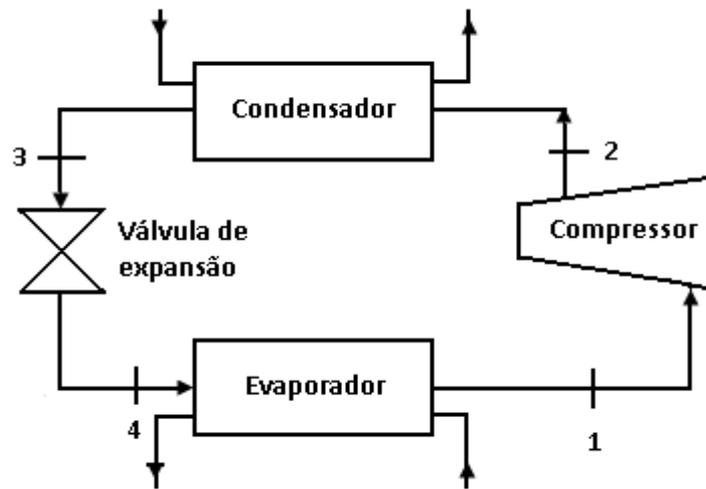
sendo, Y o adimensional de água livre $[(X-X_e)/(X_0-X_e)]$, K a constante de secagem (s^{-1}), t o tempo (s), a, n, c, b os parâmetros de ajuste.

4.3 SECAGEM COM BOMBA DE CALOR

4.3.1 Bomba de Calor

A bomba de calor consiste de quatro componentes principais, sendo eles: o evaporador, o compressor, o condensador e a válvula de expansão. Este tipo de equipamento opera realizando um ciclo termodinâmico que, consumindo trabalho (energia elétrica), transfere calor de uma fonte fria para uma fonte quente, como mostrado na Figura 4 (MORAN; SHAPIRO, 2006).

Figura 4: Ciclo da bomba de calor.



Fonte: Moran e Shapiro (2006).

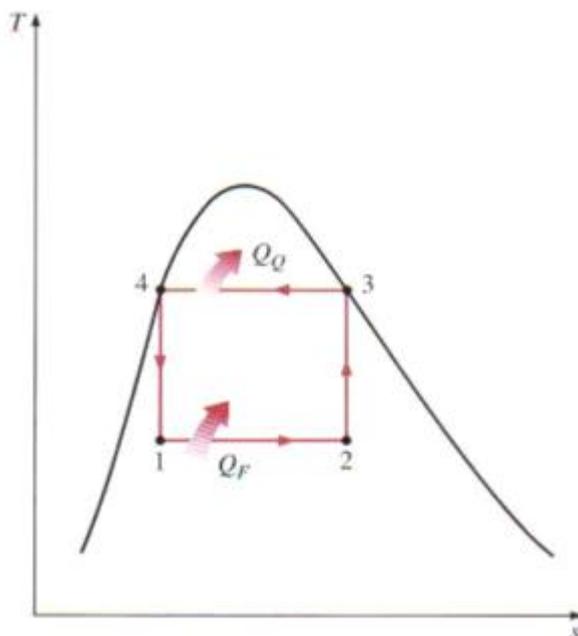
O princípio operacional é bastante simples, uma vez que a bomba de calor explora as propriedades físicas de evaporação e condensação de um fluido refrigerante que percorre o ciclo. Na prática, a seleção do fluido refrigerante a ser utilizado está limitada às características técnicas fornecidas pelo fabricante do compressor. No evaporador a energia absorvida é transferida para o fluido refrigerante que aquece e evapora. O compressor faz com que este fluido circule em circuito fechado, aspirando-o e comprimindo-o para aumentar a sua pressão e temperatura. No condensador o calor é transferido e o fluido refrigerante ao arrefecer, liquefaz-se. Por fim, a válvula de expansão permite a diminuição da pressão do fluido e, consequentemente, o arrefecimento do vapor úmido que volta a entrar no evaporador.

O princípio de funcionamento da bomba de calor fundamenta-se no princípio de Carnot, que demonstra que o rendimento teórico máximo de qualquer máquina térmica não depende das propriedades dos fluidos, mas sim das temperaturas dos corpos entre os quais se processa a transferência de calor (STOECKER; JABARDO, 2006).

O ciclo de Carnot é um ciclo ideal reversível, composto de dois processos isotérmicos reversíveis e de dois processos isentrópicos. Como este ciclo é reversível, os processos que compreendem o ciclo de Carnot podem ser revertidos. A reversão do ciclo também reverte as direções das interações de calor e trabalho. O resultado é um ciclo que opera na direção anti-horária do diagrama de temperatura-entropia, o qual é chamado de ciclo de Carnot reverso, como mostrado na Figura 5. As bombas de calor que operam neste ciclo são chamadas de bomba de calor de Carnot (ÇENGEL; BOLES, 2013). Os processos

ocorrem entre as linhas de vapor e líquido saturado, conforme mostra a Figura 5. Os processos 2-3 (condensação) e 4-1 (evaporação) ocorrem à temperatura constante, uma vez que processos isobáricos durante a mudança de fase, sendo que o fluido refrigerante absorve e rejeita calor, de forma isotérmica, nas quantidades Q_F e Q_Q , respectivamente (STOECKER; JABARDO, 2006).

Figura 5: Diagrama temperatura-entropia do ciclo de Carnot reverso.



Fonte: Çengel e Boles (2013).

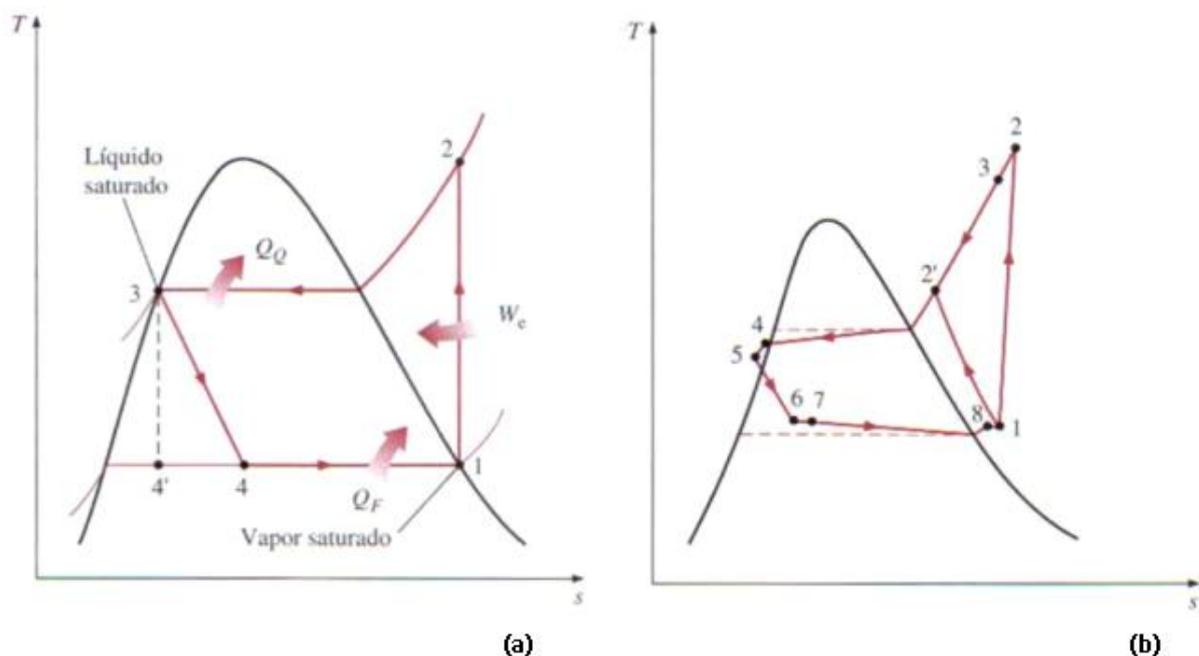
No entanto, o ciclo de Carnot reverso é apenas teórico não sendo possível reproduzi-lo na prática, devido o processo 2-3 envolver a compressão de uma mistura de líquido e vapor, o que exige um compressor de duas fases, e o processo 4-1 envolver a expansão do fluido refrigerante com alto teor de umidade em uma turbina. Porém, seu rendimento serve de comparação para o rendimento obtido em máquinas térmicas reais.

Entretanto, muitas das dificuldades associadas ao ciclo de Carnot reverso podem ser eliminadas pela vaporização do fluido refrigerante antes do mesmo ser comprimido e pela substituição da turbina por um dispositivo de estrangulamento, como uma válvula de expansão. O ciclo resultante é chamado de ciclo frigorífico por compressão a vapor (ÇENGEL; BOLES, 2013). Porém, diferentemente do ciclo de refrigeração, no qual a energia de interesse é o calor retirado no evaporador, na bomba de calor a energia de interesse é o

calor rejeitado no condensador. Neste ciclo, o processo de expansão isoentrópica é substituído por um processo de expansão isoentálpica. Essa mudança justifica-se pelo fato de que o processo de expansão ocorre na região de líquido, consequentemente baixo volume específico, o que resulta em reduzida quantidade de trabalho obtido. O ciclo de compressão de vapor promove-se o subarrefecimento para aumentar a capacidade de remoção de calor do equipamento (efeito frigorífico), e garantir a presença de líquido na entrada da válvula de expansão.

O diagrama esquemático de um ciclo ideal de compressão a vapor é mostrado na Figura 6(a), onde podem ser identificados os seguintes processos: compressão adiabática reversível (1-2) desde o estado de vapor saturado até a pressão de condensação (vapor superaquecido); rejeição reversível de calor à pressão constante (2-3), diminuindo a temperatura do refrigerante inicialmente e condensando-o depois; expansão irreversível à entalpia constante (3-4) desde o estado de líquido saturado até a pressão de evaporação; ganho de calor à pressão constante (4-1), produzindo a evaporação do fluido refrigerante até o estado de vapor saturado. Apesar, de este ciclo diferir do ciclo de Carnot, as principais etapas presentes são idênticas, distinguindo-se apenas as condições em que se realizam (STOECKER; JABARDO, 2006).

Figura 6: Diagramas temperatura-entropia do ciclo de compressão de vapor: (a) ideal, e (b) real.



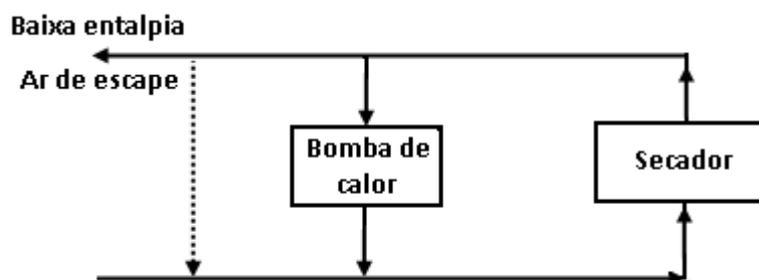
Fonte: Çengel e Boles (2013).

O ciclo real de compressão de vapor (Figura 6(b)) difere do ciclo ideal de várias maneiras, devido às irreversibilidades das transformações que ocorrem nos diferentes componentes. Duas fontes comuns de irreversibilidades são o atrito do fluido, que causa queda de pressão, e a transferência de calor de ou para a vizinhança. Dessa forma, a entropia do fluido refrigerante pode aumentar (processo 1-2) ou diminuir (processo 1-2') durante um ciclo real de compressão, dependendo dos efeitos que dominam o processo (ÇENGEL; BOLES, 2013).

4.3.2 Aplicações da secagem com bomba de calor

A secagem é uma das técnicas de conservação mais difundidas na indústria agrícola e alimentar. No entanto, a secagem por convecção convencional/tradicional apresenta inúmeras desvantagens, como a perda de qualidade do produto desidratado (SAGAR; KUMAR, 2010), que geralmente, está associada à elevada temperatura do ar de secagem utilizada durante o processo, e o elevado consumo de energia (HAWLADER, PERERA; TIAN, 2006). O secador com bomba de calor é um sistema de secagem que apresenta eficiente utilização de energia com grande potencial para a melhoria da qualidade dos produtos desidratados, devido à baixa temperatura do ar utilizada. Este equipamento integra o sistema de bomba de calor (evaporador, condensador, compressor e válvula de expansão) e uma câmara de secagem, conforme mostrado na Figura 7. O secador com bomba de calor é basicamente um secador de convecção, onde o calor é transferido por convecção de ar quente, e é mais adequado para a secagem de produtos sólidos ou produtos semi-sólidos (PERERA; RAHMAN, 1997).

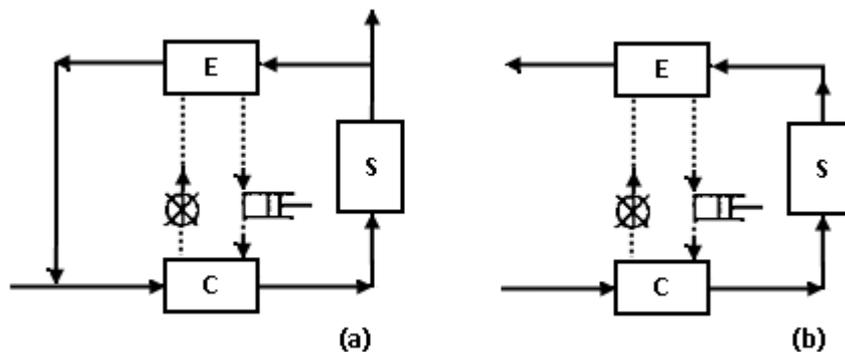
Figura 7: Secagem com bomba de calor.



Fonte: Prasertsan e Saen-Saby (1998).

A bomba de calor está localizada ao longo do secador e o produto em uma câmara fechada que tem paredes isoladas. O ar seco aquecido é fornecido continuamente para a retirada de umidade do produto e após é recirculado (PERERA; RAHMAN, 1997). Em um secador com bomba de calor, a fonte de calor absorvida no evaporador é o ar úmido obtido durante o processo de secagem a partir do produto. Como este ar úmido passa através do evaporador, é rapidamente arrefecido até à uma temperatura abaixo do seu ponto de condensação, resultando na remoção da água presente no ar. O calor latente recuperado no processo é lançado no condensador no circuito de refrigeração e usado para aquecer o ar no interior do secador. O sistema apresenta recirculação completa (Figura 8(a)), conduzindo a uma eficiência térmica se aproxima de 100% (OLIVER, 1982). Embora a maior parte dos secadores com bomba de calor utilize a recirculação de todo o ar, em algumas unidades este fato não ocorre (Figura 8(b)) (JIA, JOLLY; CLEMENTS, 1990; HESSE, 1994), pois o objetivo é a recuperação de calor e não a desumidificação do ar (PRASERTSAN; SAEN-SABY, 1998).

Figura 8: Secador com bomba de calor: (a) desumidificação do ar; (b) recuperação de calor.
Sendo: S: secador; E: evaporador; C: condensador.



Fonte: Prasertsan e Saen-Saby (1998).

Segundo Perera e Rahman (1997) as principais vantagens de secadores com bomba de calor são: alta eficiência de energia é possível porque o calor sensível e latente de vaporização são recuperados; temperaturas do ar relativamente baixas; a secagem pode ser realizada independentemente das condições meteorológicas do ambiente. Sendo indicados para a secagem de alimentos e outros produtos nos casos em que os secadores tradicionais são

ineficientes por causa da alta umidade do ar ambiente, tempos de secagem mais longos e maiores necessidades energéticas. Eles são ideais para secar em condições em que a umidade relativa do ar exterior é muito alta, tal como nos trópicos e em ilhas onde a alta umidade prevalece durante a maior parte do ano (PERERA; RAHMAN, 1997; MINEA, 2013).

O secador com bomba de calor é capaz de remover a água de um produto a uma taxa maior do que o necessário para uma eficácia de 100% de evaporação, já a eficiência de evaporação de secadores de ar quente é geralmente inferior a 60%. Assim, secadores com bomba de calor são mais eficientes do que secadores com ar quente convencional. Porém, para obter para garantir esta alta eficiência, deve existir um sistema de isolamento térmico adequado, bem como garantir a estanqueidade das juntas da estrutura da câmara de secagem (BANNISTER; CARRINGTON, 1995).

Idealmente, a secagem com bomba de calor deve ser efetuada em baixas temperaturas do ar (25 a 60°C) (PERERA; RAHMAN, 1997; MINEA, 2013). Esta é a condição ideal para secagem de diversos produtos alimentares, incluindo frutas e legumes, carne, peixe e vários produtos biologicamente ativos. Apesar da secagem com baixa temperatura do ar ter um potencial vantajoso para os alimentos, temperaturas demasiadamente baixas são limitadas devido às baixas taxas de secagem, resultando em baixo rendimento. No entanto, temperaturas de secagem elevadas podem comprometer os benefícios da secagem com temperaturas baixas, principalmente, em materiais termolábeis. Por causa dos efeitos deletérios de altas temperaturas em produtos alimentícios, obter produtos qualidade está muitas vezes em desacordo com os objetivos de maximização da eficiência energética e produtividade (PERERA; RAHMAN, 1997).

Na literatura são relatados estudos sobre modelos matemáticos utilizados para prever o desempenho da bomba de calor durante a secagem, bem como sua viabilidade econômica (JOLLY, JIA; CLEMENTS, 1990; JIA, JOLLY; CLEMENTS, 1990; CLEMENTS, JIA; JOLLY, 1993; PRASERTSAN et al, 1996; ALVES-FILHO, STROMMEN; THORBERGSEN, 1997; PRASERTSAN et al., 1997; ACHARIYAVIRIYA, SOPONRONNARIT; TERDYOTHIN, 2000; SAENSABAI; PRASERTSAN, 2003; PAL; KHAN, 2008). Além dos aspectos de engenharia, vários trabalhos evidenciam os benefícios da secagem com bomba de calor sobre as propriedades de qualidade dos produtos desidratados.

Shi et al. (2008) projetaram e construíram um secador com bomba de calor para estudar as características da secagem de peixe. Baseado na cor das amostras desidratadas

(diferença de cor) e na taxa de evaporação de umidade, os autores relataram que as temperaturas e velocidades do ar de 20 e 30°C e 2,0 e 3,0 m s⁻¹, respectivamente, foram ideais para a secagem de peixe com bomba de calor. Phoungchandang, Srinukroh e Leenanon (2008) estudaram a desidratação de folhas de limeira, em camada delgada (40, 50 e 60°C), em secador convectivo de bandeja e em secador com bomba de calor. Os autores evidenciaram que a secagem com bomba de calor reduziu o tempo de secagem, e forneceu amostras de folhas secas com maior quantidade de citronelal (antioxidante), quando comparado com a secagem de bandeja.

Phoungchandang, Nongsang e Sanchai (2009) estudaram a secagem de gengibre com e sem pré-tratamento com ácido cítrico, em secador convectivo de bandeja e em secador com bomba de calor com temperatura do ar de 40, 50 e 60°C. Outro método utilizado foi a secagem solar a 62,82°C e radiação de 678 W m⁻². A avaliação da qualidade das amostras desidratadas foi avaliada em relação aos valores de cor, reidratação e conteúdo 6-gingerol (princípio pungente). O estudo mostrou que melhor qualidade do gengibre seco foi obtida sem pré-tratamento a 40°C em secador com bomba de calor.

Artnaseaw, Theerakulpisut e Benjapiyaporn (2010) estudaram a secagem de cogumelos e pimentão em diversas condições de temperaturas de secagem (50, 55, 60 e 65°C) e de pressões de vácuo (0,1, 0,2, 0,3 e 0,4 bar), em um *design* novo de secador a vácuo com bomba de calor. A temperatura e pressão de secagem afetaram significativamente ($p < 0,05$) a cor das amostras, sendo que a degradação da cor dos cogumelos aumentou com a diminuição da temperatura e o aumento da pressão de secagem, já a degradação da cor dos pimentões aumentou com o aumento da temperatura e da pressão de secagem. O tempo de reidratação foi de 2 a 3 min. A temperatura variando de 50 para 65°C não afetou a capacidade de reidratação das amostras tão fortemente como a pressão de secagem.

Phoungchandang e Saentaweesuk (2011) estudaram o efeito da temperatura do ar no processo de secagem de fatias de gengibre, em camada delgada, a 40, 50 e 60°C em secador convectivo de bandeja e em secador com bomba de calor. Os autores observaram que o aumento da temperatura do ar ocasionou maior escurecimento das amostras, em ambas técnicas utilizadas, porém a maior preservação da cor foi evidenciada nas amostras desidratadas em secador com bomba de calor. O principal princípio pungente do gengibre (6-gingerol) apresentou valores, aproximadamente, 6% superiores para a secagem com bomba de calor. A maior taxa de reidratação das amostras foi encontrada para as temperaturas do ar de 40 e 50°C durante a secagem com bomba de calor. Estes fatos foram justificados pelo curto

tempo de secagem influenciado pela baixa umidade no interior do secador com bomba de calor.

Hii, Law e Suzannah (2012) estudaram a secagem de grãos de café em camada delgada com bomba de calor (28,2, 40,4 e 56°C) e evidenciaram que as amostras desidratadas apresentaram valores de percentagem de retenção dos polifenóis de 44 a 73% quando comparado com a amostra liofilizada. Shi, Zheng, Zhao (2013) investigaram a cinética da secagem com bomba de calor e as características de qualidade de amostras de yacon em diferentes temperaturas (5, 15, 25, 35 e 45°C) e velocidades de ar (0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 m s⁻¹). Os resultados indicaram que a temperatura e a velocidade do ar de secagem tiveram um efeito significativo no comportamento da operação, uma vez que o tempo de secagem diminuiu com o aumento da temperatura e da velocidade do ar. Porém, a temperatura e a velocidade do ar não apresentaram diferença significativa ($p > 0,05$) na diferença de cor, taxa de encolhimento e de reidratação das fatias de yacon secas.

4.4 SECAGEM DE MICROALGA

Desmorieux e Decaen (2005) estudaram a cinética da secagem convectiva de *Spirulina*, com temperaturas de 40 a 60°C e velocidades do ar de 1,9 e 3,8 m s⁻¹, e as isotermas de adsorção a 25 e 40°C. O estudo mostrou que a *Spirulina* é muito higroscópica na faixa de temperatura utilizada, e a umidade de equilíbrio não é dependente da temperatura do ar. A secagem de *Spirulina* em camada delgada é influenciada pela temperatura e velocidade do ar, e somente para a condição de 40°C e velocidade do ar acima de 2,5 m s⁻¹, foi evidenciado período de taxa constante. Os autores descreveram que através das curvas típicas de secagem foi possível caracterizar a operação por uma função polinomial para as condições experimentais utilizadas.

Oliveira et al. (2008) avaliaram o conteúdo de ficocianina e a solubilidade da microalga desidratada em secador convectivo (50 e 60°C) e em secador leito de jorro (CSB e JSB). O estudo mostrou que a solubilidade das amostras foi semelhante nas diferentes técnicas de secagem utilizadas, aproximadamente, de 37% (m/m). Os maiores valores de ficocianina foram encontrados em camada delgada com temperatura de 50°C e no secador de leito de jorro com geometria CSB. No entanto, a secagem com camada delgada a 50°C foi excluída do estudo, uma vez que a umidade comercial da microalga não foi alcançada no final da secagem.

Mohamed et al. (2008) estudou a secagem convectiva solar de *Gelidium sesquipedale*. A secagem foi realizada a 40, 50 e 60°C, com taxa de fluxo de ar variando de 0,0277 a 0,0833 m³ s⁻¹. Os autores evidenciaram que a secagem ocorreu no período de taxa decrescente e que a temperatura do ar foi o principal fator a influenciar a cinética da operação. Os valores da difusividade efetiva de umidade variaram de 8,7 a 13,3 × 10⁻¹¹ m² s⁻¹.

Lemus et al. (2008) estudaram as isotermas de dessorção em três temperaturas (5, 20 e 40°C) e a cinética da secagem convectiva (40, 50, 60 e 70°C) da alga *Gracilaria*. As isotermas de dessorção deste estudo mostraram que o teor de umidade de equilíbrio aumenta com a diminuição da temperatura de trabalho. Além disso, o tempo necessário para atingir o valor de umidade comercialmente aceitável (18%) foi de 200 a 400 min, enquanto a temperatura do ar foi reduzida. Os valores da energia de ativação variaram para os diferentes modelos empíricos utilizados para descrever a secagem, e foram de 12,27, 26,92, 23,36 e 38,60 kJ mol⁻¹.

Vega-Gálvez et al. (2008) estudaram a cinética da secagem convectiva da alga *Macrocystis pyrifera*, com temperatura do ar de 50, 60, 70, e 80°C. A isoterma de dessorção do presente estudo mostrou que o conteúdo de umidade de equilíbrio aumenta com o aumento da atividade de água. Os valores da difusividade efetiva de umidade aumentaram com o aumento da temperatura do ar, ficando na faixa de 5,56 a 10,22 × 10⁻¹⁰ m² s⁻¹. O valor da energia de ativação foi de 19,87 kJ mol⁻¹.

Oliveira et al. (2009) caracterizaram a secagem convectiva de *Spirulina platensis* em camada delgada e testaram um modelo estatístico para analisar os efeitos da temperatura do ar (50 e 60°C) e da carga da bandeja (4 e 6 kg m⁻²) durante a secagem na solubilidade das amostras. Os autores evidenciaram que a secagem ocorreu durante o período de taxa decrescente e que tempos totais de secagem variaram na faixa de 150-220 min. A melhor região de trabalho foi a 60°C e 4 kg m⁻². Nesta condição, a perda do conteúdo de ficocianina foi de 12,6% em relação à *Spirulina* desidratada.

Oliveira et al. (2010) estudou a otimização da secagem convectiva (50, 60 e 70°C, e 3, 5 e 7 mm) de *Spirulina platensis* para as respostas ácido tiobarbitúrico (TBA) e ficocianina. O estudo revelou que o efeito da temperatura do ar e da espessura da bandeja foi significativo (p < 0,05) para os valores de percentual de perda de ficocianina e TBA durante a secagem de *Spirulina* em camada delgada. A otimização da secagem através da metodologia de superfície de resposta evidenciou que a melhor condição ocorreu com temperatura do ar de

55°C e espessura da amostra de 3,7 mm, com perda de ficocianina de 37% e valores de TBA de 1,5 mg_{MDA} kg⁻¹.

Desmorieux et al. (2010) estudaram o encolhimento e a porosidade da *Spirulina* (*Arthrospira*) durante a secagem convectiva (45°C) em amostras cilíndricas de 2 a 6 mm de diâmetro e em camadas/leitões de 1 e 4 mm. Os autores evidenciaram que o encolhimento as amostras durante a secagem foi caracterizado principalmente por duas fases. O encolhimento, a porosidade e a transição entre as fases foram função da dimensão inicial e da forma das amostras (camada ou cilíndrica). A primeira fase do encolhimento foi linear e o tempo de duração foi menor para cilindros com 6 mm e mais longo para cilindros com 2 mm e para as camadas de 1 e 4 mm. A porosidade final calculada ficou em torno de 65-78% e as amostras em camada/leito não apresentaram macroporosidades, diferentemente das amostras cilíndricas. As microporosidades foram observadas para ambas as formas de amostras estudadas.

Dissa et al. (2010) estudaram o encolhimento, porosidade e densidade dos cilindros de *Spirulina* (diâmetro 3, 4 e 6 mm) durante a secagem convectiva a 50°C. Os autores observaram que o encolhimento da *Spirulina* durante a secagem foi pequeno. A natureza vítrea do produto tende a reduzir o encolhimento e facilitar a formação de poros e fissuras. O produto seco apresentou valores de porosidade que se aproximam de 80%, e a densidade aparente diminuiu durante a secagem de 850 kg m⁻³ para 300 kg m⁻³.

Viswanathan et al. (2012) estudou o efeito de métodos de ruptura celular sobre as características de secagem de uma suspensão com três espécies de microalgas (*Chlorella minutissima*, *Chlamydomonas globosa* e *Scenedesmus bijuga*), em camada delgada, com temperaturas de 30, 50, 70 e 90°C. Os autores evidenciaram que a ruptura das células de microalgas teve efeito significativo sobre a cinética de secagem. A taxa de remoção de umidade ocorreu predominantemente no período de taxa decrescente, logo, a secagem foi controlada por mecanismo de difusão. Para todos os tratamentos, a taxa de secagem e a constante de secagem (K) aumentaram com o aumento da temperatura.

O alto teor de degradação das microalgas ocorre devido a seu elevado conteúdo de umidade, tornando necessário adotar métodos de secagem para evitar perdas neste sentido. Porém, pouca informação está disponível sobre a caracterização da secagem de microalgas e a influência da mesma nas características físicas, químicas e funcionais do produto desidratado. A secagem com bomba de calor pode ser utilizada a fim de minimizar alterações nas microalgas, devido as baixas temperaturas do ar utilizadas.

5 MATERIAL E MÉTODOS

5.1 MATÉRIA PRIMA

A *Spirulina* sp. LEB-18 foi cedida pelo Laboratório de Engenharia Bioquímica (LEB)/EQA da Universidade Federal do Rio Grande (FURG)/Brasil, sendo que foi produzida na planta piloto localizada no município de Santa Vitória do Palmar, RS/ Brasil. A microalga foi cultivada segundo Moraes e Costa (2007), e durante o cultivo foi mantida em meio Zarrouk (ZARROUK, 1966). Ao final do cultivo, a biomassa foi recuperada através de filtração em peneira de 200 *mesh* e prensada até a umidade de 0,83 kg kg⁻¹ (base úmida).

5.2 APARATO EXPERIMENTAL

O secador de bandeja com bomba de calor, mostrado na Figura 9, foi projetado e construído por Hansmann (2012), e instalado no Laboratório de Operações Unitárias (LOU)/EQA/FURG/Brasil. A secagem com bomba de calor foi realizada em circuito fechado com recirculação de ar, utilizando um sistema indireto de refrigeração (bomba de calor), acoplado ao duto de secagem, para desumidificação do ar (o que permitiu operar com valores de umidade absoluta até dez vezes inferiores aos obtidos em secadores de bandejas convencionais).

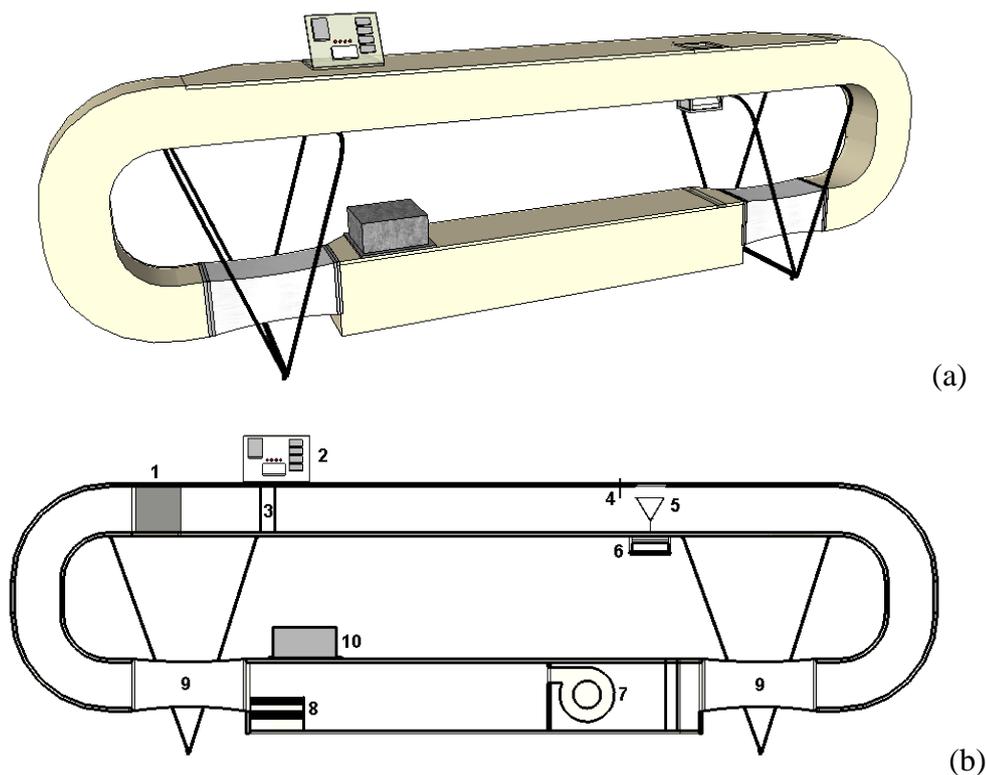
Os dutos de ar e a câmara de secagem eram de seção quadrada, com uma aresta interna de 200 mm. Para garantir a condição de fluxo desenvolvido foi utilizado, na entrada do duto, um homogeneizador de ar com 0,09 m de comprimento, aresta de 0,015 m e espessura igual a 0,001 m. O ar de secagem foi impulsionado no interior do equipamento por um ventilador centrífugo (Consul, Brasil), com escoamento paralelo, desenvolvido e pistonado. A rotação do ventilador foi controlada por um inversor de frequência (Weg, CFW-08, Brasil), possibilitando uma variação linear de velocidades de operação entre 0,5 e 5 m s⁻¹. O aquecimento do ar foi realizado em uma câmara com quatro resistências, sendo duas destas (Fame, Brasil) de 600 W (220 V), para temperaturas de até 45°C e as demais (Sulimac, Brasil) de 1500 W (220 V), para temperaturas superiores a 45°C e menores e iguais a 80°C.

A bomba de calor consistiu basicamente de um condensador, compressor, evaporador e válvula de expansão. Foi utilizado um evaporador espiral com área de troca térmica igual a 0,176 m² e 4,5 m de tubo de cobre (diâmetro nominal de ½”) colocado dentro de um tanque circular isolado termicamente com 40 mm de poliuretano expandido recoberto

com uma camada de 1,5 mm de fibra de vidro e resina de poliéster). O evaporador tinha em sua entrada uma válvula de expansão (Danfoss, TES 2, Brasil) que estava conectada a uma base condensadora. Esta era formada por: compressor rotativo (Tecumseh, RG191ER-07, Brasil); depósito de refrigerante (R 402-b); visor de líquido de ¼"; filtro secador (L-10x1/4"R); condensador aletado (Elgin, TUA 1-022, 1,8 m², Brasil); micro ventilador (Elgin, MM 11B, Brasil) 1600 rpm; válvula solenóide (Danfoss, ¼", 220 V, Brasil).

As linhas de alimentação e retorno do evaporador estavam em contato e isoladas termicamente para proporcionar sub-resfriamento no fluido que chegava ao dispositivo de expansão e simultaneamente, super-aquecimento do vapor aspirado pelo compressor, necessário ao bom funcionamento do ciclo. A bandeja era de aço carbono zincado (145 mm x 145 mm) de tela expandida (*mesh* 10). Os valores de temperatura do ar no interior da câmara de secagem foram determinadas por um sensor (NTC) através de um medidor (Full Gauge, MT 516 R, Brasil) com precisão de 0,1°C. A velocidade do ar foi medida com tubo *Pitot* (Dwyer, 5/16" x 12", EUA).

Figura 9: Esquema do secador com bomba de calor: (a) em perspectiva, e (b) vista frontal (b). Sendo: (1) registro de acesso ao duto secundário; (2) painel de controle; (3) homogeneizador; (4) poço para termômetro; (5) bandeja de secagem; (6) balança; (7) ventilador centrífugo; (8) resistências elétricas; (9) mangas flexíveis; (10) bomba de calor.



5.3 PROCEDIMENTO DE SECAGEM

5.3.1 Secagem tradicional (ST) e com bomba de calor (SBC): Comparação entre as técnicas

A secagem de *Spirulina* sp. com bomba de calor (SBC) foi comparada com a secagem convectiva tradicional (ST), ambas em camada delgada, afim de verificar se ocorre diferença na cinética de secagem, bem como demonstrar os benefícios de se utilizar este método alternativo de secagem. Os experimentos de secagem foram realizados no secador apresentado na Figura 9. Porém, para a secagem tradicional, foi utilizado o circuito aberto para permitir a entrada do ar ambiente nos dutos de secagem, e o sistema de refrigeração não foi acionado.

A velocidade do ar e a espessura da bandeja foram mantidas constantes em 2 m s^{-1} e 3 mm, respectivamente. Os valores de temperatura foram de 50 e 60°C. As umidades absoluta para a secagem tradicional e com bomba de calor foram de $0,013 \pm 0,002$ e $0,0015 \pm 0,0003 \text{ kg kg}_{\text{ar seco}}^{-1}$, respectivamente. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

Após a secagem as amostras de *Spirulina* sp. foram moídas em moinho de facas (Wiley Mill Standard, No. 03, EUA), e utilizadas para realizar as análises de ficocianina, compostos fenólicos totais, atividade antioxidante total e cor.

5.3.2 Secagem com bomba de calor

A *Spirulina* sp. foi seca, em camada delgada, em secador com bomba de calor (Figura 9). As amostras foram dispostas em bandejas com espessuras de 1, 3 e 5 mm. Os valores de temperatura do ar no interior da câmara de secagem foram de 30, 40 e 50°C. A velocidade do ar foi mantida constante em 2 m s^{-1} e a umidade absoluta do ar de secagem foi de $0,0015 \pm 0,0003 \text{ kg kg}_{\text{ar seco}}^{-1}$ (aproximadamente dez vezes inferior ao obtido em secador de bandeja convencional). Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

As amostras desidratadas de *Spirulina* sp. foram alimentadas em um moinho de facas (Wiley Mill Standard, no. 03, EUA), e após a moagem, as partículas foram utilizadas para realizar as análises de ficocianina, compostos fenólicos totais, atividade antioxidante total, cor, reidratação e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

5.4 CINÉTICA DA SECAGEM

Os valores do adimensional de água livre (Y) da *Spirulina* sp. durante os experimentos de secagem foram calculados utilizando a Equação 10.

$$Y = \frac{X - X_e}{X_0 - X_e} \quad (10)$$

sendo, X_t , X_0 e X_e , os valores de umidade da amostra (kg kg^{-1} , b.s.), no tempo t, inicial e de equilíbrio, respectivamente.

A taxa de secagem (N) da *Spirulina* sp. durante a secagem foi calculada através da Equação 11.

$$N = \frac{dX}{dt} = \frac{X_{i+1} - X_i}{t_{i+1} - t_i} \quad (11)$$

sendo, X conteúdo de umidade das amostras ($\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}} \text{kg}^{-1}$, b.s.), t tempo (min), X_i conteúdo de umidade no tempo t_i , X_{i+1} conteúdo de umidade no tempo t_{i+1} .

5.4.1 Estudo comparativo entre SBC e ST

Os dados experimentais de umidade da *Spirulina* sp. obtidos nos experimentos realizados para comparar a secagem com bomba de calor com a secagem tradicional (item 4.3.1), foram ajustados ao modelo de Henderson e Pabis (Equação 7), pois este modelo apresenta significado físico na sua interpretação, já que pode ser considerado como análogo a solução analítica simplificada do modelo difusivo para tempos longos de secagem (PANCHARIYA, POPOVIC; SHARMA, 2002).

A difusividade efetiva de umidade (Equação 12) foi calculada a partir da constante de secagem do modelo de Henderson e Pabis através de uma derivação da segunda lei de Fick, considerando difusividade de umidade constante, geometria plana infinita, distribuição uniforme da umidade inicial e secagem pelos dois lados do material.

$$D_{ef} = \frac{KLm^2}{\pi^2} \quad (12)$$

sendo D_{ef} difusividade efetiva de umidade ($m^2 s$), K constante de secagem (s^{-1}) e L_m espessura média do material durante a secagem (m).

O cálculo da constante de secagem foi realizado através de regressão não-linear dos dados experimentais usando o software *Statistica for Windows 7.0* (StatSoft Inc., Tulsa, OK, USA).

5.4.2 Secagem com bomba de calor

Os dados obtidos durante a secagem de *Spirulina sp.* com bomba de calor (item 4.3.2) foram ajustadas a cinco modelos de secagem, amplamente utilizados para materiais orgânicos e biológicos, sendo os modelos de Lewis (LEWIS, 1921), Page (PAGE, 1949), Henderson e Pabis (HENDERSON; PABIS, 1961), logarítmico (TOGRUL, 2002) e Midilli, Kucuk e Yapar (MIDILL, KUCUK; YAPAR, 2002), apresentados nas Equações 5, 6, 7, 8 e 9, respectivamente.

5.4.2.1 Análise de regressão

Os parâmetros cinéticos foram determinados pelo ajuste dos modelos (Equações 5-9), com os dados experimentais, através de regressão não-linear utilizando o software *Statistica for Windows 7.0* (StatSoft Inc., Tulsa, OK, USA). A escolha do melhor ajuste foi realizada através de parâmetros estatísticos, como o coeficiente de determinação ajustado (R^2_{ajust}) e soma dos erros ao quadrado (SSE). Os maiores valores de R^2_{ajust} e os menores valores de SSE são indicadores de melhores ajustes. Estes parâmetros foram calculados usando as Equações 13 e 14.

$$R^2_{ajust} = 1 - (1 - R^2) \left(\frac{N-1}{N-(p+1)} \right) \quad (13)$$

$$SSE = \sum_{i=1}^N (Y_{pred} - Y_{exp})^2 \quad (14)$$

sendo, R^2 o coeficiente de determinação, N o número de pontos experimentais, p o número de parâmetros do modelo ajustado, Y_{exp} e Y_{pred} os valores experimentais e teóricos do adimensional de água livre taxa de umidade predita.

Além disto, o critério de informação Akaike (AIC) (Equação 15) foi utilizado para verificar a confiabilidade dos modelos ajustados. O modelo que apresentar os menores valores de AIC é o que descreve melhor os dados experimentais.

$$AIC = N \ln \left(\frac{SSQ}{N} \right) + 2p + \frac{2p(p+1)}{N-p-1} \quad (15)$$

5.4.2.2 Cálculo da energia de ativação

O efeito da temperatura na constante de secagem (K) é geralmente descrito utilizando a relação de Arrhenius (Equação 16) a fim de se obter uma melhor concordância entre a curva predita e os dados experimentais (KEEY, 1972).

$$K = K_0 \exp \left(\frac{-Ea}{RT} \right) \quad (16)$$

sendo, Ea energia de ativação (kJ mol^{-1}), K_0 fator pré-exponencial da equação de Arrhenius (min^{-1}), R constante universal dos gases ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) e T temperatura absoluta (K).

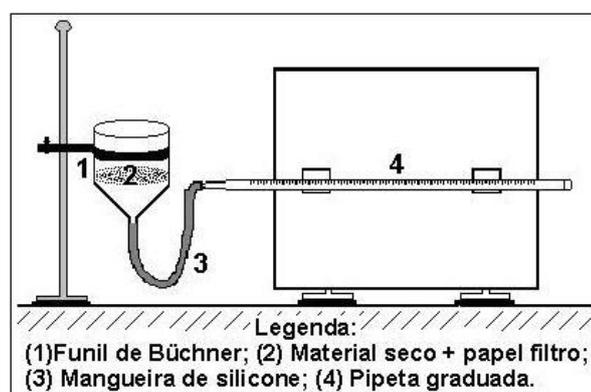
A energia de ativação foi calculada a partir da linearização da equação de Arrhenius (Equação 12), apresentada na Equação 17, baseada na declividade da linha reta da constate de secagem com a respectiva temperatura absoluta.

$$\ln(K) = \ln(K_0) - \left(\frac{Ea}{R} \right) \left(\frac{1}{T} \right) \quad (17)$$

5.5 REIDRATAÇÃO

A reidratação das amostras de microalga desidratadas foi determinada usando uma modificação do aparelho de Baumann efetuada por Torgensen e Toledo (1977), adaptado por Weska et al. (2006). O aparelho consiste de um funil conectado a um capilar horizontal, conforme apresentado na Figura 10. A amostra (1 g) foi espalhada em papel filtro umedecido, localizado no topo de um funil de Buchner. Os ensaios foram conduzidos à temperatura ambiente. A adsorção de água pela amostra, ao longo do tempo, foi lida na pipeta, até a saturação da amostra.

Figura 10: Equipamento utilizado para determinar a taxa de reidratação.



Fonte: Weska; Brizio; Pinto (2006).

5.6 MÉTODOS ANALÍTICOS

Os métodos analíticos foram realizados através da média dos valores de três medidas realizadas por um único operador.

5.6.1 Medida de cor

A cor das amostras de *Spirulina* foi obtida de acordo com o diagrama de cores tridimensional ($L^*-a^*-b^*$) utilizando um sistema Minolta (CR-300, Minolta Corporation, Ramsey, EUA). O sistema tem uma escala de luminosidade (L^*) e eixos de cores opostos para vermelho-verde e amarelo-azul designados a^* e b^* , respectivamente. Cada cor pode ser representada por um único ponto no espaço determinado pelo tamanho das coordenadas em relação aos eixos utilizados no sistema. L^* pode variar de 0 (escuro/preto) a 100

(claro/branco), a^* indica cromaticidade tendendo do verde (+) até vermelho (-), e b^* indica a cromaticidade que varia do amarelo (+) até azul (-). Estes parâmetros foram convertidos para valores numéricos de ângulo Hue (H_{ab}), conforme a Equação 19, e diferença de cor (ΔE) calculada a partir da Equação 20.

$$H_{ab} = \tan^{-1} \left(\frac{b^*}{a^*} \right) \quad (19)$$

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 + (\Delta L^*)^2} \quad (20)$$

sendo Δa^* , Δb^* e ΔL^* as diferenças entre os valores das coordenadas a^* , b^* e L^* das amostras *in natura* e desidratada.

5.6.2 Ficocianina

A extração de ficocianina (FC) foi realizada segundo Moraes, Burkert e Kalil (2010) utilizando água como solvente extrator na concentração de $160 \text{ g}_{Spirulina} \text{ L}^{-1}$ (base seca). A concentração foi medida de acordo com os valores de absorvância de ficocianina (A_{620}) e de aloficocianina (A_{652}), outra ficobiliproteína de cor azul, através da relação apresentada na Equação 21 descrita por Bennett e Bogorad (1973).

$$FC = \frac{(A_{620} - 0,474 A_{652})}{5,34} \quad (21)$$

5.6.3 Compostos fenólicos totais

A extração dos compostos fenólicos totais (CFT) presentes nas amostras de *Spirulina* foi realizada através da metodologia descrita por Souza et al. (2011). Este método se baseia na homogeneização da microalga com metanol à temperatura ambiente, seguido da clarificação do extrato com hidróxido de bário 0,1 M e sulfato de zinco 5% (p/v).

A quantificação dos compostos fenólicos totais presentes nos extratos metanólicos foi realizada por espectrofotometria (Quimis, model Q-108 DRM, Brasil) utilizando o reagente Folin-Ciocalteu com o auxílio de uma curva padrão de ácido gálico (0 a $20 \mu\text{g mL}^{-1}$

¹). As leituras das unidades de absorvância foram obtidas no comprimento de onda de 750 nm e os resultados foram expressos em $\text{mg}_{\text{equivalente de ácido gálico (EAG)}} \text{g}^{-1}_{\text{amostra}}$ (base seca).

5.6.4 Atividade antioxidante total

A atividade antioxidante total (AAT) da microalga foi determinada pela capacidade de sequestrar o radical estável 1,1-difenil-2-picrihidrazil (DPPH), segundo o método descrito por Brand-Williams, Cuvelier e Berset (1995), modificado por Miliauskas, Venskutonis e Van Beek (2004). As medidas foram realizadas em espectrofotômetro (Quimis, model Q-108 DRM, Brasil) em comprimento de onda de 515 nm. A capacidade de sequestrar o radical foi expressa em percentual, calculada pela absorvância da amostra (A_{amostra}) em relação a da solução de DPPH (A_{controle}), segundo a Equação 22.

$$\%_{\text{inibição}} = \frac{(A_{\text{controle}}) - (A_{\text{amostra}})}{A_{\text{amostra}}} 100 \quad (22)$$

5.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A morfologia superficial das amostras foi verificada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um microscópio eletrônico (Jeol, JSM 6060, Japão). As amostras foram metalizadas com ouro. A aceleração de voltagem de foi 10 kV e a faixa de magnificação variou de 30 a 300000 vezes.

5.8 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

As curvas de DSC foram obtidas usando um sistema de análise térmica modelo DSC-60 (Shimadzu, Japão), utilizando atmosfera inerte de nitrogênio 50 mL min^{-1} , porta-amostra de alumínio com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. A massa de amostra foi de 5 mg na faixa de temperatura de 35 a 200°C (Li et al., 2014).

5.9 MÉTODOS ESTATÍSTICOS

5.9.1 Estudo comparativo entre SBC e ST

Os resultados obtidos na cinética de secagem, bem como os valores de cor, ficocianina, compostos fenólicos e atividade antioxidante total das amostras de *Spirulina* sp. *in natura* e desidratadas foram comparadas estatisticamente utilizando o teste Tukey a um nível de significância de 95% ($p \leq 0,05$), utilizando o software *Statistica for Windows 7.0* (StatSoft Inc., Tulsa, OK, USA).

5.9.2 Secagem com bomba de calor

5.9.2.1 Teste Tukey

Os valores de L^* , a^* , b^* e ângulo Hue foram comparadas estatisticamente utilizando o teste Tukey a um nível de significância de 95% ($p \leq 0,05$), utilizando o software *Statistica for Windows 7.0* (StatSoft Inc., Tulsa, OK, USA).

5.9.2.1 Metodologia de superfície de resposta

A metodologia de superfície de resposta, originalmente descrita por Box e Wilson (1951), é utilizada em diferentes estudos que envolvem otimização de processos, além de ser útil para a modelagem e análise de problemas em que uma resposta de interesse é influenciada por mais de uma variável. Logo, foi utilizado um delineamento experimental 3^2 para determinar a os valores ótimos de temperatura do ar e de espessura da bandeja durante a desidratação de *Spirulina* sp. em secador com bomba de calor. Temperatura do ar de secagem (X_1 : forma codificada) e espessura da bandeja (X_2 : forma codificada) foram as variáveis independentes estudadas para otimizar a operação a fim de obter um produto final de melhor qualidade, e os seus valores foram definidos baseados em testes preliminares. Os fatores e níveis utilizados estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Níveis codificados e não codificados das variáveis independentes utilizadas no delineamento experimental.

Variáveis	Símbolo	Níveis de variação		
		-1	0	+1
Temperatura do ar (°C)	(X ₁)	30	40	50
Espessura da bandeja (mm)	(X ₂)	1	3	5

X₁: efeito codificado da temperatura do ar; X₂: efeito codificado da espessura da amostra.

As respostas consideradas (y) foram os valores de ficocianina, compostos fenólicos totais, atividade antioxidante total e diferença de cor (ΔE). Os dados experimentais foram ajustados de acordo com modelo de superfície de resposta de segunda ordem mostrado na Equação 23.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j>i}^k \beta_{ij} X_i X_j \quad (23)$$

sendo y a resposta considerada prevista pelo modelo, β_0 o coeficiente constante, β_i os coeficientes de lineares, β_{ii} os coeficientes quadráticos, β_{ij} os coeficientes de interação entre os termos, e X_i e X_j são variáveis independentes na forma codificada.

Os resultados foram estatisticamente testados utilizando análise de variância (ANOVA) ao nível de significância 95% (p≤0,05). A adequação do modelo foi avaliada pelo teste F de Fischer, e a proporção de variância explicitada foi mensurada pelo coeficiente de determinação R². A análise estatística foi realizada utilizando o software *Statistica for Windows 7.0* (StatSoft Inc., Tulsa, OK, USA).

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 ESTUDO COMPARATIVO ENTRE SBC E ST

6.1.1 Cinética da secagem

O teor de umidade inicial da *Spirulina* sp. foi de $83,4 \pm 0,2\%$ (m/m, base úmida, b.u.), e em todos os experimentos a umidade do produto desidratado foi de $10,4 \pm 1,2\%$ (m/m, b.u.). As curvas de umidade e taxa de secagem da operação estão apresentadas nas Figuras 11 e 12, respectivamente.

Figura 11: Curvas de umidade adimensional, em base úmida, em função do tempo para a desidratação de *Spirulina* sp. em secador tradicional (ST) e secador com bomba de calor (SBC).

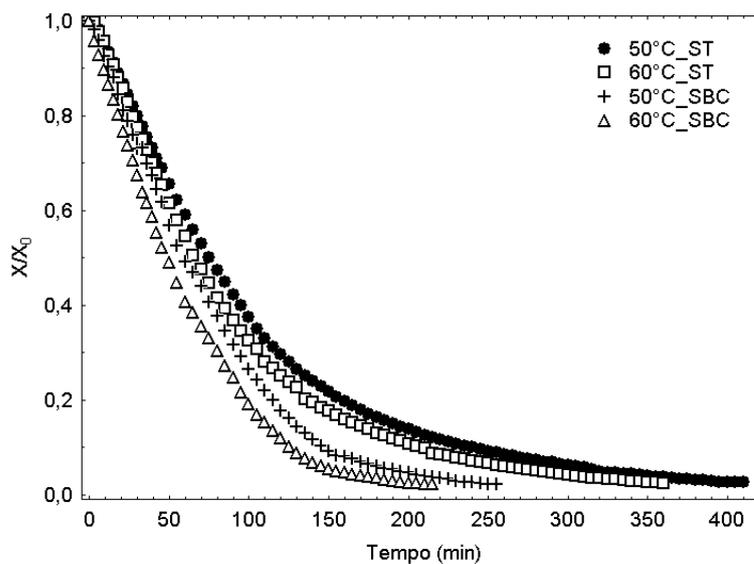
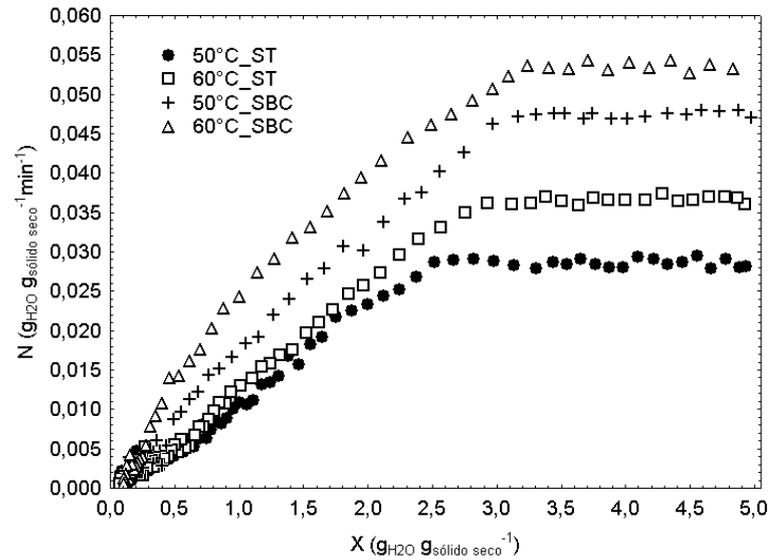


Figura 12: Curvas da taxa de secagem em função da umidade das amostras de *Spirulina* sp. em secador tradicional (ST) e secador com bomba de calor (SBC)



Pode ser observado na Figura 11, que a temperatura do ar teve um efeito significativo sobre tempo do processo. O aumento da temperatura do ar, independentemente do valor da umidade absoluta do ar de secagem (ST e SBC), resultou em uma maior redução do tempo total de operação e em um aumento da taxa de secagem. Na Figura 11 também pode ser observada uma clara tendência exponencial sugerindo, assim, que o modelo proposto neste estudo para simular o processo de secagem é adequado.

Os valores do tempo total da secagem por bomba de calor foram 38 e 40% inferiores aos encontrados para a secagem tradicional nas temperaturas de 50 e 60°C, respectivamente. A taxa de secagem apresentou comportamento inverso, pois os valores da SBC foram maiores que os valores da ST. Pode-se observar que os menores valores de umidade absoluta no interior da câmara de secagem (SBC) influenciaram a cinética da operação, devido ao maior gradiente de pressão de vapor d'água gerado entre o interior do sólido e a corrente do ar de secagem, o que resultou em uma maior força motriz para a remoção de umidade do produto. Muitos pesquisadores também evidenciaram que a bomba de calor pode diminuir o tempo de secagem (PHOUNGCHANDANG, SRINUKROH; LEENANON, 2008; PHOUNGCHANDANG, TOCHIP; SRIJESDARUK, 2008; PHOUNGCHANDANG, NONGSANG; SANCHAI, 2009; PHOUNGCHANDANG; SAENTAWEEESUK, 2011).

Na Figura 12, pode-se observar a existência do período de taxa constante para as diferentes temperaturas utilizadas (ST e SBC). O período de taxa decrescente iniciou-se após a umidade crítica (X_C) e representou 83, 85, 84 e 87% do tempo total da secagem para os experimentos de 50°C (ST), 60°C (ST), 50°C (SBC) e 60°C (SBC), respectivamente. Isto mostra que a difusão é o mecanismo físico dominante durante a secagem de *Spirulina* sp. e que a difusividade efetiva de umidade é uma característica importante para identificar a secagem deste produto.

Dissa et al. (2010) na secagem convectiva de *Spirulina* com temperatura do ar de 50°C e espessura da amostra de 3, 4 e 6 mm, e Viswanathan et al. (2012) na secagem em camada delgada de uma suspensão de três espécies de algas verdes (incubadas juntas) à 30, 50, 70 e 90°C, também evidenciaram que o processo foi controlado por mecanismo de difusão apesar da existência do período de taxa constante.

Os valores da umidade de equilíbrio das amostras foram de 0,08, 0,06, 0,03 e 0,02 kg kg⁻¹ (base seca), respectivamente, para os experimentos de 50°C (ST), 60°C (ST), 50°C (SBC) e 60°C (SBC). Estes valores foram obtidos através de ensaios dinâmicos de secagem, com duração de 24 h, para garantir valores constantes de massa. Os parâmetros que caracterizam a operação e os valores da constante de secagem (K) estimada pelo modelo de Henderson e Pabis (Equação 7), do coeficiente de determinação (R^2) e da difusividade efetiva de umidade (Equação 12) estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros que caracterizam a secagem de *Spirulina* sp. em secador tradicional (ST) e em secador com bomba de calor (SBC).

Tipo de secador	T _{ar} (°C)	X _c * (kg H ₂ O kg ⁻¹ _{b.s.})	t _{taxa cte} * (min)	R ²	K (min ⁻¹)*	D _{ef} * (m ² s ⁻¹) × 10 ¹¹
ST	50	2,54±0,02 ^a	70±5 ^a	0,999	0,0112±0,0003 ^a	4,55±0,04 ^a
	60	2,77±0,05 ^b	55±5 ^b	0,999	0,0125±0,0002 ^b	7,63±0,03 ^b
SBC	50	2,97±0,03 ^c	40±5 ^c	0,997	0,0179±0,0004 ^c	5,11±0,05 ^c
	60	3,33±0,04 ^d	27±3 ^d	0,992	0,0213±0,0005 ^d	8,65±0,02 ^d

*Valor médio ± erro padrão (em duplicata). Letras iguais na mesma coluna (p>0,05). Letras diferentes na mesma coluna (p≤0,05).

Pode-se observar na Tabela 2 que todos os parâmetros que caracterizam a secagem foram diferentes significativamente ao nível de 95% ($p \leq 0,05$). Os valores de X_c e do tempo de duração da taxa constante foram influenciados pela temperatura do ar, bem como, pelo tipo de equipamento utilizado para a desidratação da *Spirulina*. Isto ocorreu devido a maior capacidade de absorção de água do ar resultante da maior temperatura do ar e da baixa umidade absoluta no interior do secador com bomba de calor. Desmorieux e Decaen (2005) também evidenciaram a influência dos parâmetros da secagem no período de taxa constante durante a desidratação de *Spirulina* com temperaturas de 40 a 60°C e velocidade do ar de 1,9 a 3,8 m s⁻¹. O estudo relata que apenas em condições amenas de operação (temperatura de 40°C e velocidade do ar inferior a 2,5 m s⁻¹) foi possível visualizar o período de taxa constante na curva de secagem.

O modelo exponencial (Equação 7) apresentou um bom ajuste aos dados experimentais para o cálculo dos valores da constante de secagem, para ambas as técnicas, nas temperaturas de 50, 60°C, evidenciado pelos altos valores do coeficiente de determinação ($R^2 \geq 0,99$). Os valores de K obtidos com o aumento da temperatura do ar e na secagem com bomba de calor foram mais elevados, devido ao maior potencial térmico e a menor umidade absoluta do ar no interior do equipamento durante estes experimentos. Isto resultou em uma maior velocidade de difusão de água no material. Este comportamento também foi verificado para a difusividade efetiva de umidade (D_{ef}), uma vez que o maior valor foi obtido no experimento com temperatura do ar de 60°C em secador com bomba de calor.

A influência da temperatura do ar sobre a constante de secagem e a difusividade efetiva de umidade foi previamente observada para microalgas (Oliveira et al., 2009; Viswanathan et al., 2012). Os valores de D_{ef} encontrados para a *Spirulina* (Tabela 1) foram similares aos valores citados em estudos realizados com esta mesma microalga. Oliveira et al. (2009), na secagem de *Spirulina* (2,85 kg kg⁻¹, b.s.) com temperatura do ar de 50 e 60°C e carga na bandeja de 4 e 6 kg m⁻², encontraram valores na faixa de 2,33 a 3,42 × 10⁻¹¹ m² s⁻¹. Dissa et al. (2010) durante a secagem de cilindros de *Spirulina* (3,5 kg kg⁻¹, b.s.) com diâmetros de 3, 4 e 6 mm a 50°C obtiveram valores entre 1,06 a 1,67 × 10⁻¹¹ m² s⁻¹. A diferença existente entre os valores pode ser explicada pelo fato de que a difusividade efetiva de umidade do produto envolve todos os possíveis efeitos internos, sendo, em geral, dependente da umidade do material e da temperatura do ar de secagem (CHIRIFE, 1983).

O aumento dos valores de D_{ef} resultantes da baixa umidade absoluta do ar (SBC) também foi evidenciado por diferentes autores. Phoungchandang, Srinukroh e Leenanon

(2008) durante a secagem de folhas de limeira encontraram valores de difusividade efetiva de umidade no intervalo de $4,26 \times 10^{-11}$ a $2,41 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ e $5,46 \times 10^{-11}$ a $5,40 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para a secagem tradicional e com bomba de calor, respectivamente, ambas com temperaturas do ar de 40, 50 e 60°C. Phoungchandang, Tochip e Srijesdaruk (2008) obtiveram, durante a desidratação de folhas de amoreira branca, valores de D_{ef} de 1,03 a $2,61 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (ST) e 1,49 a $2,70 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (SBC). Phoungchandang e Saentaweesuk (2011) na secagem de gengibre (40, 50 e 60°C) obtiveram valores da D_{ef} durante a operação de 0,501 a $1,735 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (ST) e 0,610 a $1,944 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (SBC). Este comportamento foi igualmente descrito por Aktas, Ceylan e Yilmazb (2009) durante a secagem de fatias de maçã (4 mm), pois os valores da D_{ef} foram de $2,36 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para o secador com bomba de calor à 40°C e de $1,03 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ no secador solar com temperaturas entre 6 e 30°C.

6.1.2 Avaliação da qualidade da *Spirulina* sp. desidratada

6.1.2.1 Medida de cor

A cor da *Spirulina* foi medida antes e depois da secagem e os valores obtidos nos experimentos realizados estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Valores de luminosidade, cromaticidade a^* e b^* e diferença de cor das amostras de *Spirulina* sp.

Amostra	Tratamento	L^{**}	a^{**}	b^{**}	ΔE^*
<i>In natura</i>	-	$22,5 \pm 0,2^a$	$-1,5 \pm 0,1^a$	$4,6 \pm 0,2^a$	-
Desidratada	ST - 50°C	$18,5 \pm 0,2^b$	$-2,5 \pm 0,2^b$	$6,2 \pm 0,2^c$	$4,5 \pm 0,2^a$
	ST - 60°C	$18,6 \pm 0,4^b$	$-1,7 \pm 0,1^a$	$6,6 \pm 0,5^{bc}$	$4,6 \pm 0,1^a$
	SBC - 50°C	$21,5 \pm 0,2^c$	$-2,4 \pm 0,1^b$	$7,3 \pm 0,1^b$	$3,1 \pm 0,1^b$
	SBC - 60°C	$19,8 \pm 0,2^d$	$-2,5 \pm 0,1^b$	$6,8 \pm 0,1^{bc}$	$3,7 \pm 0,2^b$

*Valor médio \pm erro padrão (em duplicata). Letras iguais em mesma coluna ($p > 0,05$). Letras diferentes em mesma coluna ($p \leq 0,05$). ST: secagem tradicional; SBC: secagem com bomba de calor.

Pode-se observar na Tabela 3, que os valores da luminosidade de ambas as amostras desidratadas diminuíram em relação a microalga *in natura*, indicando uma coloração mais escura. Na secagem convectiva tradicional (ST) o aumento da temperatura do ar não influenciou significativamente a luminosidade das amostras ($p > 0,05$). Este fato não foi evidenciado na secagem com bomba de calor (SBC), uma vez que a *Spirulina* desidratada a 50°C foi a que apresentou menor redução do valor de luminosidade quando comparada a amostra fresca e as demais amostras desidratadas.

Os valores das coordenadas a^* e b^* das amostras desidratadas e *in natura* foram negativos e positivos, respectivamente. Isto indica uma coloração entre verde e amarelo. O valor de a^* da secagem tradicional a 60°C não apresentou diferença significativa ($p > 0,05$) em relação à amostra *in natura*, porém os valores para as amostras desidratadas nas demais condições aumentaram ($p \leq 0,05$), indicando uma maior intensidade da cor verde. A secagem ocasionou um aumento de 26 a 37% nos valores de b^* , sugerindo um aumento significativo ($p \leq 0,05$) da cor amarela quando comparadas as amostras *in natura* e desidratadas.

A diferença total de cor (ΔE), que é uma combinação dos valores de L^* , a^* e b^* dada pela Equação 20, foi selecionada para ser utilizada como índice de escurecimento pois é um parâmetro colorimétrico extensivamente utilizado para caracterizar a variação de cor em alimentos durante o processamento. Autores relatam maior escurecimento das amostras em maiores temperaturas do ar de secagem (PHOUNGCHANDANG, NONGSANG; SANCHAI, 2009; PHOUNGCHANDANG; SAENTAWEEESUK, 2011; SAGRIN; CHONG, 2013; ORTIZ et al., 2013), porém este fato não foi observado, uma vez que os valores de ΔE não foram diferentes significativamente ($p > 0,05$) quando a temperatura do ar foi elevada de 50°C para 60°C na ST e na SBC. Porém, as amostras desidratadas em SBC apresentaram menores valores de ΔE quando comparadas com as amostras da ST. Isto mostra que, em relação à cor da *Spirulina*, o método de secagem utilizado foi determinante na qualidade do produto, evidenciando a importância da desumidificação do ar por bomba de calor.

Shi et al. (2008) durante a secagem da espécie de peixe carapau (*Trachurus japonicus*) obtiveram resultados similares aos citados anteriormente. O estudo foi realizado com temperaturas do ar de 10, 20, 30 e 40°C em secador convectivo com bomba de calor. Os valores de ΔE encontrados foram diferentes significativamente ($p \leq 0,05$) entre as faixas de

temperatura de 10-20°C e 30-40°C, porém esta diferença não foi evidenciada com o aumento da temperatura de 10°C para 20°C e de 30°C para 40°C.

A maior diferença de cor entre a amostra *in natura* e as amostras desidratadas no ST pode ter ocorrido devido ao maior tempo de exposição das mesmas ao ar de secagem. Operações prolongadas podem desenvolver cor na amostra através do escurecimento acrescido na fase final da secagem, quando o teor de umidade é baixo e o resfriamento evaporativo é menor (Ortiz et al., 2013). Este fato também foi evidenciado por Phoungchandang, Nongsang e Sanchai (2009) e Phoungchandang e Saentaweasuk (2011) em estudos realizados para comparar a desidratação de gengibre em secador convectivo tradicional e secador com bomba de calor.

6.1.2.2 Ficocianina

Os valores de ficocianina, conteúdo de compostos fenólicos e atividade antioxidante total das amostras *in natura* e desidratadas nas condições propostas neste estudo estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Valores de ficocianina e compostos fenólicos totais das amostras de *Spirulina* sp. desidratadas e *in natura*.

Amostra	Tratamento	FC (mg g ⁻¹)*	CFT (µg ⁻¹ _{EAG} g microalga)*	AAT* (% inibição)
<i>In natura</i>	-	19,50±0,05 ^a	3832±18 ^a	34,1±1,1 ^a
Desidratada	ST - 50°C	13,43±0,07 ^b	678±12 ^b	27,3±0,9 ^b
	ST - 60°C	10,95±0,04 ^c	712±3 ^b	19,6±0,7 ^c
	SBC - 50°C	15,52±0,06 ^d	1657±14 ^c	30,4±1,0 ^d
	SBC - 60°C	13,95±0,04 ^e	794±8 ^d	21,9±0,4 ^c

*Valor médio ± erro padrão (em duplicata). Letras iguais em mesma coluna (p>0,05). Letras diferentes em mesma coluna (p≤0,05). ST: secagem tradicional; SBC: secagem com bomba de calor; FC: ficocianina; CFT: compostos fenólicos totais; AAT: atividade antioxidante total.

Pode-se observar na Tabela 4, que a conteúdo de ficocianina presente na *Spirulina* foi significativamente influenciado pela temperatura do ar (p ≤ 0,05), bem como, pelas

diferentes técnicas de secagem utilizadas. Isto pode ser visualizado pela redução dos valores das amostras desidratadas quando comparados com a *Spirulina in natura*. A perda de ficocianina a partir de métodos de secagem pode ser atribuída a sua sensibilidade a temperatura devido a posição periférica dos ficobilissomas na membrana tilacóide (DOKE, 2005).

Também pode ser observado na Tabela 4, que quando comparadas as duas técnicas de secagem utilizadas na mesma temperatura do ar, os experimentos realizados no secador com bomba de calor apresentaram menores percentagens de degradação do conteúdo de ficocianina (20,5 e 28,7% para as temperaturas de 50 e 60°C, respectivamente). Isto demonstra que a utilização do sistema de bomba de calor para a desumidificação do ar durante a secagem convectiva de *Spirulina* é satisfatória para preservar o conteúdo de ficocianina da microalga. Este fato é reforçado pelos resultados apresentados na literatura em diferentes estudos de desidratação de *Spirulina* em secador convectivo de ar quente. Oliveira et al. (2009) relataram que a secagem de *Spirulina platensis* em camada delgada com temperatura do ar de 60°C e carga de material na bandeja de 4 kg m⁻² resultou em, aproximadamente, 50% de perda de ficocianina. Oliveira et al (2010) citam valores de perda de ficocianina de, aproximadamente, 40% durante a melhor condição de secagem obtida através de superfície de resposta (55°C e 3,7 mm). Por outro lado, Doke (2005) relatou que a biomassa de *Spirulina* quando seca a 25°C com circulação de ar, mostrou uma perda de 5 a 7% de ficocianina.

A menor degradação da ficocianina obtida por métodos de secagem alternativos à operação com ar quente tradicional também é relatada na literatura. Oliveira et al (2008) durante a secagem de *Spirulina platensis* em leito de jorro e em camada delgada, os autores evidenciaram menor perda de ficocianina quando a microalga foi desidrata no secador de leito móvel. Chaiklahan et al. (2008) observaram que durante a secagem por congelamento o teor de ficocianina da *Spirulina* foi mantido, já para a secagem ao sol e em estufa a perda foi de 5 e 80%, respectivamente.

6.1.2.3 Compostos fenólicos

Os valores do conteúdo de compostos fenólicos totais da *Spirulina in natura*, mostrados na Tabela 4, estão de acordo com os valores descritos por Colla et al. (2007) durante a avaliação da produção de biomassa da mesma microalga (2420 a 4990 µg g⁻¹).

Pode-se observar na Tabela 4 que o conteúdo de compostos fenólicos totais (CFT) foi influenciado significativamente ($p \leq 0,05$) pela operação de secagem. A perda de CFT durante a operação foi de 82, 81, 57 e 79%, respectivamente, para os experimentos de 50°C (ST), 60°C (ST), 50°C (SBC) e 60°C (SBC). As amostras de *Spirulina* obtidas em secador com bomba de calor apresentam menor perda do conteúdo de CFT quando comparadas, na mesma temperatura do ar, com a microalga desidratada em secador tradicional. Logo, a maior retenção de CFT ocorreu na menor temperatura do ar utilizada (50°C). Este valor foi, aproximadamente, 60% superior ao valor encontrado para a mesma condição de operação na secagem tradicional. Isto ocorreu, provavelmente, devido ao menor tempo de exposição da microalga ao ar na SCB (cerca de, 62% do tempo necessário para obter a umidade comercial da amostra desidratada em ST) devido à baixa umidade absoluta no interior do equipamento.

Porém, na secagem tradicional o conteúdo de compostos fenólicos não apresentou diferença significativa ($p > 0,05$) entre as temperaturas estudadas (50 e 60°C). Neste caso, o tempo de operação, provavelmente, teve maior influência no processo do que a temperatura do ar. O efeito de longos tempos de secagem sob o conteúdo de compostos fenólicos, também, foi relatado por Mrad et al. (2012) durante a secagem de pêra doce. Os autores evidenciaram um máximo de redução de 30% de CFT durante 10 h de desidratação a 30°C enquanto que uma redução de apenas 3% na secagem a 70°C (2 h de operação).

6.1.2.4 Atividade antioxidante total

Pode ser observado na Tabela 4 que a temperatura do ar de secagem, em ambas as técnicas utilizadas (ST e SBC,) teve um efeito significativo ($p \leq 0,05$) sobre a atividade antioxidante total da *Spirulina*. Em todos os experimentos os valores da AAT diminuíram quando comparado com o valor da microalga *in natura*. O aumento da temperatura do ar de secagem, tanto na SBC como na ST, promoveu uma maior perda da AAT. Porém, a menor perda da atividade antioxidante ocorreu no experimento realizado em secador com bomba de calor, na temperatura do ar de 50°C. Portanto, a atividade antioxidante total está relacionada com a quantidade de ficocianina e os compostos fenólicos presente na *Spirulina* sp., uma vez que os maiores valores encontrados para estes dois parâmetros coincidem com a maior AAT (SBC e 50°C). Segundo Estrada, Bescós e Fresno (2001), a ficobiliproteína ficocianina é o principal componente responsável pela atividade antioxidante da *Spirulina*. Hajimahmoodi et al. (2010) consideraram os compostos fenólicos como principais contribuintes da AAT de doze diferentes cepas de microalgas.

Estudos sobre a relação entre a atividade antioxidante de microalgas e seu conteúdo fenólico vêm sendo realizados e mostram resultados contraditórios. Jimenez-Escrig et al. (2001), Hajimahmoodi et al. (2010) e Kepekçi e Saygideger (2012) durante estudo com algas e microalgas, evidenciaram uma correlação significativa com entre estes dois parâmetros. Li et al. (2007) observou comportamento oposto, para vinte e três microalgas, pois encontrou uma baixa correlação entre estes parâmetros. Segundo os autores, as microalgas podem produzir uma variedade muito grande de compostos antioxidantes, incluindo, por exemplo, carotenóides, ácidos graxos poli-insaturados e polissacarídeos.

6.2 SECAGEM COM BOMBA DE CALOR

6.2.1 Efeito da temperatura do ar de secagem

As Figuras 13-15 mostram as variações do adimensional de umidade ($X X_0^{-1}$) com o tempo de secagem para as temperaturas do ar de 30, 40 e 50°C, nas espessuras da bandeja de 1, 3 e 5 mm, respectivamente.

Figura 13: Curvas do adimensional de umidade das amostras de *Spirulina* sp., com espessura de 1 mm, em função do tempo para a secagem com bomba de calor.

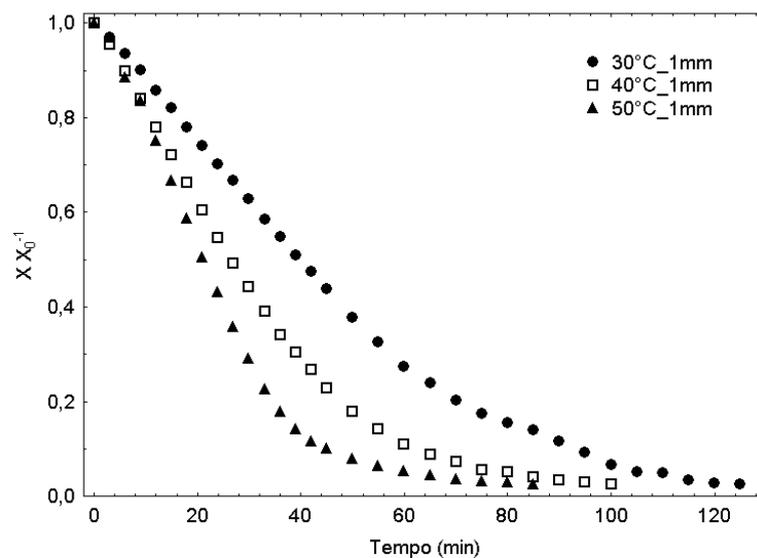


Figura 14: Curvas do adimensional de umidade das amostras de *Spirulina* sp., com espessura de 3 mm, em função do tempo para a secagem com bomba de calor.

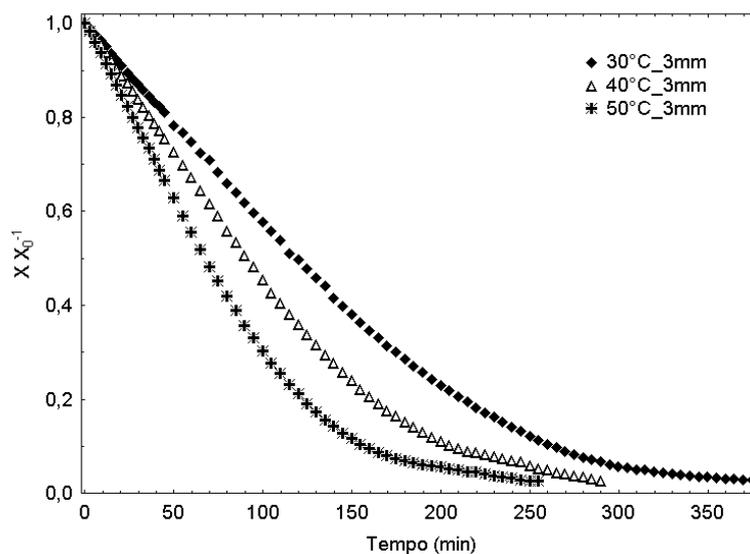
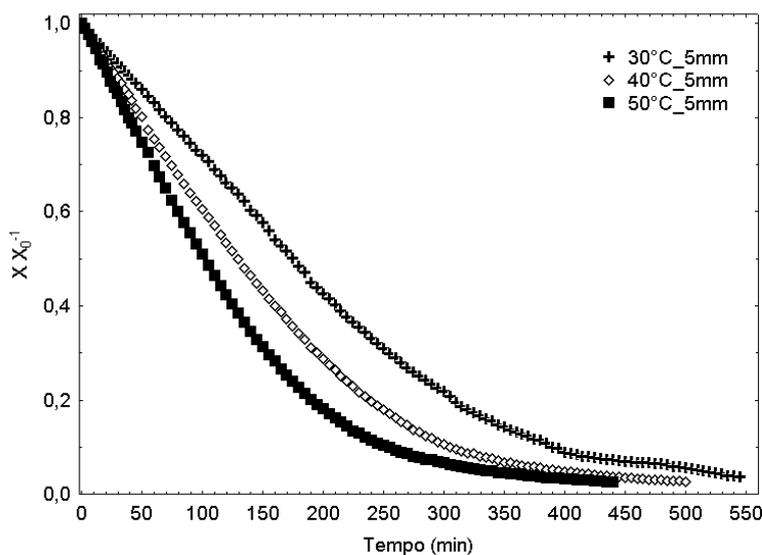


Figura 15: Curvas do adimensional de umidade das amostras de *Spirulina* sp., com espessura de 5 mm, em função do tempo para a secagem com bomba de calor.



Pode ser observado nas Figuras 13-15, que o tempo de operação diminuiu com o aumento da temperatura do ar de 30 a 50°C, para as diferentes espessuras estudadas, uma vez que a transferência de calor durante o processo foi aumentada. Comportamento similar durante a secagem com bomba de calor foi evidenciado por Fatouh et al. (2006) para malva, Phoungchandang, Nongsang e Sanchai (2009) para gengibre, Kaya e Aydin (2009) para folhas de ervas, Artnaseaw, Theerakulpisut e Benjapiyaporn (2010) para cogumelo e

pimentão, Zlatanovic, Komatina e Antonijevic (2013) para cubos de maçã e Shi, Zheng e Zhao (2013) para yacon.

O tempo necessário para atingir a umidade de $0,08 \pm 0,007 \text{ kg kg}^{-1}$ (b.u.) foi reduzido em 20, 23 e 8% com o aumento da temperatura do ar entre 30 e 40°C, para as espessuras de 1, 3 e 5 mm, respectivamente. Uma redução adicional ao tempo de secagem foi obtida quando a temperatura foi aumentada de 40 para 50°C, sendo de, aproximadamente, 13% para as três espessuras avaliadas.

Fatouh et al. (2006) observaram que o tempo de secagem necessário para desidratar malva, utilizando secador com bomba de calor, diminuiu 38% com o aumento da temperatura do ar de 45 para 55°C. Shi, Zheng e Zhao (2013) durante a secagem de yacon com bomba de calor, evidenciaram que o tempo de operação reduziu na faixa de 5 a 73%, devido ao aumento da temperatura do ar (5 a 45°C). Estes resultados apresentam maiores valores de redução de tempo durante a secagem do que os dados obtidos neste trabalho, provavelmente, devido ao maior potencial térmico (55°C) e a maior variação de temperatura utilizada no estudo.

Oliveira et al. (2009) durante a secagem convectiva tradicional de *Spirulina platensis* evidenciou que o tempo de secagem diminuiu 16 e 7% quando a temperatura do ar aumentou de 50 a 60°C para carga na bandeja de 4 e 6 kg m^{-2} , respectivamente. Este fato demonstra que a menor umidade absoluta do ar no interior do secador com bomba de calor proporciona maior redução do tempo de operação com o aumento da temperatura do ar, apesar do mesmo utilizar menor potencial térmico. Os resultados obtidos por Oliveira et al. (2009) corroboram com o fato de que a temperatura do ar apresenta menor efeito sobre a redução do tempo de operação na maior espessura/carga da amostra (5 mm) utilizada.

As Figuras 16-18, apresentam as taxa de secagem (N) em função da umidade das amostras para as temperaturas do ar de 30, 40 e 50°C, nas espessuras da bandeja de 1, 3 e 5 mm, respectivamente.

Figura 16: Curvas da taxa de secagem em função da umidade média das amostras de *Spirulina* sp., com espessura de 1 mm, para a secagem com bomba de calor.

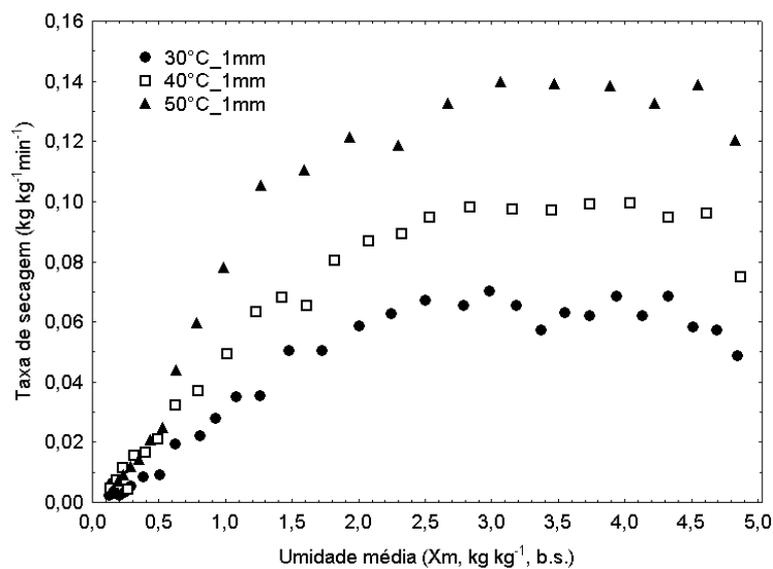


Figura 17: Curvas da taxa de secagem em função da umidade média das amostras de *Spirulina* sp., com espessura de 3 mm, para a secagem com bomba de calor.

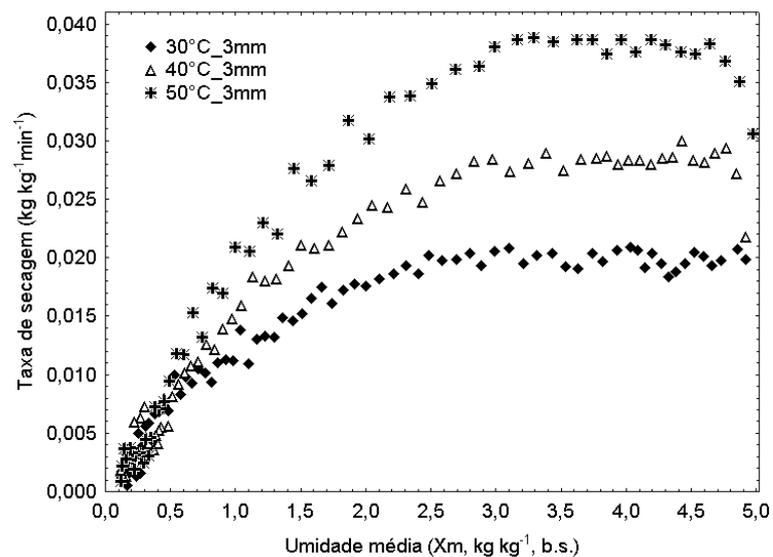
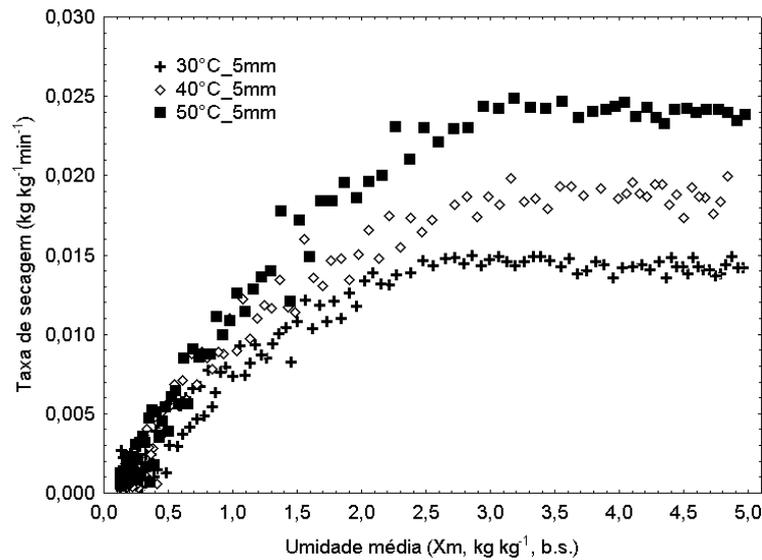


Figura 18: Curvas da taxa de secagem em função da umidade média das amostras de *Spirulina* sp., com espessura de 1 mm, para a secagem com bomba de calor.



Podem ser observados nas Figuras 16-18, a existência de um curto período de taxa constante delimitado pela umidade crítica (X_c). Este comportamento é típico para materiais com altos teores de umidade inicial como é o caso da microalga *Spirulina* sp. utilizada ($5,02 \pm 0,17 \text{ kg kg}^{-1}$, b.s.). Resultados similares foram obtidos por Dissa et al. (2010) durante a secagem convectiva de *Spirulina* à 50°C em amostras cilíndricas de diâmetros de 3, 4 e 6 mm. Desmorieux e Decaen (2005) evidenciaram o período de taxa constante durante a secagem de *Spirulina* apenas em condições de baixa temperatura (40°C) e baixa velocidade do ar (inferior a $2,5 \text{ m s}^{-1}$). Porém, a não existência do período de taxa constante durante a secagem convectiva de *Spirulina platensis* com temperatura do ar de 50 e 60°C foi evidenciada por Oliveira et al. (2008) e Oliveira et al. (2009). Isto ocorreu devido a baixa umidade da microalga no início da operação (ao redor de 3 kg kg^{-1} , b.s.), em ambos os estudos, e este fato foi possível, pois a biomassa, no final do cultivo, depois de filtrada foi prensada até atingir este teor de umidade.

O aumento da temperatura do ar de secagem provocou um aumento evidente nos valores da taxa de secagem (Figuras 16-18), assim, o tempo de secagem foi reduzido. Isto ocorre, pois as moléculas de água se movem mais rapidamente, como resultado de uma maior taxa de transferência de calor devido a maior temperatura utilizada, o que acelera a migração de água no interior da microalga. Os maiores valores da taxa de secagem foram observados no período inicial da operação e diminuíram nas últimas fases devido a baixa difusividade de umidade no final do processo. Resultados comparáveis têm sido relatados para diferentes

produtos, tais como alga vermelha *Gelidium sesquipedale* (MOHAMED et al., 2008), cenoura (ZIELINSKA; MARKOWSKI, 2010), peras (MRAD et al., 2012), yancon (SHI, ZHENG; ZHAO, 2013), cubos de maçã (ZLATANOVIC, KOMATINA; ANTONIJEVIC, 2013) e *Spirulina* (DESMORIEUX; DECAEN, 2005; OLIVEIRA et al. 2009).

Pode ser observado nas Figuras 16-18, que a umidade crítica (X_c) foi influenciada pela temperatura do ar, e apresentaram valores de, aproximadamente, $2,50 \text{ kg kg}^{-1}$ (b.s.), $2,71 \text{ kg kg}^{-1}$ (b.s.) e $3,07 \text{ kg kg}^{-1}$ (b.s.) para 30, 40 e 50°C , respectivamente, nas diferentes espessuras utilizadas. Porém, o tempo de duração da taxa constante representou 19, 25 e 31% do tempo total de secagem, sendo que o menor valor foi verificado para a maior temperatura do ar de secagem. Isto demonstra que a secagem de *Spirulina* sp. com bomba de calor, nas temperaturas de 30, 40 e 50°C , ocorreu em sua maioria no período de taxa decrescente, logo, a difusão é o mecanismo físico dominante desta operação. Comportamento similar foi evidenciado em outros estudos de secagem de *Spirulina* (DESMORIEUX; DECAEN, 2005; DISSA et al., 2010) e de uma suspensão de três espécies de algas verdes (VISWANATHAN et al., 2012).

6.2.2 Efeito da espessura da bandeja

A influência da espessura da bandeja de *Spirulina* sp. durante a secagem convectiva com bomba de calor pode ser visualizada na Tabela 5, através dos parâmetros que caracterizam a operação.

Pode ser observado na Tabela 5, que o aumento da espessura da bandeja resultou simultaneamente em um aumento significativo do tempo de operação e em uma diminuição ($p \leq 0,05$) da taxa de secagem. Comportamento similar foi evidenciado na secagem com bomba de calor por Fatouh et al. (2006) para malva com carga de amostra variando de $3,5$ a 28 kg m^{-2} e por Shi et al. (2008) para peixe com carga de amostra entre 1 e 8 kg m^{-2} . Este fato também foi observado durante a secagem convectiva tradicional de *Spirulina* por Oliveira et al. (2009) para valores de carga de amostra de 4 e 6 kg m^{-2} , por Dissa et al. (2010) para amostras de 3 , 4 e 6 mm e por Oliveira et al. (2010) para amostras 3 , 5 e 7 mm .

Tabela 5: Efeito da espessura da bandeja nos parâmetros da secagem de *Spirulina* sp. com bomba de calor.

Temperatura (°C)	Espessura (mm)	t_{total} (min)	N_c (kg kg ⁻¹ min ⁻¹)	X_c (kg kg ⁻¹)	t_c (min)
30	1	125 ± 5 ^a	0,065 ± 0,001 ^a	2,50 ± 0,04 ^a	39 ± 3 ^a
	3	375 ± 5 ^b	0,020 ± 0,002 ^b	2,52 ± 0,02 ^a	115 ± 5 ^b
	5	545 ± 5 ^c	0,014 ± 0,002 ^c	2,48 ± 0,01 ^a	175 ± 5 ^c
40	1	100 ± 5 ^d	0,100 ± 0,001 ^d	2,71 ± 0,03 ^b	24 ± 3 ^d
	3	290 ± 5 ^e	0,028 ± 0,002 ^e	2,75 ± 0,04 ^b	80 ± 5 ^e
	5	500 ± 5 ^f	0,019 ± 0,001 ^f	2,68 ± 0,02 ^b	115 ± 5 ^b
50	1	85 ± 5 ^g	0,140 ± 0,002 ^g	3,06 ± 0,01 ^c	16 ± 3 ^f
	3	255 ± 5 ^h	0,039 ± 0,001 ^h	3,09 ± 0,03 ^c	50 ± 5 ^b
	5	440 ± 5 ⁱ	0,024 ± 0,002 ⁱ	3,00 ± 0,05 ^c	80 ± 5 ^e

*Valor médio ± erro padrão (em duplicata). Letras iguais em mesma coluna ($p > 0,05$). Letras diferentes em mesma coluna ($p \leq 0,05$). N_c : taxa constante de secagem; X_c : umidade crítica; t_c : tempo da taxa constante.

O aumento da bandeja de amostra de 1 para 3 mm apresentou efeito similar sobre o tempo de operação, para as amostras de microalga desidratadas nas temperaturas de 30, 40 e 50°C, uma vez que os valores foram aumentados em 67%, para todas as temperaturas estudadas. Já, o aumento das espessuras da bandeja de 3 para 5 mm aumentou em 37 e 42% do tempo total de secagem, para as temperaturas de 30 e 40-50°C, respectivamente.

Os valores da umidade crítica (X_c) foram alcançados após tempos críticos (t_c) de secagem, ambos mostrados na Tabela 5. Pode ser observado que os valores de X_c não apresentaram diferença significativa ($p > 0,05$) para as espessuras de 1, 3 e 5 mm, durante a secagem a 30, 40 e 50°C. Isto demonstra que a umidade crítica não foi influenciada pela espessura da bandeja. A literatura sobre os valores da umidade crítica durante a secagem parece ser contraditória. Dissa et al. (2010) durante a secagem de *Spirulina* evidenciaram que os valores de X_c aumentaram com o aumento da espessura. Fatouh et al. (2006) afirmam que os valores da umidade crítica foram diminuídos quando a carga de amostra foi aumentada durante a secagem de malva.

O aumento da espessura da bandeja aumentou os valores do tempo do período de taxa constante (t_c), uma vez que o tempo total destes experimentos foi superior aos encontrados para as menores espessuras. Porém, o aumento da espessura da bandeja não apresentou efeito significativo ($p > 0,05$) sobre parcela de t_c no tempo total de secagem, sendo que os valores foram de 31, 24 e 19%, respectivamente, para as temperaturas de 30, 40 e 50°C, nas três espessuras estudadas. Resultados semelhantes foram evidenciados por Dissa et al. (2010) durante a a secagem de *Spirulina*. Os autores observaram que o tempo da taxa constante representou, aproximadamente, 17% do tempo total de operação para as espessuras de 3, 4 e 6 mm.

6.2.3 Ajuste dos modelos as curvas de secagem

Os valores da umidade de equilíbrio (X_e) foram obtidos através de ensaios dinâmicos de secagem, com duração de 24 h, para garantir valores constantes de massa. Os valores de foram de 0,05, 0,03 e 0,02 kg kg⁻¹ (base seca), respectivamente, para as temperaturas de 30, 40 e 50°C. O conteúdo de umidade obtidos nas diferentes temperaturas do ar e espessuras da bandeja durante a secagem de *Spirulina* sp. com bomba de calor foram convertidos para adimensional de água livre (Equação 10) e ajustados aos modelos matemáticos propostos (Equações 5, 6, 7, 8 e 9). Os modelos de Page (Equação 6) e Midilli, Kucuk e Yapar (Equação 9) forneceram valores da constante de secagem não significativos ($p > 0,05$) na análise, logo, estes modelos foram retirados do estudo, uma vez que não apresentam validade estatística. Os valores da constante de secagem e dos parâmetros de ajuste para cada modelo utilizado, bem como os valores de R^2_{ajust} , SSQ e AIC, estão apresentados na Tabela 6.

Na Tabela 6, pode ser observado que os modelos de Henderson e Pabis e logarítmico apresentaram os maiores valores do coeficiente de determinação ($R^2_{ajust} > 0,99$). Porém, entre os modelos estudados, o logarítmico forneceu os menores valores da soma dos erros ao quadrado (SSQ) e do critério de informação de Akaike (AIC), para todos os experimentos realizados. Portanto, o modelo logarítmico pode ser empregado para representar o comportamento da secagem em camada delgada de *Spirulina* sp. com bomba de calor, para a gama de temperaturas do ar e espessuras da bandeja utilizadas. A qualidade do ajuste deste modelo ocorreu, provavelmente, devido a uma constante (c) ter sido acoplada a função exponencial (VEGA-GÁLVEZ et al. 2008).

Tabela 6: Resultados estatísticos obtidos a partir dos modelos de secagem em camada delgada nas diferentes condições de secagem.

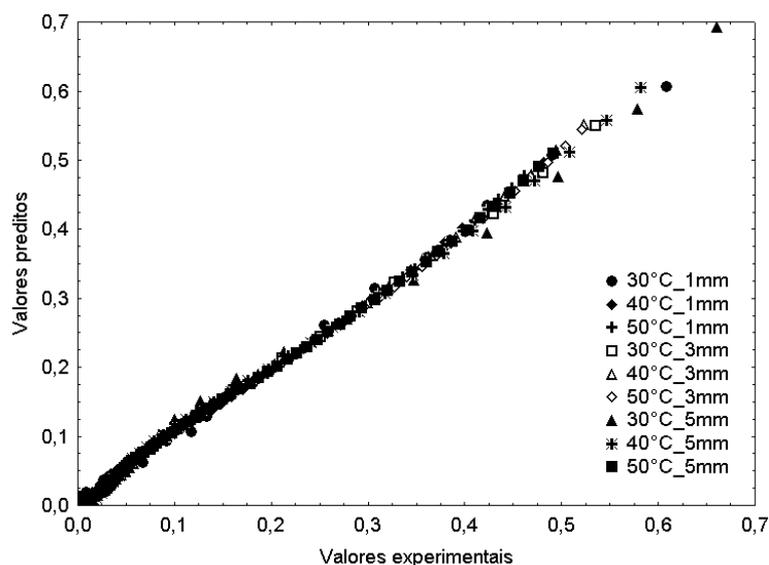
Modelo	Constantes*	T(°C)	E (mm)	R ² _{ajust}	SSQ	AIC
Lewis	K = 0,0223 ± 0,0004	30	1	0,9223	0,0817	-94,86
	K = 0,0329 ± 0,0003	40	1	0,9664	0,0367	-116,50
	K = 0,0421 ± 0,0003	50	1	0,9549	0,0693	-104,41
	K = 0,0080 ± 0,0002	30	3	0,9345	0,1382	-306,31
	K = 0,0101 ± 0,0004	40	3	0,9516	0,0913	-255,41
	K = 0,0130 ± 0,0006	50	3	0,9675	0,0740	-256,88
	K = 0,0055 ± 0,0002	30	5	0,9454	0,1410	-461,42
	K = 0,0069 ± 0,0005	40	5	0,9638	0,1224	-494,16
Henderson e Pabis	K = 0,0084 ± 0,0001	50	5	0,9784	0,0760	-713,64
	K = 0,0387 ± 0,0003; a = 2,59 ± 0,04	30	1	0,9946	0,0056	-139,91
	K = 0,0476 ± 0,0002; a = 1,75 ± 0,03	40	1	0,9976	0,0025	-164,93
	K = 0,0640 ± 0,0005; a = 1,82 ± 0,01	50	1	0,9964	0,0053	-148,99
	K = 0,0127 ± 0,0002; a = 2,38 ± 0,03	30	3	0,9920	0,0168	-413,61
	K = 0,0149 ± 0,0005; a = 1,97 ± 0,04	40	3	0,9965	0,0065	-364,26
	K = 0,0179 ± 0,0003; a = 1,65 ± 0,02	50	3	0,9975	0,0055	-361,06
	K = 0,0083 ± 0,0004; a = 2,22 ± 0,03	30	5	0,9956	0,0113	-645,84
	K = 0,0098 ± 0,0005; a = 1,81 ± 0,02	40	5	0,9970	0,0103	-682,28
	K = 0,0111 ± 0,0002; a = 1,53 ± 0,03	50	5	0,9990	0,0034	-491,45
Logarítmico	K = 0,0347 ± 0,0002; a = 2,28 ± 0,03; c = -0,022 ± 0,002	30	1	0,9949	0,0049	-140,59
	K = 0,0419 ± 0,0005; a = 1,57 ± 0,01; c = -0,027 ± 0,001	40	1	0,9991	0,0009	-181,38
	K = 0,0617 ± 0,0003; a = 1,77 ± 0,02; c = -0,009 ± 0,004	50	1	0,9964	0,0050	-150,69
	K = 0,0092 ± 0,0005; a = 1,70 ± 0,04; c = -0,067 ± 0,003	30	3	0,9988	0,0026	-508,61
	K = 0,0121 ± 0,0004; a = 1,63 ± 0,02; c = -0,044 ± 0,002	40	3	0,9993	0,0014	-426,27
	K = 0,0162 ± 0,0002; a = 1,53 ± 0,03; c = -0,021 ± 0,004	50	3	0,9985	0,0032	-381,15
	K = 0,0066 ± 0,0001; a = 1,71 ± 0,02; c = -0,046 ± 0,003	30	5	0,9990	0,0025	-755,15
	K = 0,0086 ± 0,0003; a = 1,59 ± 0,05; c = -0,025 ± 0,002	40	5	0,9987	0,0044	-746,16
K = 0,0105 ± 0,0005; a = 1,47 ± 0,04; c = -0,009 ± 0,001	50	5	0,9993	0,0024	-735,11	

*Valor médio ± erro padrão (em duplicata); K: constante de secagem (min⁻¹); a, b, n: parâmetros de ajuste; R²_{ajust}: coeficiente de determinação ajustado; SSQ: soma dos erros ao quadrado; AIC: critério de informação de Akaike.

Estes e outros modelos matemáticos têm sido utilizados por outros pesquisadores em estudos de secagem de algas e microalgas. Vega-Galvéz et al. (2008) investigou a cinética da secagem convectiva da alga *Macrocystis pyrifera*, e evidenciou que os modelos de Midilli, Kucuk e Yapar e logarítmico foram os que apresentaram melhor ajuste, dentre os estudados (Newton, Henderson e Pabis, Page, logarítmico, Midilli e Kucuk e Page modificado). Viswanathan et al. (2012) durante a secagem de microalgas observaram que o modelo de Page apresentou melhor ajuste aos dados experimentais do que os modelos de Newton e Henderson e Pabis. Provavelmente, os diferentes métodos de secagem, as diferentes condições de operações e as particularidades de cada biomassa, contribuíram para estas diferenças.

Para avaliar o modelo logarítmico, foram plotados os valores do adimensional de água livre (Y), experimentais e preditos pelo modelo, e estão apresentados na Figura 19.

Figura 19: Comparação entre os valores do adimensional de água livre (Y) experimentais e preditos pelo modelo logarítmico, para as temperaturas do ar de 30, 40 e 50°C e espessura de 1, 3 e 5 mm.



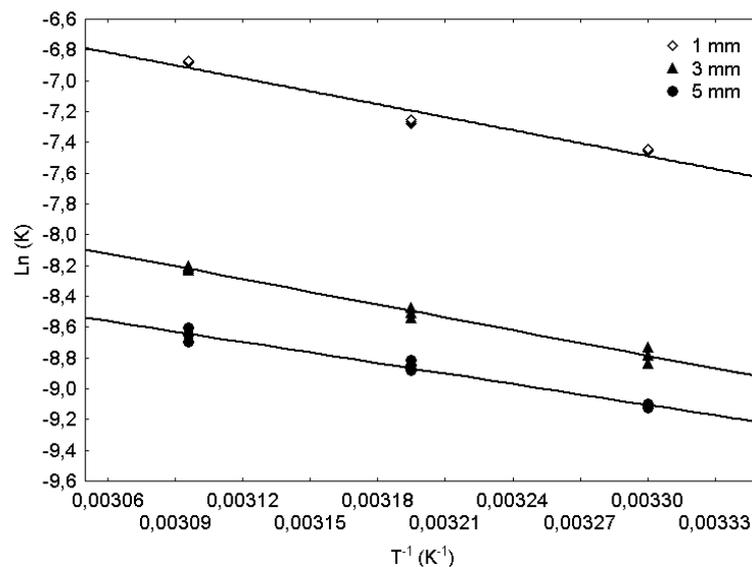
Pode ser observado na Figura 19, que ocorreu uma boa concordância dos valores experimentais e preditos. Isto porque, os pontos ficaram em torno de uma linha reta de 45°, ou seja, do ajuste ideal (experimentais = preditos). Esta tendência fornece uma evidência adicional ao fato de o modelo logarítmico ser adequado para prever a secagem de *Spirulina* sp.. Resultados semelhantes, para a secagem com bomba de calor, foram relatados por Ceylan, Aktas e Dogan (2007) para o modelo de Newton (kiwi) e o modelo de Page (abacate

e babana), por Xanthopoulos, Oikonomou e Lambrinos (2007) para o modelo logarítmico durante a desidratação de figo, e por Artnaseaw, Theerakulpisut e Benjapiyaporn (2010) e Shi, Zheng, Zhao (2013) para o modelo de Midilli, Kucuk e Yapar durante a secagem de cogumelo/pimentão e yacon, respectivamente.

6.2.4 Energia de ativação

O valor da energia de ativação (E_a) foi calculado utilizando o logaritmo dos valores das constantes de secagem e o inverso da temperatura absoluta do ar de secagem (Equação 12), para as espessuras de 1, 3 e 5 mm, como mostrado na Figura 20.

Figura 20: Curvas dos valores de $\ln(K)$ em função do inverso da temperatura do ar de secagem, para as espessuras de 1, 3 e 5 mm.



Na Figura 20, pode ser observado que a temperatura do ar de secagem influenciou a constante de secagem. Isto ocorreu, pois o parâmetro K representa a velocidade de difusão de água no material quando a resistência externa a transferência de massa do ar é desprezível, e quanto mais alto seu valor maior será a variação da umidade e menor o tempo de operação (MANDALA, ANAGNOSTARAS e OIKONOMOU, 2005). Os ajustes da Equação 12 aos dados experimentais apresentaram valores de coeficiente de determinação (R^2) de 0,9766, 0,9907 e 0,9868, para as espessuras de 1, 3 e 5 mm, respectivamente. Os valores das energias de ativação (E_a) foram determinados a partir da declividade das retas, para as espessuras de 1, 3 e 5 mm, sendo os valores de 23,3, 23,0 e 19,9 kJ mol^{-1} , respectivamente. Os valores das

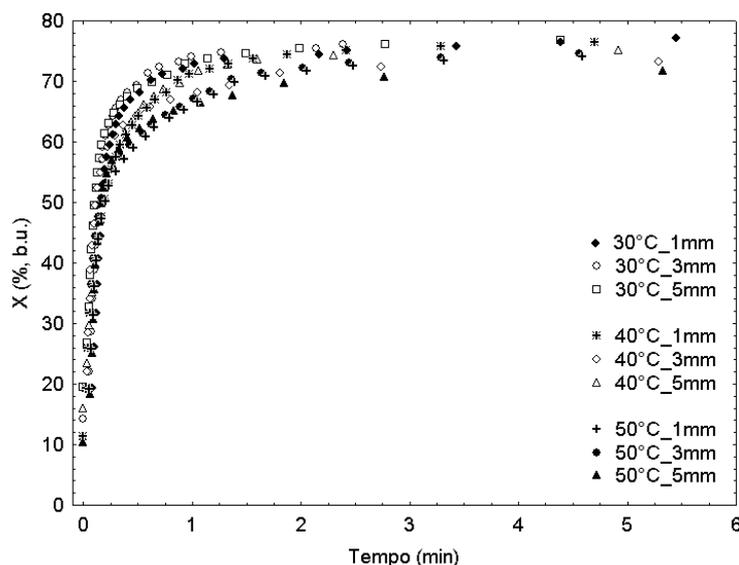
energias de ativação encontrados ficaram dentro da faixa apresentada por Chirife (1983) para vários produtos alimentícios, que é de 14,2 a 39,7 kJ mol⁻¹. Oliveira (2010) durante a secagem convectiva tradicional de *Spirulina*, com temperaturas do ar de 50, 60 e 70°C, determinou valores de energia de ativação de 47,9 kJ mol⁻¹. Isto demonstra que a secagem com bomba de calor apresentou maior facilidade de remoção de umidade da microalga durante a operação.

Os valores de energia de ativação encontrados são similares aos valores citados na literatura por Vega-Galvéz et al. (2008) para a secagem convectiva *Macrocystis pyrifera* (19,9 kJ mol⁻¹). Lemus et al. (2008) durante a secagem da alga *Gracilaria* evidenciou valores de 12,3 a 38,6 kJ mol⁻¹, que variam em função dos modelos utilizados para descrever a cinética da operação. O valor de energia de ativação encontrado por Castell-Pallou e Simal (2011), para a secagem de queijo com bomba de calor, foi de 34,1 kJ mol⁻¹, e este valor foi superior aos obtidos neste estudo, provavelmente, devido a menor faixa de temperatura estudada pelos autores (0, 4, 8 e 12°C) e a composição do material.

6.2.5 Reidratação

Os experimentos de reidratação foram realizados utilizando as amostras obtidas nos ensaios de secagem da *Spirulina* sp. com bomba de calor, com temperaturas do ar de 30, 40 e 50°C e espessura da bandeja de 1, 3 e 5 mm. As curvas que descrevem o comportamento da reidratação da microalga desidratada estão apresentadas na Figura 21.

Figura 21: Curvas de reidratação das amostras de *Spirulina* sp. desidratadas nas temperaturas do ar de 30, 40 e 50°C e espessuras de 1, 3 e 5 mm.



Pode ser observado na Figura 21, que em todos os experimentos, o tempo necessário para a microalga absorver a maior quantidade de água foi de 1 a 2 min. Em seguida, a taxa de reidratação diminuiu e o teor de umidade atingiu um nível constante. Este comportamento assintótico está relacionado com a diminuição da força motriz para a transferência de água a medida que a reidratação progride e o sistema está perto de equilíbrio. Os valores de umidade de saturação foram de 71 a 76% (m/m, b.u.), o que correspondeu a um percentual de reidratação de 85 a 91% da umidade da microalga *in natura*. A elevada capacidade de reidratação ocorreu, provavelmente, devido à preservação das células da microalga, resultantes da secagem em baixa temperatura e curto tempo de secagem (PHOUNGCHANDANG; SAENTAWEESSUK, 2011). Teoricamente, se não há efeitos adversos sobre a estrutura do tecido, o produto absorverá água na mesma quantidade que o seu estado inicial (HAWLADER, PERERA; TIAN, 2006). No entanto, a capacidade de reidratação é reduzida a medida que o produto fica mais seco, possivelmente devido ao colapso da estrutura celular.

A reidratação não foi influenciada pela espessura da amostra, porém o aumento da temperatura do ar de secagem resultou em menor capacidade de reidratação das amostras. Comportamento similar foi descrito por Phoungchandang e Saentaweessuk (2011) durante a secagem com bomba de calor de gengibre (40, 50 e 60°C), uma vez que os autores evidenciaram que a maior capacidade de reidratação foi obtida na menor temperatura do ar utilizada. Artnaseaw, Theerakulpisut e Benjapiyaporn (2010), durante a secagem com bomba de calor, observaram que a temperatura de secagem teve pouco efeito na capacidade de reidratação de cogumelo e pimentão ($p > 0,05$) para o intervalo de temperatura estudado (50-65°C). Vega-Gálvez et al. (2012) durante a secagem tradicional de maçã (40-85°C; 0,5-1,5 m s⁻¹), também, relataram que a reidratação das amostras não foi influenciada ($p > 0,05$) pelos parâmetros operacionais estudados.

6.2.6 Parâmetros de cor

Os valores de luminosidade, a^* , b^* e ângulo Hue encontrados para a *Spirulina in natura* foram de 24,66±0,18, -6,70±0,12, 8,58±0,06, e 127,98±0,36, respectivamente. A Tabela 7 apresenta os valores dos parâmetros de cor das amostras desidratadas nas diferentes temperaturas (30, 40 e 50°C) e espessuras (1, 3 e 5 mm).

Pode ser observado na Tabela 7, que a cromaticidade a^* apresentou valores negativos, mostrando uma tendência da tonalidade verde, e cromaticidade b^* mostrou tendência à tonalidade amarela devido aos valores positivos. A cor da *Spirulina* sofreu efeito durante a secagem com bomba de calor, pois os valores dos parâmetros L^* e b^* encontrados para a microalga desidratada foram significativamente inferiores ($p \leq 0,05$) aos encontrados na amostra antes da secagem. Os valores da coordenada a^* , também, apresentaram diferença entre a amostra *in natura* e seca, porém ocorreu um aumento destes valores. Isto resulta na redução dos valores do ângulo Hue, correspondendo a uma diminuição na intensidade do verde e um aumento no tom amarelado. Este fato pode ser explicado pela deterioração da clorofila, um pigmento fotossintético presente em todas as espécies de cianobactérias. No entanto, este pigmento é altamente suscetível à degradação durante o processamento térmico. A conversão da clorofila em outros derivados resulta em uma mudança de verde brilhante a amarelo oliva, que é percebido como uma perda de qualidade (KING, LIU; LIU, 2001).

Tabela 7: Valores de luminosidade (L), cromaticidade a^* e b^* e ângulo Hue das amostras de *Spirulina* sp. desidratadas em secador com bomba de calor.

Experimento (n°)	Temperatura (°C)	Espessura (mm)	(L*) **	(a*) **	(b*) **	Hue**
1	30	1	13,9±0,2 ^a	-0,40±0,03 ^a	3,34±0,06 ^a	96,7±0,3 ^a
2	30	3	21,1±0,3 ^b	-1,50±0,03 ^b	6,98±0,04 ^b	102,1±0,3 ^b
3	30	5	21,3±0,5 ^b	-3,25±0,16 ^c	7,31±0,26 ^{bc}	113,9±0,5 ^c
4	40	1	16,4±0,1 ^c	-0,62±0,02 ^a	4,71±0,01 ^d	97,4±0,2 ^a
5	40	3	19,8±0,2 ^{de}	-1,04±0,08 ^d	5,68±0,14 ^e	100,3±0,5 ^b
6	40	5	21,6±0,2 ^b	-3,50±0,18 ^{ce}	7,62±0,16 ^c	114,6±1,0 ^{cd}
7	50	1	21,1±0,2 ^b	-2,42±0,05 ^f	7,29±0,09 ^{bc}	108,3±0,2 ^e
8	50	3	18,7±0,3 ^e	-2,48±0,12 ^f	6,38±0,16 ^f	111,2±0,5 ^f
9	50	5	21,9±0,5 ^b	-3,68±0,09 ^e	7,44±0,09 ^{bc}	116,3±0,8 ^d

**Valor médio ± desvio padrão (n=2). Letras iguais em mesma coluna ($p > 0,05$). Letras diferentes em mesma coluna ($p \leq 0,05$).

Quando comparado, isoladamente, a mesma temperatura do ar utilizada, pode-se observar que a espessura influenciou significativamente a cor das amostras, uma vez que os

valores de ângulo Hue obtidos nos experimentos de 1 mm mostram que o produto obtido nesta condição é o que mais se distancia da *Spirulina in natura*, apresentando uma perda de tonalidade entre 16 a 24% para as temperaturas de 50 a 30°C, respectivamente.

Os experimentos com temperaturas do ar de 40 e 50°C e espessura de 5 mm não apresentaram diferença significativa ($p>0,05$) entre os valores de ângulo Hue. Isto demonstra que o uso de maiores espessuras da bandeja, durante a secagem com bomba de calor, acarreta menor perda da cor da microalga, e, provavelmente, isto estará relacionado com a preservação dos compostos presentes na *Spirulina*. Este fato não foi evidenciado na temperatura de 30°C devido ao longo tempo de operação, aproximadamente, 9 e 24% superior ao tempo obtido nas temperaturas de 40 e 50°C, respectivamente.

6.2.7 Otimização da SBC

Os resultados obtidos a partir do planejamento experimental 3^2 para as respostas estudadas estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Valores das respostas da matriz do planejamento experimental utilizado na secagem de *Spirulina* sp. com bomba de calor.

Experimento (n°)	T (°C)	E (mm)	FC (mg g ⁻¹)	CFT (µg _{EAG} g _{amostra seca} ⁻¹)	AAT (% inibição)	ΔE
1	30	1	3,87±0,04	456±35	7,7±0,3	13,51±0,18
2	30	3	7,90±0,02	798±46	20,5±0,4	6,50±0,16
3	30	5	5,05±0,03	1557±51	36,3±0,2	4,99±0,58
4	40	1	6,88±0,05	594±46	11,5±0,6	10,96±0,10
5	40	3	18,63±0,04	1574±44	36,7±0,3	7,99±0,24
6	40	5	18,03±0,02	1324±39	40,9±0,4	4,59±0,31
7	50	1	7,33±0,03	634±42	13,8±0,6	7,63±3,34
8	50	3	18,26±0,04	1845±38	44,0±0,5	4,22±0,41
9	50	5	19,60±0,05	1508±33	52,6±0,4	5,71±0,18

* Valor médio ± desvio padrão (n=2). FC: ficocianina; CFT: compostos fenólicos totais; AAT: atividade antioxidante total; ΔE: diferença de cor.

As Tabelas 9-12 mostram a análise de variância (ANOVA) e as Figuras 22-25 apresentam os gráficos de Paretos para as respostas ficocianina, compostos fenólicos totais, atividade antioxidante total e diferença de cor, respectivamente, obtidas na secagem de *Spirulina* sp. com bomba de calor.

Tabela 9: ANOVA obtida na secagem de *Spirulina* sp. com bomba de calor para a resposta ficocianina.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média quadrática	Estatística F	p-valor
X_1 (L)	268,19	1	268,19	63939,59	< 0,01
X_1 (Q)	69,75	1	69,75	16629,22	< 0,01
X_2 (L)	201,72	1	201,72	48092,19	< 0,01
X_2 (Q)	92,29	1	92,29	22002,45	< 0,01
X_1 (L) X_2 (L)	61,49	1	61,49	14660,83	< 0,01
X_1 (L) X_2 (Q)	1,21	1	1,21	289,67	< 0,01
X_1 (Q) X_2 (L)	13,05	1	13,05	3112,15	< 0,01
X_1 (Q) X_2 (Q)	3,79	1	3,79	903,68	< 0,01
Falta de ajuste	0,0	1			
Erro puro	0,0378	9			
Total	711,54	17			

X_1 : efeito codificado da temperatura do ar; X_2 : efeito codificado da espessura da amostra; (L): efeito linear; (Q): efeito quadrático.

Figura 22: Gráfico de Pareto obtido na secagem de *Spirulina* sp. com bomba de calor para a resposta ficocianina. X_1 : efeito codificado da temperatura do ar; X_2 : efeito codificado da espessura da amostra; (L): efeito linear; (Q): efeito quadrático.

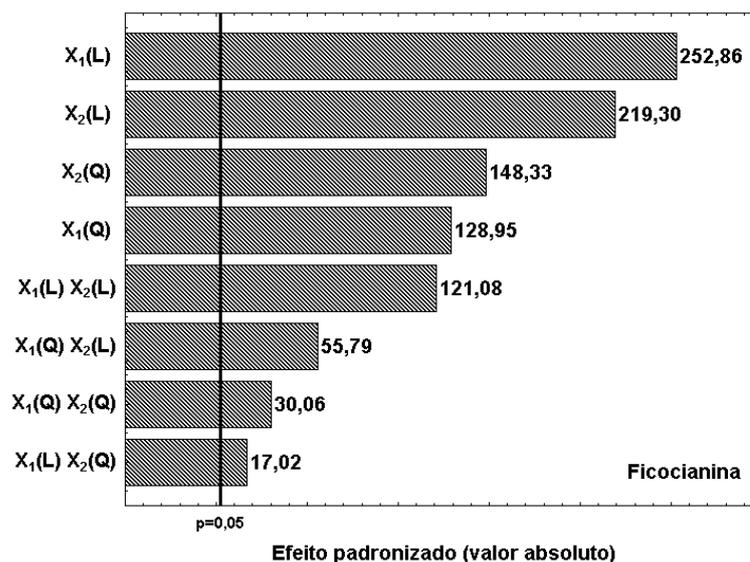


Tabela 10: ANOVA obtida na secagem de *Spirulina* sp. com bomba de calor para a resposta compostos fenólicos totais.

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	Estatística F	p-valor
X_1 (L)	460992	1	460992	131,19	< 0,01
X_1 (Q)	3844	1	3844	1,09	0,323
X_2 (L)	2439008	1	2439008	694,13	< 0,01
X_2 (Q)	619369	1	619369	176,27	< 0,01
X_1 (L) X_2 (L)	25765	1	25765	7,33	< 0,01
X_1 (L) X_2 (Q)	643538	1	643538	183,15	< 0,01
X_1 (Q) X_2 (L)	44204	1	44204	12,58	< 0,01
X_1 (Q) X_2 (Q)	98124	1	98124	27,92	< 0,01
Falta de ajuste	3844	1			
Erro puro	31624	9			
Total	4366468	17			

X_1 : efeito codificado da temperatura do ar; X_2 : efeito codificado da espessura da amostra; (L): efeito linear; (Q): efeito quadrático.

Figura 23: Gráfico de Pareto obtido na secagem de *Spirulina* sp. com bomba de calor para a resposta compostos fenólicos totais. X_1 : efeito codificado da temperatura do ar; X_2 : efeito codificado da espessura da amostra; (L): efeito linear; (Q): efeito quadrático.

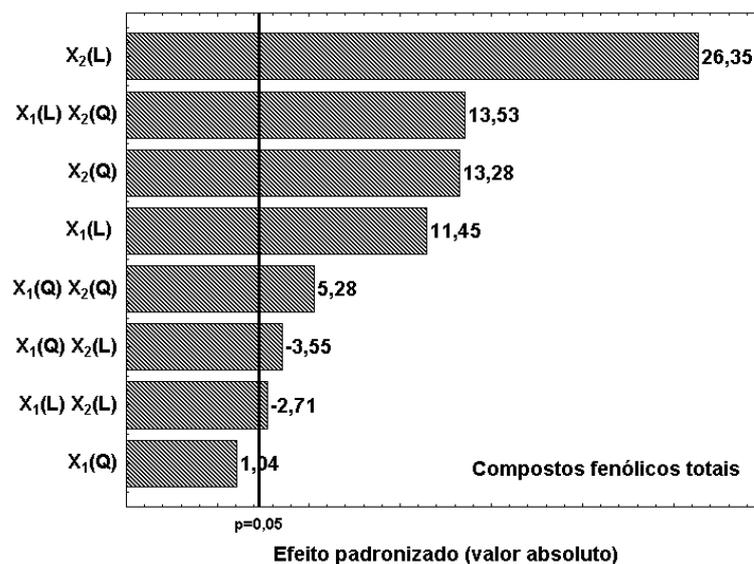


Tabela 11: ANOVA obtida na secagem de *Spirulina* sp. com bomba de calor para a resposta atividade antioxidante total.

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	Estatística F	p-valor
X_1 (L)	702,27	1	702,27	1892,34	< 0,01
X_1 (Q)	1,21	1	1,21	3,26	0,104
X_2 (L)	3123,41	1	3123,41	8416,38	< 0,01
X_2 (Q)	174,24	1	174,24	469,51	< 0,01
X_1 (L) X_2 (L)	52,02	1	52,02	140,17	< 0,01
X_1 (L) X_2 (Q)	100,86	1	100,86	271,78	< 0,01
X_1 (Q) X_2 (L)	12,33	1	12,33	33,22	< 0,01
X_1 (Q) X_2 (Q)	30,42	1	30,42	81,97	< 0,01
Falta de ajuste	1,20	1			
Erro puro	3,34	9			
Total	4200,10	17			

X_1 : efeito codificado da temperatura do ar; X_2 : efeito codificado da espessura da amostra; (L): efeito linear; (Q): efeito quadrático.

Figura 24: Gráfico de Pareto obtido na secagem de *Spirulina* sp. com bomba de calor para a resposta atividade antioxidante total. X_1 : efeito codificado da temperatura do ar; X_2 : efeito codificado da espessura da amostra; (L): efeito linear; (Q): efeito quadrático.

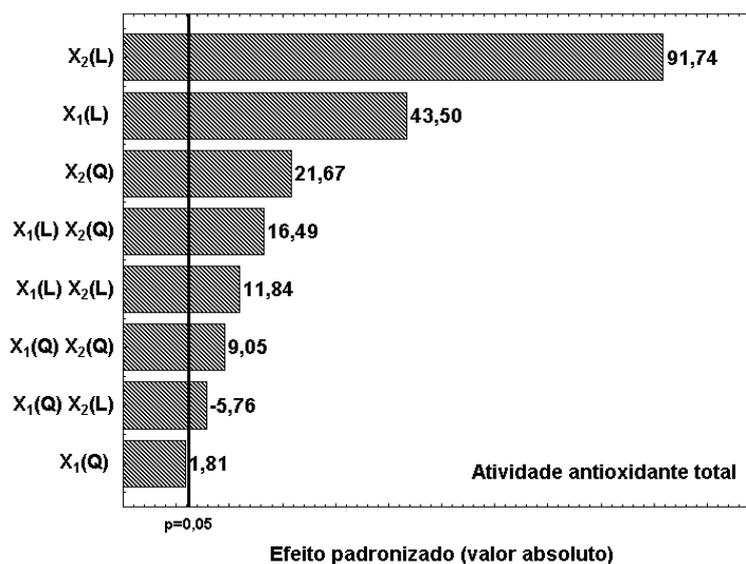
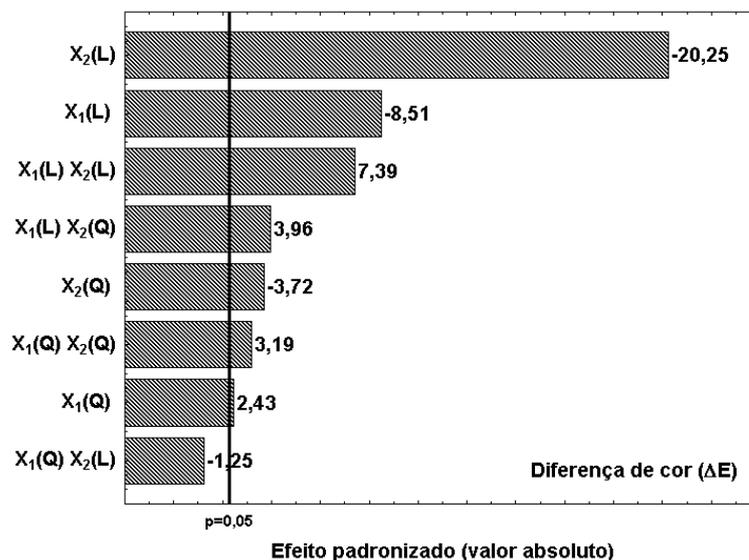


Tabela 12: ANOVA obtida na secagem de *Spirulina* sp. com bomba de calor para a resposta diferença de cor.

Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	Estatística F	p-valor
X_1 (L)	18,95	1	18,95	72,38	< 0,01
X_1 (Q)	1,54	1	1,54	5,90	< 0,01
X_2 (L)	107,34	1	107,34	409,97	< 0,01
X_2 (Q)	3,62	1	3,62	13,812	< 0,01
X_1 (L) X_2 (L)	14,31	1	14,31	54,65	< 0,01
X_1 (L) X_2 (Q)	4,10	1	4,10	15,66	< 0,01
X_1 (Q) X_2 (L)	0,41	1	0,41	1,57	0,242
X_1 (Q) X_2 (Q)	2,66	1	2,66	10,16	< 0,01
Falta de ajuste	2,70	1			
Erro puro	2,36	9			
Total	155,30	17			

X_1 : efeito codificado da temperatura do ar; X_2 : efeito codificado da espessura da amostra; (L): efeito linear; (Q): efeito quadrático.

Figura 25: Gráfico de Pareto obtido na secagem de *Spirulina* sp. com bomba de calor para a resposta diferença de cor. X_1 : efeito codificado da temperatura do ar; X_2 : efeito codificado da espessura da amostra; (L): efeito linear; (Q): efeito quadrático.



Pode ser observado na Tabela 9 e Figura 22, que para a resposta ficocianina, os efeitos principais (lineares e quadráticos) e suas interações foram significativos ($p \leq 0,05$). O efeito quadrático da temperatura do ar de secagem ($X_1(Q)$) não foi significativo ($p > 0,05$) para os compostos fenólicos (Tabela 10 e Figura 23) e para a atividade antioxidante total (Tabela 11 e Figura 24). Na resposta diferença de cor (Tabela 12 e Figura 25), apenas a interação entre o efeito quadrático da temperatura do ar e o efeito linear da espessura ($X_1(Q) X_2(L)$) da amostra não foi significativa ($p > 0,05$) na análise.

Dentre os fatores estudados durante a secagem de *Spirulina* com bomba de calor, a temperatura do ar (efeito linear $X_1(L)$) apresentou a maior influência sobre a resposta ficocianina (Figura 22). Porém, o efeito linear da espessura da bandeja ($X_2(L)$) apresentou maior influência sobre os compostos fenólicos, atividade antioxidante total e cor (ΔE) presentes na microalga (Figuras 23-25).

Os modelos polinomiais de segunda ordem, utilizados para expressar as respostas investigadas (y) como uma função de variáveis independentes, (X_1 e X_2), são mostrados na Tabela 13.

Para verificar a predição e a significância destes modelos estatísticos (Equações 24-27) foram utilizados análise de variância (ANOVA) e teste F de Fischer, apresentados na Tabela 14.

Tabela 13: Modelos polinomiais de segunda ordem utilizados para expressar as respostas estudadas (y) em função de variáveis independentes.

Resposta	Modelo polinomial	Equação
FC	$y_1 = 18,63 + 5,18X_1 - 5,55X_1^2 + 5,75X_2 - 6,18X_2^2 + 2,77X_1X_2 - 0,67X_1X_2^2 - 2,21X_1^2X_2 + 2,06X_1^2X_2^2$	(24)
CFT	$y_2 = 1405,67 + 523,50X_1 + 365,0X_2 - 446,67X_2^2 + 56,75X_1X_2 - 491,25X_1X_2^2 + 128,75X_1^2X_2 + 79,75X_1^2X_2^2$	(25)
AAT	$y_3 = 33,73 + 11,75X_1 + 14,70X_2 - 7,53X_2^2 + 2,55X_1X_2 - 6,15X_1X_2^2 + 2,15X_1^2X_2 + 1,40X_1^2X_2^2$	(26)
ΔE	$y_4 = 7,9 - 0,43X_1 - 1,77X_2 - 0,20X_2^2 + 1,34X_1X_2 - 1,24X_1X_2^2 + 1,73X_1^2X_2^2$	(27)

FC: ficocianina; CFT: compostos fenólicos totais; AAT: atividade antioxidante total; ΔE : diferença de cor; X_1 : temperatura de secagem; X_2 : espessura da bandeja. X_1 : efeito codificado da temperatura do ar; X_2 : efeito codificado da espessura da amostra;

Tabela 14: Análise de variância (ANOVA) do modelo polinomial para as respostas ficocianina, compostos fenólicos, atividade antioxidante total e diferença de cor.

Fonte de Variação	Graus de liberdade	Soma quadrática	Média quadrática	F _{calculado}	F _{tabelado}
Ficocianina					
Regressão	7	711,503	101,643	26925,4	3,1
Resíduo	10	0,038	0,004		
Falta de ajuste	1	0,0			
Erro puro	9	0,038			
Total	17	711,540			
R ² = 0,9999					
Compostos fenólicos					
Regressão	7	4331000	618714,3	174,4	3,1
Resíduo	10	35468	3546,8		
Falta de ajuste	1	3844			
Erro puro	9	31624			
Total	17	4366468			
R ² = 0,9919					
Atividade antioxidante total					
Regressão	7	4195,6	599,364	1317,3	3,1
Resíduo	10	4,6	0,455		
Falta de ajuste	1	1,2			
Erro puro	9	3,3			
Total	17	4200,1			
R ² = 0,9989					
Diferença de cor					
Regressão	7	150	21,5	42,8	3,1
Resíduo	10	5	0,5		
Falta de ajuste	1	2,7			
Erro puro	9	2,4			
Total	17	155,3			
R ² = 0,9821					

Segundo Khuri e Cornell (1996), o modelo estatístico é preditivo quando o valor do F_{calculado} é pelo menos três a cinco vezes maior do que o valor tabelado. A Tabela 14 mostra que os modelos (Equação 24-27) são preditivos e significativos, devido aos altos valores do

$F_{\text{calculado}}$ e do coeficiente de determinação ($R^2 \geq 0,98$). Assim, as superfícies de resposta puderam ser geradas baseadas nos modelos polinomiais de segunda ordem, y_1 , y_2 , y_3 e y_4 (Tabela 13), para representar o conteúdo de ficocianina (Figura 26), compostos fenólicos totais (Figura 27), atividade antioxidante total (Figura 28) e diferença de cor (Figura 29), respectivamente.

Figura 26: Superfície de resposta (a) e curvas de contorno (b) para a ficocianina das amostras de *Spirulina* sp. desidratadas em secador com bomba de calor.

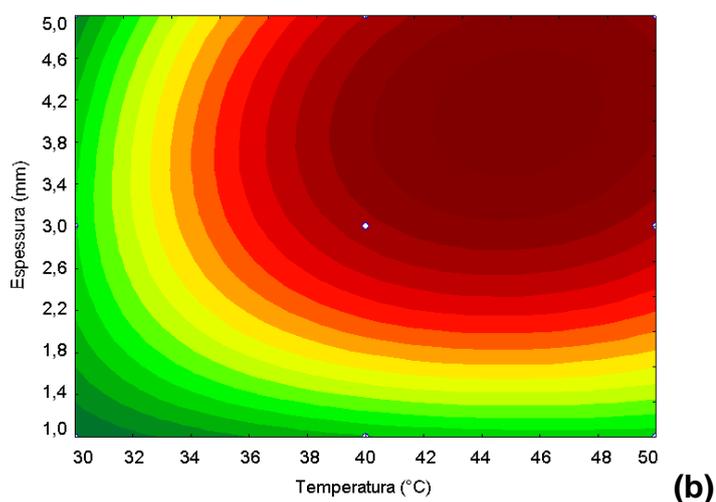
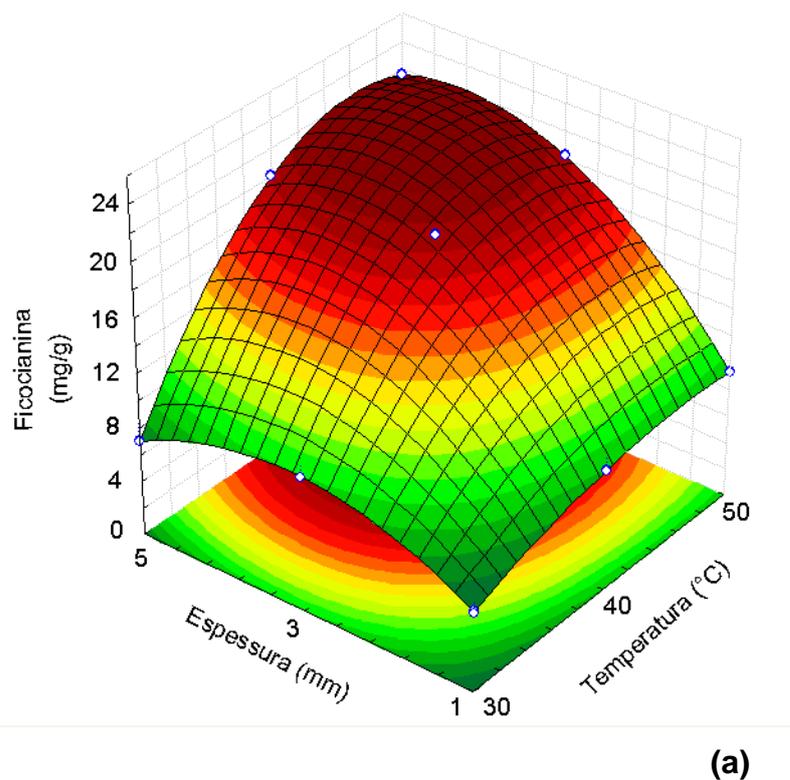


Figura 27: Superfície de resposta (a) e curvas de contorno (b) para os compostos fenólicos das amostras de *Spirulina* sp. desidratadas em secador com bomba de calor.

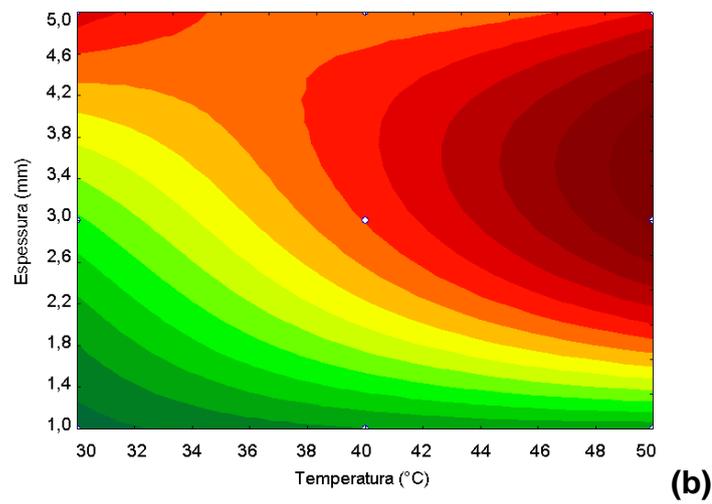
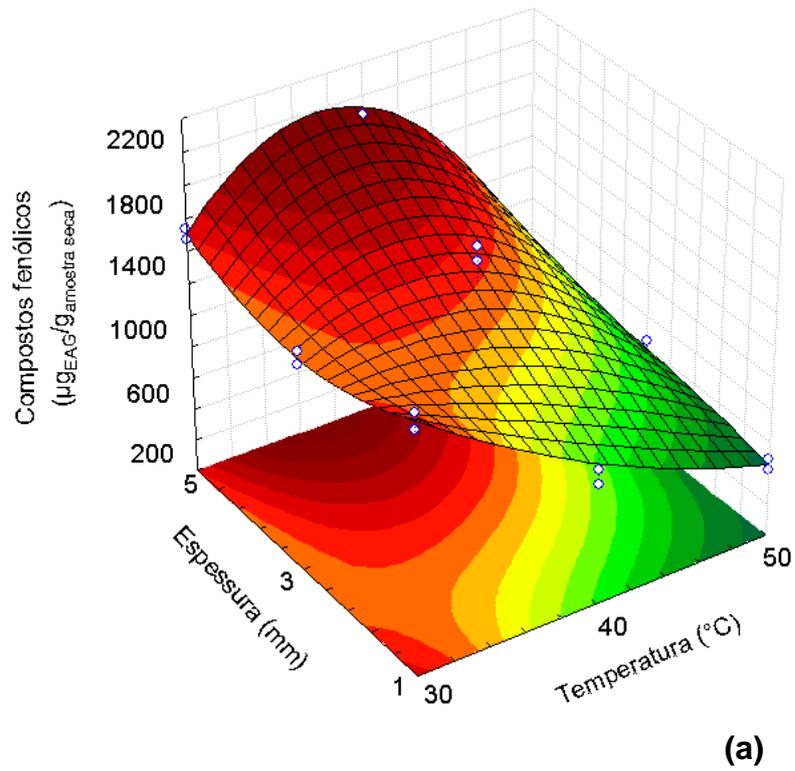
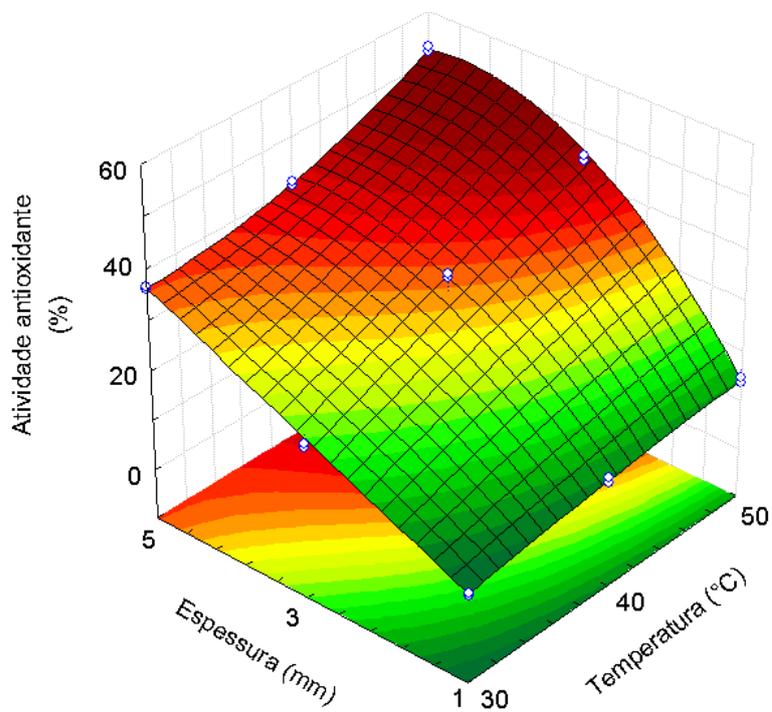
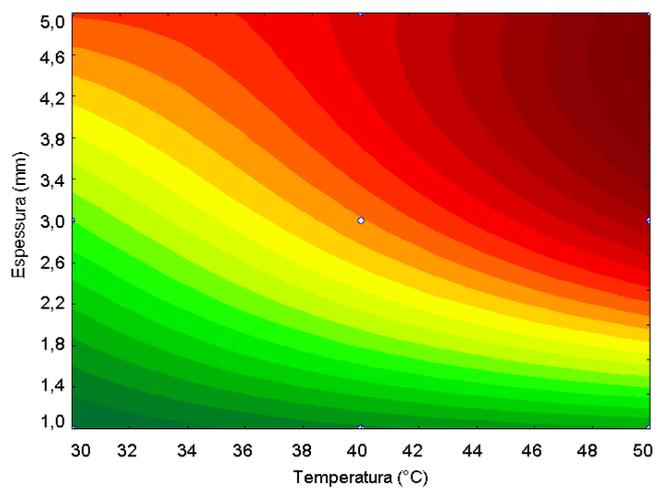


Figura 28: Superfície de resposta (a) e curvas de contorno (b) para a atividade antioxidante total das amostras de *Spirulina* sp. desidratadas em secador com bomba de calor.

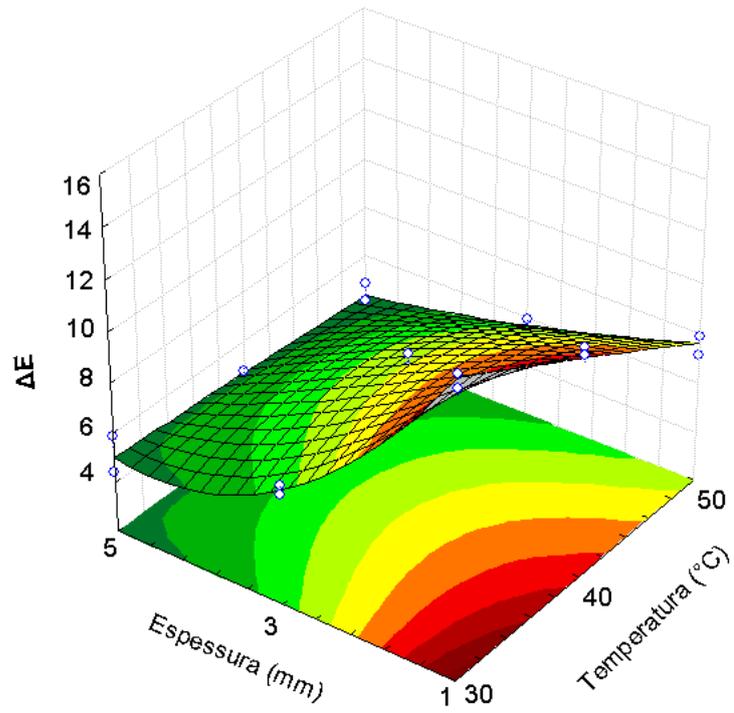


(a)

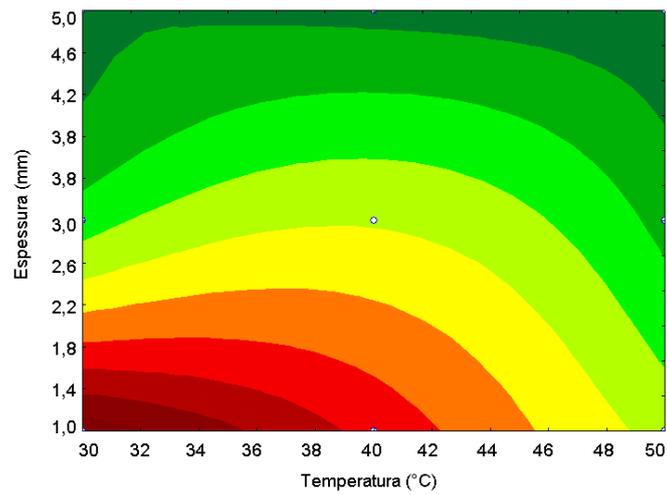


(b)

Figura 29: Superfície de resposta (a) e curvas de contorno (b) para a diferença de cor (ΔE) das amostras de *Spirulina* sp. desidratadas em secador com bomba de calor.



(a)



(b)

6.2.7.1 Ficocianina

A ficocianina é um corante natural azul e possui propriedades terapêuticas, incluindo antioxidantes, atividades anti-inflamatórias e anti-câncer (MIRANDA et al., 1998). Os valores de ficocianina encontrados na *Spirulina in natura* foi de $23,13 \pm 0,06 \text{ mg g}^{-1}$. Os valores desta ficobiliproteína nas amostras de microalga desidratada em secador com bomba de calor variou entre 3,9 a $19,6 \text{ mg g}^{-1}$ de acordo com os diferentes níveis dos fatores estudados (Tabela 8). A Figura 26 mostra que a maior degradação do conteúdo de ficocianina da *Spirulina* durante a secagem com bomba de calor foi em temperaturas do ar e em espessuras da bandeja inferiores à 40°C e 3 mm. A degradação da ficocianina depende do estado de agregação da proteína, que é influenciada por parâmetros tais como a luz, temperatura, pH e concentração de proteína (SARADA, PILLAI; RAVISHANKAR, 1999). A região ótima de trabalho, ou seja, obtenção de maiores valores de ficocianina, foi entre $40\text{-}50^\circ\text{C}$ e 3-5 mm. Oliveira et al. (2008) evidenciou a mesma temperatura de secagem (50°C) para a menor perda de ficocianina durante a secagem convectiva tradicional de *Spirulina platensis*, porém esta condição foi excluída pelos autores devido a umidade da microalga seca não ter atingido a umidade comercial.

Estudos demonstram que a ficocianina é degradada mais rapidamente em temperaturas mais elevadas. Sarada, Pillai e Ravishankar (1999) durante estudo da estabilidade da ficocianina em temperaturas de incubação de 10, 30, 45 e 55°C observaram que a ficocianina foi altamente instável em temperaturas iguais ou superiores a 45°C . Chaiklahan, Chirasuwan e Bunnag (2012) estudando a estabilidade da ficocianina em diferentes temperaturas (26 a 74°C) durante incubação de 30 min, evidenciou que na primeira fase (26- 43°C), as soluções de ficocianina mostraram uma lenta taxa de degradação, durante a segunda fase, a taxa de degradação aumentou drasticamente à medida que a temperatura foi aumentada de 47°C para 64°C . Na terceira fase (acima de 64°C) os aumentos na taxa de degradação foram mínimos. Logo, este estudo demonstrou que 47°C é a temperatura crítica para a estabilidade de soluções de ficocianina.

Estes estudos apresentam resultados contraditórios aos obtidos neste trabalho, uma vez que a maior perda de ficocianina durante a secagem de *Spirulina* ocorreu na faixa de menor degradação citada por Sarada, Pillai e Ravishankar (1999) e Chaiklahan, Chirasuwan e Bunnag (2012). Isto pode ser explicado, pois durante a secagem existem outros aspectos que são considerados, como o longo tempo de operação em temperaturas do ar muito baixas. Este

fato não foi estudado pelos autores, anteriormente citados, pois a cinética foi realizada em tempo constante de incubação.

Oliveira et al. (2010) durante a secagem convectiva tradicional de *Spirulina platensis* (50, 60 e 70°C; 3, 5 e 7 mm) obtiveram menores valores de perda percentual de ficocianina em temperatura de 55°C e na espessura de amostra de 3,7 mm. Neste ponto ótimo de temperatura, citado pelos autores, a perda de ficocianina foi de 37,4%, cerca de, 1,7 a 2,4 vezes superiores a perda ficocianina obtida na faixa de temperatura de 42 e 48°C em secador com bomba de calor.

Sarada, Pillai e Ravishankar (1999) estudou a extração de ficocianina de amostras de *Spirulina* desidratadas em diferentes métodos de secagem (secagem em fluxo transversal, *spray dried* e secagem em forno). A perda de ficocianina durante a desidratação da microalga foi de, aproximadamente, 55%, para os três métodos estudados. Este valor de perda de ficocianina corrobora com o estudo realizado por Oliveira et al. (2009), sendo, aproximadamente, 3,6 vezes superior ao obtido durante a secagem de *Spirulina* com bomba de calor.

Outro fator importante para o estudo das características da *Spirulina* durante a secagem com bomba de calor foi a espessura da bandeja durante a operação (Figura 26). Pode-se observar que o uso de maior espessura, provavelmente, protegeu a ficocianina no interior da amostra, evitando maiores danos térmicos. Porém, este fato não foi evidenciado por Oliveira et al. (2010), uma vez que os autores evidenciaram que as menores perdas de ficocianina foram obtidas nos menores valores de espessura de amostras (3,7 mm). Esta discrepância de resultados pode estar associada ao método de secagem utilizado pelos autores (secagem de bandeja tradicional). No secador com bomba de calor, o uso de espessuras maiores foram obtidos resultados promissores, devido ao maior gradiente de pressão de vapor d'água entre o interior do sólido e a corrente do ar de secagem, diminuir o tempo de operação e os efeitos do tratamento térmico.

6.2.7.2 Compostos fenólicos totais

Os compostos fenólicos são um dos grupos mais numerosos de metabólitos secundários de plantas e possuem um amplo espectro de atividade biológica, incluindo antioxidante, anti-inflamatória e antimicrobiana (KEPEKÇI E SAYGIDEGGER, 2012). O conteúdo de compostos fenólicos totais presente na *Spirulina* sp. *in natura* foi de 3032±41

$\mu\text{g}_{\text{EAG}} \text{g}_{\text{amostra seca}}^{-1}$. As amostras de microalga desidratadas em secador com bomba de calor apresentaram perdas de compostos fenólicos de, aproximadamente, 40 a 85% (Tabela 8). Pode ser observado na Figura 27 que a degradação dos compostos fenólicos foi favorecida pela menor temperatura do ar de secagem. Isto ocorreu, provavelmente, devido ao longo tempo de operação necessário para atingir a umidade de $11,2 \pm 0,2\%$ (m/m, b.u.). Comportamento similar foi descrito por Mrad et al. (2012) durante a secagem de pêra (30, 40, 50, 60 e 70°C). Os autores evidenciaram a máxima redução dos compostos fenólicos nas amostras secas a 30°C durante 10 h de operação.

Hii, Law e Suzannah (2012) durante a desidratação de grãos de cacau em secador com bomba de calor observaram elevado percentual de retenção (73%) do conteúdo total de polifenóis nas amostras secas em temperaturas de $28,2$ e $40,4^{\circ}\text{C}$. Amostras desidratadas a 56°C mostraram menor quantidade de polifenóis totais em comparação com o resto das amostras (44% de retenção). Os autores evidenciaram que existe uma tendência para o conteúdo de polifenóis totais reduzir a medida que a temperatura de secagem for aumentada ($28,2^{\circ}\text{C}$ a 56°C). Fato este, não observado para a secagem *Spirulina* com bomba de calor a 30°C .

Em relação a espessura da bandeja (Figura 27), a maior perda dos compostos fenólicos presentes na microalga foi obtida nos menores valores utilizados. Apesar do menor tempo de operação nos experimentos de 1 mm de espessura, quando comparado com os experimentos de 3 e 5 mm, a fina camada de material, provavelmente, não protegeu a microalga dos efeitos térmicos. Logo, a região ótima de trabalho, ou seja, obtenção da menor degradação dos compostos fenólicos durante a secagem de *Spirulina* com bomba de calor foi de 50°C e espessura da bandeja entre 3,0 e 4,6 mm.

Na literatura, tem sido relatado que processos de secagem afetam a conteúdo de compostos fenólicos (DUVIVIER et al., 2010; VEGA-GÁLVEZ et al., 2012). Duvivier et al. (2010) durante a secagem de batata doce evidenciaram que a perda de fenólicos totais foi de 80% a 50°C e 90% a 75°C , em relação a amostra fresca. Vega-Gálvez et al. (2012), na secagem de maçã com temperaturas de 40, 60 e 80°C e velocidade do ar de 0,5, 1,0 e $1,5 \text{ m s}^{-1}$, descreveram que a maior degradação dos CFT ocorreu quando se utilizou maiores temperaturas de operação e velocidades do ar de 0,5 e $1,0 \text{ m s}^{-1}$. Segundo Martín-Cabrejas et al. (2009) e Qu, Pan e Ma (2010), isto pode ser atribuído a ligações de polifenóis com outros compostos (proteínas) ou a alterações na estrutura química dos polifenóis que não pode ser extraída ou determinada por métodos disponíveis.

6.2.7.3 Atividade antioxidante total

A atividade antioxidante da *Spirulina* foi testada em estudo realizado por Miranda et al. (1998) e os autores evidenciaram que a mesma fornece proteção antioxidante tanto *in vitro* como em sistemas *in vivo*. Os valores de atividade antioxidante total para *Spirulina* sp. *in natura* foi de $59,3 \pm 0,2\%$ inibição. As amostras desidratadas em secador com bomba de calor apresentaram valores de AAT na faixa de 7,7 a 52,6% inibição (Tabela 8). Pode ser observado que a perda da atividade antioxidante total das amostras durante a secagem foi variável, uma vez que a degradação deste componente variou entre 11 e 87%, dependendo da condição operacional utilizada. A secagem, geralmente, degrada os antioxidantes que ocorrem naturalmente, devido à instabilidade destes compostos induzidas pelo calor da operação.

Na Figura 28, evidencia-se que a condição que manteve a atividade antioxidante total mais próxima dos valores da *Spirulina in natura* foi 50°C e espessura entre 4,4 e 5,0 mm. O estudo mostra que, para preservar a atividade antioxidante das amostras, a temperatura do ar de secagem e a espessura da amostra devem ser controladas, uma vez que estes compostos podem ser degradados ou modificados devido a longos períodos de operação (30°C) ou a fina camada de microalga exposta ao ar secagem. Garau et al. (2007) durante estudo da secagem de laranja, em secador convectivo tradicional, evidenciaram que a mais alta capacidade antioxidante foi obtida quando a desidratação ocorreu a 60°C. A secagem a temperaturas mais altas (80 e 90°C) e a temperaturas que implicaram tempos de secagem mais longos (ou seja, 30 e 40°C) promoveu uma diminuição da capacidade antioxidante das amostras.

Vega-Gálvez et al. (2009), também, observaram que secagem à baixas temperaturas, o que implica em longos tempos de secagem, pode promover uma diminuição da capacidade antioxidante das amostras. A desidratação à temperaturas elevadas (80 e 90°C) mostrou um aumento da atividade antioxidante das amostras de pimentão, diferente do desempenho apresentado nas temperaturas de 50, 60 e 70°C. Contudo, pode ser observado que, apesar das baixas temperaturas utilizadas durante a secagem com bomba de calor, o comportamento da operação de mostra-se similar a outras secagens tradicionais, mas obtém-se produtos de qualidade superior.

A melhor condição para a secagem de *Spirulina* com bomba de calor é análoga para as respostas fiocianina, compostos fenólicos e atividade antioxidante total, ou seja, o uso de maiores temperaturas do ar e maiores espessuras da bandeja durante a operação. Isto

corroborar com estudos que evidenciam a ficocianina (ESTRADA, BESCÓS; FRESNO, 2001) e o conteúdo de compostos fenólicos (JIMENEZ-ESCRIG et al., 2001; HAJIMAHMOODI et al., 2010; KEPEKÇI; SAYGIDEGGER, 2012) como os principais componentes responsáveis pela atividade antioxidante de microalgas.

A relação entre o conteúdo de compostos fenólicos e atividade antioxidante de alimentos durante desidratação ainda é uma questão complexa, devido a vários fatores, tais como método de secagem, o tipo de solvente de extração, natureza dos fitoquímicos e as múltiplas interações de reações (VEGA-GÁLVEZ et al., 2009). No entanto, existe a possibilidade de que haja outros constituintes desconhecidos em algas com atividade antioxidante que pode aumentar a sinergismo antioxidante (MIRANDA et al. 1998).

6.2.7.4 Diferença de cor

A *Spirulina* possui uma ampla gama de componentes de cor, incluindo carotenóide, clorofila e ficobiliproteínas (SARADA, PILLAI; RAVISHANKAR, 1999). A secagem de *Spirulina* sp. com bomba de calor influenciou a cor da microalga, pois os valores de diferença de cor das amostras desidratadas variaram de 4,22 a 13,51 (Tabela 8). Esta perda de cor pode estar relacionada com a degradação da ficocianina, uma vez que a cor da ficocianina é instável a tratamentos com calor (ANTELO, COSTA; KALIL, 2008). Porém, estas alterações de cor, também, podem ser causadas pela destruição ou alteração da estrutura química das clorofilas e carotenóides, que são moléculas frágeis e facilmente modificadas (MIRANDA et al., 1998). Sarada, Pillai e Ravishankar (1999) durante estudo da estabilidade da ficocianina evidenciou que a cor das amostras foram degradadas a partir de 30°C.

Na Figura 29, pode ser observado que a melhor região de trabalho, para obter amostras de *Spirulina* desidratada com coloração mais próxima da microalga *in natura*, ou seja, menores valores de diferença de cor (ΔE), foi a que utilizou maior espessura (5 mm) em qualquer valor de temperatura do ar (30 a 50°C). Comportamento similar foi descrito por Shi, Zheng, Zhao (2013) durante a secagem com bomba de calor (5, 15, 25, 35 e 45°C). Os autores não evidenciaram diferença significativa ($p > 0,05$) entre os valores de ΔE das amostras (4 mm) desidratadas nas diferentes temperaturas estudadas. Shi et al. (2008) observaram durante a secagem com bomba de calor que os valores de ΔE das amostras de peixes desidratadas a 30 e 40°C não apresentaram diferença significativa ($p > 0,05$).

O efeito da temperatura do ar secagem foi evidenciado por Guiné e Barroca (2012), na secagem de pimentão verde com ar quente, pois os tratamentos realizados a 30°C

apresentaram alterações de cor inferiores aos tratamentos de 70°C. Garau et al. (2007) durante a secagem tradicional de laranja com ar quente, obteve comportamento oposto ao citado por Guiné e Barroca (2012) para a temperatura de 30°C, uma vez que o escurecimento se mostrou mais intenso, devido ao extenso período de secagem necessário para se atingir a umidade comercial. A menor degradação da cor das amostras desidratadas ocorreu em temperatura de 50°C.

Vega-Gálvez et al. (2012) na secagem convectiva de maçã observaram que o uso da temperatura de 60°C resultou em menor alteração da cor do produto desidratado, uma vez que o escurecimento foi favorecido à 40°C pelo tempo de secagem prolongado e à 80°C pelo efeito do maior potencial térmico. Phoungchandang e Saentaweasuk (2011) durante a secagem de gengibre com bomba de calor (40, 50 e 60°C) evidenciaram que as amostras desidratadas à 40°C obtiveram a menor diferença de cor. Vega-Gálvez et al. (2012) e Phoungchandang e Saentaweasuk (2011) obtiveram resultados contraditórios, pois o tempo de operação no secador com bomba de calor, na mesma temperatura do ar, é mais curto do que na secagem tradicional, devido a baixa umidade relativa no interior do secador, o que irá proporcionar produtos de qualidade superior.

A degradação térmica é indesejável porque o produto de degradação é de baixo valor nutricional e, conseqüentemente, dificulta a produção de alimentos funcionais ou produtos nutracêuticos. Embora seja difícil reunir em um processo condições que mantenham o produto final igual ao *in natura*, o processo térmico ideal é aquele que preserva ao máximo as características funcionais e físico-químicas do produto inicial. Na gama de temperaturas do ar e espessura da bandeja estudadas, 50°C e 5 mm é proposto para ser o ponto ótimo para a desidratação de *Spirulina* sp. em secador com bomba de calor. Esta condição representa os menores valores de degradação do conjunto de respostas analisados. Os valores de perda de ficocianina, compostos fenólicos e atividade antioxidante total foram de 15, 50 e 11%, respectivamente. O valor da diferença de cor foi de 5,71.

6.2.7.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os efeitos da secagem com bomba de calor sobre a estrutura da *Spirulina* sp. desidratada foram observados em microscópio eletrônico de varredura (MEV), conforme mostrado nas Figuras 30-32.

Figura 30: Imagens de MEV das amostras de *Spirulina* sp. desidratadas em secador com bomba de calor a 30°C e espessura da bandeja de (a) 1 mm, (b) 3 mm e (c) 5 mm.

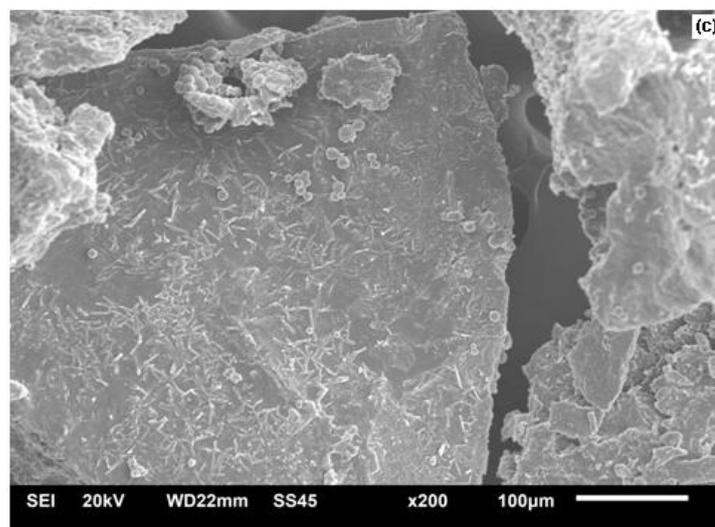
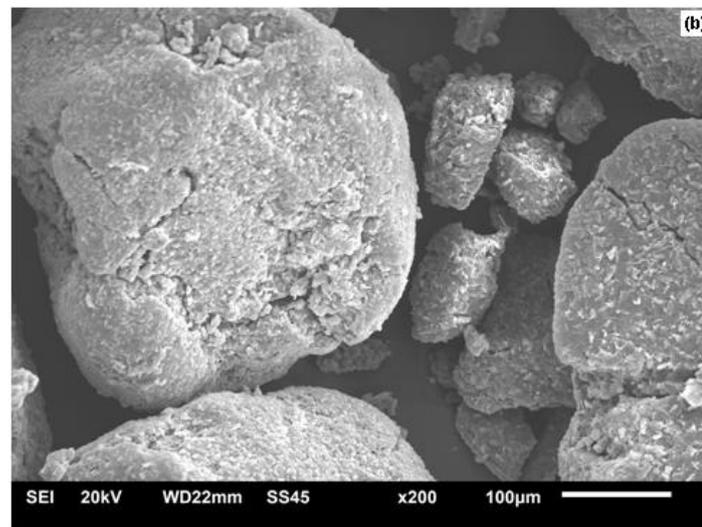
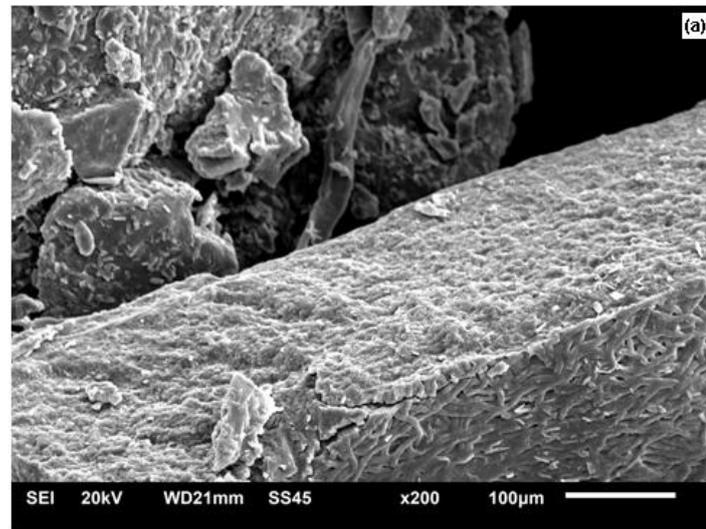


Figura 31: Imagens de MEV das amostras de *Spirulina* sp. desidratadas em secador com bomba de calor a 40°C e espessura da bandeja de (d) 1 mm, (e) 3 mm e (f) 5 mm.

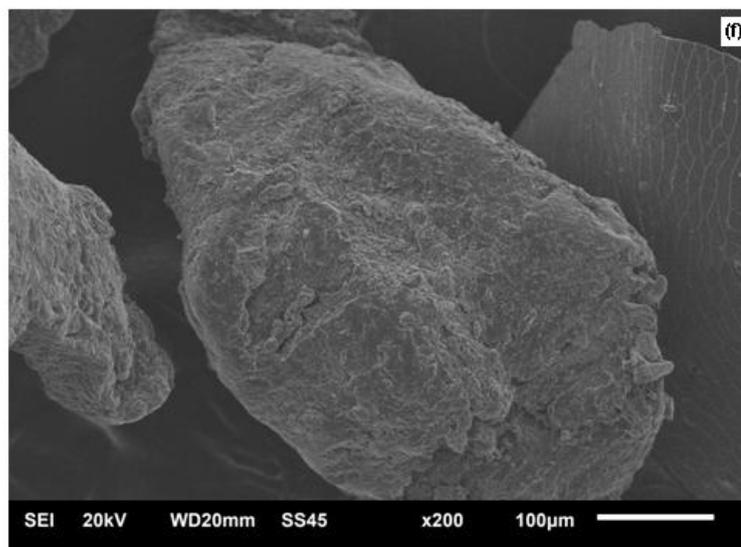
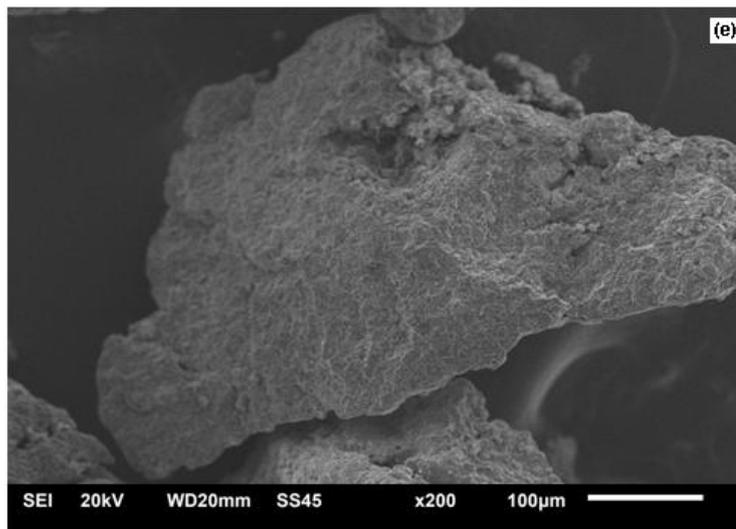
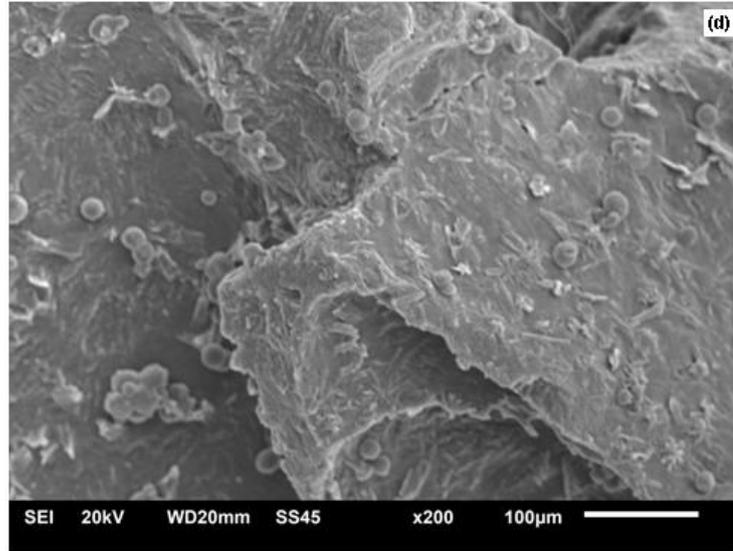
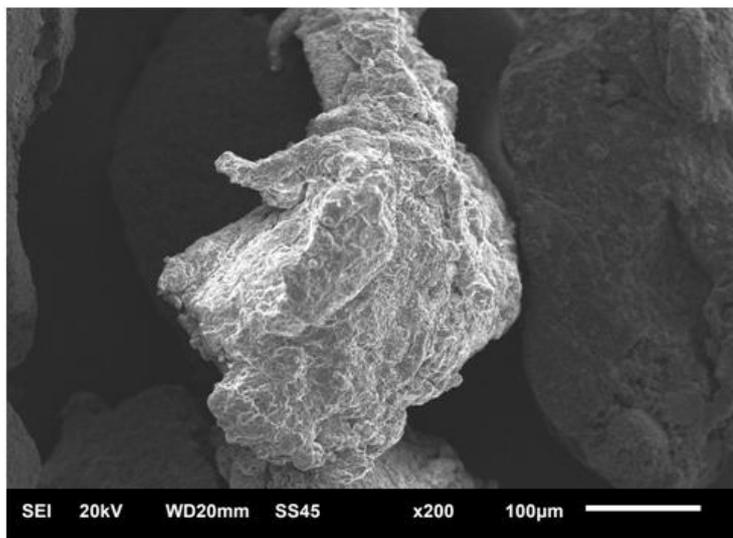
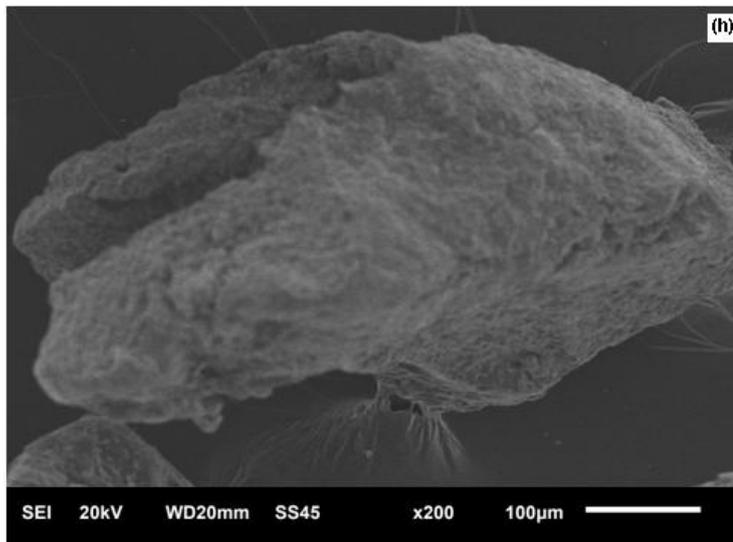
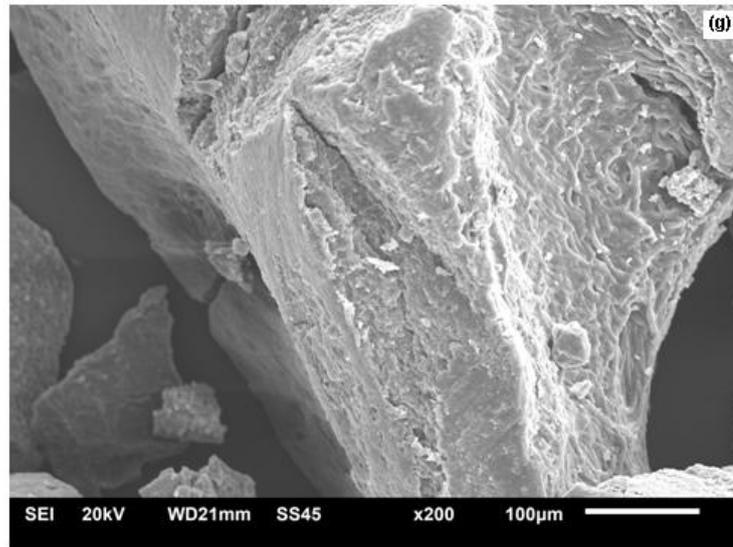


Figura 32: Imagens de MEV das amostras de *Spirulina* sp. desidratadas em secador com bomba de calor a 50°C e espessura da bandeja de (g) 1 mm, (h) 3 mm e (i) 5 mm.

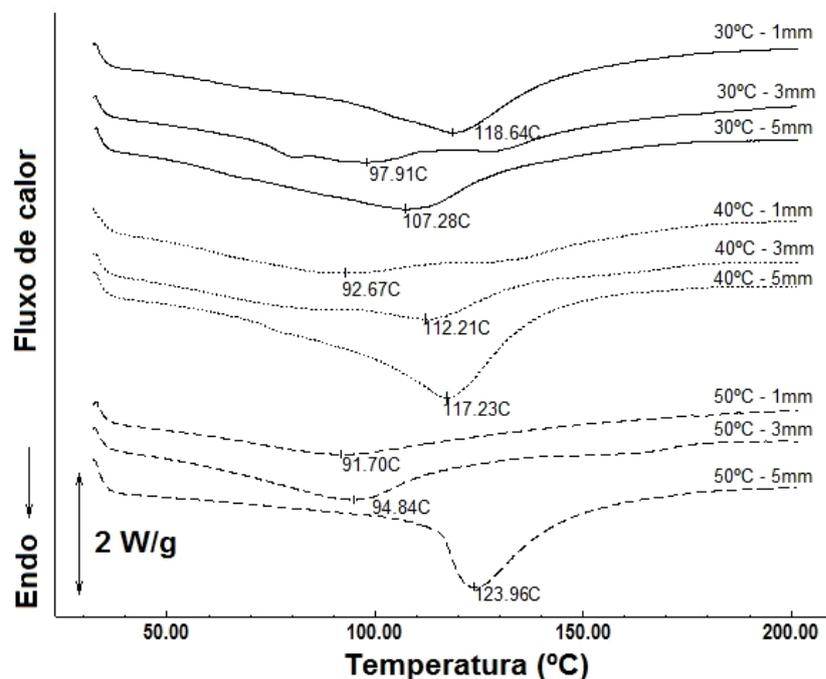


Pode ser observado nas Figuras 30-32, que a *Spirulina* apresentou estrutura morfológica, aparentemente, rígida e heterogênea. As amostras apresentaram superfície rugosa e irregular com alguns sulcos e protuberâncias. Além disso, a não existência de poros evidencia que o encolhimento das amostras foi compensado pela elevada evaporação de água, devido a baixa umidade absoluta do ar no interior do secador, minimizando os danos provocados pela temperatura do ar. Comportamento similar foi evidenciado por Desmorieux et al. (2010) durante a secagem convectiva de *Spirulina* (*Arthrospira*) em camada delgada com temperatura do ar de 45°C e espessura da bandeja de 1 mm.

6.2.7.6 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Os termogramas de DSC das amostras de *Spirulina* sp. desidratadas em secador com bomba de calor a 30, 40 e 50°C e 1, 3 e 5 mm, estão apresentados na Figura 33.

Figura 33: Curvas de DSC da microalga *Spirulina* desidratadas nas diferentes condições em secador com bomba de calor.



A desnaturação protéica está inversamente relacionada com teor de água. Assim, com menor quantidade de água a temperatura necessária para desnaturar as proteínas é maior (COLOMBO, RIBOTTA; LEON, 2010; LI et al., 2014). Após a secagem, houve pouca

diferença entre o teor de água das amostras de microalga, não sendo associada as diferenças nas temperaturas dos picos de transição à variação no teor de água das amostras.

Os picos endotérmicos do termograma (Figura 33) representam os pontos de máxima absorção de energia calorífica pelas amostras. Este ponto pode ser compreendido como ponto de fusão do produto. Como a microalga *Spirulina* é composta predominantemente por proteínas, pode-se associar este ponto ao fenômeno de desnaturação. As condições de secagem podem influenciar na estabilidade térmica das proteínas, assim quanto maior for a temperatura de pico (desnaturação), mais termodinamicamente estável são as proteínas.

Ao utilizar a temperatura de 30°C na secagem, observou-se que na menor espessura da bandeja de microalga (1mm) foi obtido a mais alta temperatura de pico (118,6°C), quando comparado com as espessuras de 3 e 5 mm. Este fato pode estar relacionado com o maior tempo necessário para secar a pasta de microalgas quando a espessura do material for maior, mantendo o produto em uma condição de temperatura e umidade que propiciam o aumento nas reações bioquímicas e enzimáticas, podendo degradar o material.

Na temperatura de secagem de 50°C observou-se que quanto maior a espessura da bandeja mais energia foi necessária para desnaturar as proteínas, conseqüentemente as temperaturas de picos foram de 91,7, 94,8 e 124,0°C, respectivamente para as espessuras 1, 3 e 5 mm. O mesmo comportamento foi observado para a secagem na temperatura de 40 °C. Assim, para a secagem da microalga nas temperaturas de 40 e 50°C, a espessura de 5mm da pasta de microalga foi mais adequada para preservação da estabilidade. Contudo, observa-se através dos termogramas que em temperaturas de secagem mais elevadas é necessário espessuras do material maiores para manter a estabilidade térmica da microalga *Spirulina*, dentro dos parâmetros estudados.

7 CONCLUSÃO

O estudo comparativo entre a secagem tradicional (ST) e a secagem com bomba de calor (SBC), durante a desidratação *Spirulina* sp., obteve valores do tempo total da SBC 40% inferiores aos encontrados para a ST nas temperaturas de 50 e 60°C. Os valores da constante de secagem (K) obtidos aumentaram com o aumento da temperatura do ar, e na SBC foram mais elevados, devido ao maior potencial térmico e a menor umidade absoluta do ar no interior do equipamento durante estes experimentos. Este comportamento também foi verificado para a difusividade efetiva de umidade (D_{ef}), uma vez que o maior valor foi obtido no experimento com temperatura do ar de 60°C em SBC ($8,65 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$). Durante o estudo comparativo da secagem tradicional (ST) e da secagem com bomba de calor (SBC), os menores valores de perdas de ficocianina (20,5%), compostos fenólicos (57%), atividade antioxidante total (10,8%) e diferença de cor (3,08) das amostras de *Spirulina* sp. desidratadas foram obtidas em secador com bomba de calor e temperatura do ar de 50°C.

No estudo da caracterização da secagem de *Spirulina* sp., em camada delgada, com bomba de calor, foram observados em todos experimentos curtos períodos de taxa constante, delimitado pela umidade crítica, sendo seus valores influenciados apenas pela temperatura do ar de secagem. Entre os modelos estudados, o modelo logarítmico forneceu elevados valores do coeficiente de determinação ajustado ($R^2_{ajust} > 0,99$) e os menores valores de SSQ e de AIC, para todos os experimentos realizados, mostrando que este modelo pode ser empregado para representar o comportamento da secagem em camada delgada de *Spirulina* sp. com bomba de calor, para a faixa de temperaturas do ar e espessuras da bandeja utilizadas. Os valores das energias de ativação (E_a) foram ao redor de 23 kJ mol^{-1} , para as espessuras estudadas.

Os modelos estatísticos polinomiais de segunda ordem, utilizados na otimização da secagem com bomba de calor, para expressar as respostas estudadas em função de variáveis independentes, foram preditivos e significativos. A melhor região de trabalho para a secagem de *Spirulina* sp. com bomba de calor foi de 50°C e 5 mm, pois estas condições representaram, em sua maioria, os menores valores de degradação de ficocianina (15%), compostos fenólicos (50%) e atividade antioxidante total (50%), bem como a menor diferença de cor (5,71).

As amostras de *Spirulina* sp. desidratadas sem secador com bomba de calor apresentaram um percentual de reidratação que correspondeu de 85 a 91% da umidade da microalga *in natura*. Através de análise de eletrônica de varredura (MEV) foi observado que as amostras de *Spirulina* desidratadas em secador com bomba de calor apresentaram estrutura morfológica, aparentemente, rígida e heterogênea. Através dos termogramas de DSC foi evidenciado que em temperaturas de secagem mais elevadas (50 °C) são necessárias espessuras do material maiores (5 mm) para manter a estabilidade térmica da microalga *Spirulina*, durante a secagem com bomba de calor na faixa de estudo realizada.

8 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Determinar as isotermas de equilíbrio (adsorção e dessorção) para *Spirulina* sp. obtida na secagem com bomba de calor, nas de temperaturas de 30 a 50°C;
- Desenvolver um modelo térmico simplificado para definir o perfil da temperatura da amostra durante a secagem com bomba de calor;
- Estudar o efeito da velocidade do ar de secagem durante a operação de desidratação de *Spirulina* sp. em secador com bomba de calor;
- Desenvolver um modelo difusivo considerando o encolhimento do material durante a operação de secagem com bomba de calor;
- Calcular o coeficiente de desempenho de aquecimento e refrigeração da bomba de calor;
- Estudar o efeito de outras técnicas de secagem sobre o conteúdo de ficocianina, compostos fenólicos, atividade antioxidante e cor como por exemplo, *spray dryer*, leito fluidizado e leito fixo com escoamento reverso.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACHARIYAVIRIYA, S.; SOPONRONNARIT, S.; TERDYOTHIN, A. Mathematical model development and simulation of heat pump fruit dryer. **Drying Technology**, v. 18, p. 479-491, 2000.
- AKPINAR, E. K. Drying of mint leaves in a solar dryer and under open sun: modelling, performance analyses. **Energy Conversion and Management**, v. 51, p. 2407-2418, 2010.
- AKPINAR, E.; MIDILLI, V.; BICER, Y. Thin layer drying of red pepper. **Journal of Food Engineering**, v. 59, p. 99-104, 2003.
- AKTAŞ, M.; CEYLANB, I.; YILMAZB. S. Determination of drying characteristics of apples in a heat pump and solar dryer. **Desalination**, v. 239, p. 266–275, 2009.
- ALVES-FILHO, O.; STROMMEN, I.; THORBERGSEN, E. Simulation model for heat pump dryer plants for fruits and roots. **Drying Technology**, v. 15, p. 1369-1398, 1997.
- ANTELO, F. S.; COSTA, J. A. V.; KALIL, S. J. Thermal degradation kinetics of the phycocyanin from *Spirulina platensis*. **Biochemical Engineering Journal**, v. 41, p. 43-47, 2008.
- APT, K. E.; BEHERNS, P. W. Commercial developments in microalgal biotechnology. **Journal of Phycology**, v. 35, p. 215-226, 1999.
- ARTNASEAW, A.; THEERAKULPISUT, S.; BENJAPIYAPORN, C. Drying characteristics of Shiitake mushroom and Jinda chili during vacuum heat pump drying. **Food and Bioproducts Processing**, v. 88, p. 105-114, 2010.
- BANNISTER, P.; CARRINGTON, C. G. Dehumidification Using Heat Pump Dryers. **Proceedings of the Annual Conference of the Institute of Professional Engineers of New Zealand**, vol, 1, p. 327-333, 1995.
- BARROZO, M. A. S.; SARTORI, D. J. M.; FREIRE, J. T. **Transferência de calor e massa em leite desluzante e escoamento cruzados**. Secagem de sementes de soja. In: Tópicos especiais em sistemas particulados, São Carlos, ed. UFSCar, 1998.
- BENNETT, A.; BOGORAD, L. Complimentary chromatic adaptation in a filamentous blue-green alga. **Journal of Cell Biology**, 58, 419-435, 1973.
- BOX, G. E. P.; WILSON, K. B. On the experimental attainment of optimum conditions. **Journal of the Royal Statistical Society, Series B**, v. 13, p. 1-45, 1951.
- BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSSET, C. Use of free radical method to evaluate antioxidant activity. **LWT – Food Science and Technology**, v. 8, p. 25-30, 1995.
- BROOKER, D. B.; BAKER-ARKEMA, F. W.; HALL, C. W. **Drying and storage of grains and oilseeds**. New York: AVI Book, 450p., 1992.

BRUIN, S.; LUBYEN, K. C. A. M. **Drying of food materials: a review of recent developments**. In: MUJUMDAR, A. *Advances in Drying*. Washington, Ed. Hemisphere Publishing Corporation, v. 3, 1980.

CASTELL-PALOU, A.; SIMAL, S. Heat pump drying kinetics of a pressed type cheese. **LWT - Food Science and Technology**, v. 44, p. 489-494, 2011.

ÇEGEL, Y. A.; BOLES, M. A. **Termodinâmica**. 7 ed. Editora MCGRAW-HILL BRASIL, 2013.

CEYLAN, I.; AKTAS, M.; DOGAN, H. Mathematical modeling of drying characteristics of tropical fruits. **Applied Thermal Engineering**, v. 27, p. 1931-1936, 2007.

CHAIKLAHAN, R.; CHIRASUWAN, N.; BUNNAG, B. Stability of phycocyanin extracted from *Spirulina* sp.: Influence of temperature, pH and preservatives. **Process Biochemistry**, v. 47, p. 659-664, 2012.

CHAIKLAHAN, R.; CHIRASUWAN, N.; LOHA, V.; TIA, S.; BUNNAG, B. Separation and purification of phycocyanin from *Spirulina* sp. using a membrane process. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 7159-7164, 2008.

CHIRIFE, J. **Fundamentals of the drying mechanism during air dehydration of foods**. In: Mujumdar, A. *Advances in drying*. Washington/ New York/ London. Hemisphere Publishing Corporation, v. 3, p. 73-102, 1983.

CIFERRI, O. *Spirulina*, the edible microorganism (algae, single-cell protein). **Microbiological Review**, v. 47, n. 4, p. 551-578, 1983.

CLEMENTS, S.; JIA, X.; JOLLY, P. Experimental verification of a heat pump assisted continuous dryer simulation model. **International Journal of Energy Research**, v. 17, p. 19-28, 1993.

COLLA, L. M.; REINEHR, C. O.; REICHERT, C.; COSTA, J. A. V. Production of biomass and nutraceutical compounds by *Spirulina platensis* under different temperature and nitrogen regimes. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 1489-1493, 2007.

COLOMBO, A.; RIBOTTA, P. B.; LEON, A. E. Differential Scanning Calorimetry (DSC) Studies on the Thermal Properties of Peanut Proteins. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, p. 4434-4439, 2010.

CRANK, J. **The Mathematics of diffusion**. Great Britain, 2ed. Clarendon Press, Oxford, 414 p., 1975.

DERNER, R. B. **Efeito de fontes de carbono no crescimento e na composição bioquímica das microalgas *Chaetoceros muelleri* e *Thalassiosira fluviatilis*, com ênfase no teor de ácidos graxos poliinsaturados**. Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.

DESMORIEUX, H.; DECAEN, N. Convective drying of *spirulina* in thin layer. **Journal of Food Engineering**, v. 66, p.497-503, 2005.

DESMORIEUX, H.; MADIOULI, J.; HERRAUD, C.; MOUAZIZ, H. Effects of size and form of *Arthrospira Spirulina* biomass on the shrinkage and porosity during drying. **Journal of Food Engineering**, v. 100, p. 585–595, 2010.

DILLON, J.; PHUC, A. P.; DUBACQ, J. P. Nutritional value of the alga *Spirulina*. **Plants in Human Nutritions**, v. 77, p. 32-46, 1995.

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.

DOKE, J. M. An improved and efficient method for the extraction of phycocyanin from *Spirulina* sp. **International Journal of Food Engineering**, v. 1, p. 1–13, 2005.

DOYMAZ I. Drying of thyme (*Thymus Vulgaris* L) and selection of a suitable thin layer drying model. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 35, p. 458-465, 2012.

DUVIVIER, P.; HSIEH, P. C.; LAI, P. Y.; CHARLE, A. L. Retention of phenolics, carotenoids, and antioxidant activity in the Taiwanese sweet potato (*ipomoea batatas lam.*) CV tainong 66 subjected to different drying conditions. **African Journal of Food, Agriculture, Nutrition and Development**, v.10, p. 4413-4429, 2010.

ESTRADA, J. E. P.; BESCÓS, P. B.; FRESNO, A. M. V. Antioxidant activity of different fractions of *Spirulina platensis* protean extract. **II Farmaco**, v. 56, p. 497– 500, 2001.

FATOUH, M.; METWALLY, M. N.; HELALI, A. B.; SHEDID, M. H. Herbs drying using a heat pump dryer. **Energy Conversion and Management**, v. 47, p. 2629-2643, 2006.

FORTES, M.; OKOS, M. R. **Drying theories: their bases and limitations as applied to food and grain**. In: MUJUMDAR, A. *Advances in Drying*. Washington. Hemisphere Publishing Corporation, v. 1, p. 119-154, 1980.

GAD, S. A.; KHADRAWY, A. Y.; EL-NEKEETY, A. A.; MOHAMED, S. R.; HASSAN, N. S. Abdel-Wahhab, M. A. Antioxidant activity and hepatoprotective effects of whey protein and *Spirulina* in rats. **Nutrition**, v. 27, p. 582-589, 2011.

GARAU, M. C.; SIMAL, S.; ROSSELLÓ, C.; FEMENIA, A. Effect of air-drying temperature on physico-chemical properties of dietary fibre and antioxidant capacity of orange (*Citrus aurantium* v. Canoneta) by-products. **Food Chemistry**, v. 104, p. 1014-1024, 2007.

GRAHAM, L. E.; WILCOX, L. W. **Algae**. Prentice Hall: Upper Saddle River, N.J. p. 640, 2000.

GUINÉ, R. P. F.; PINHO, S.; BARROCA, M. J. Study of the convective drying of pumpkin (*Cucurbita maxima*). **Food and Bioproducts Processing**, v. 89, p. 422-428, 2011.

GUINÉ, R.P.F.; BARROCA, M.J. Effect of drying treatments on texture and color of vegetables (pumpkin and green pepper), **Food and Bioproducts Processing**, v. 90, p. 58–63, 2012.

HABIB, M. A. B.; PARVIN, M.; HUNTINGTON, T. C.; HASAN, M. R. A review on culture, production and use of spirulina as food for humans and feeds for domestic animals and fish. **FAO Fisheries and Aquaculture Circular**, nº. 1034, p. 33, 2008.

HAJIMAHMOODI, M.; FARAMARZI, M. A.; MOHAMMADI, N.; SOLTANI, N.; OVEISI, M. R.; NAFISSI-VARCHEH, N. Evaluation of antioxidant properties and total phenolic contents of some strains of microalgae. **Journal of Applied Phycology**, v. 22, p. 43–50, 2010.

HANSMANN, P. E. **Secagem de pasta de vegetais em camada delgada utilizando secador de bandeja com condicionamento do ar através de bomba de calor**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande, FURG, Rio Grande, Rio Grande do Sul, Brasil, 2012.

HAWLADER, M. N. A.; PERERA, C. O.; TIAN, M. Properties of modified atmosphere heat pump dried foods. **Journal of Food Engineering**, v. 74, p. 392-401, 2006.

HENDERSON, S. M.; PABIS, S. Grain drying theory. 1. Temperature effect on drying coefficient. **Journal of Agricultural Engineering Research**, v. 6, p. 169-174, 1961.

HENRIKSON, R. **Microalga *Spirulina* – Superalimento del futuro**. Barcelona. Ediciones S.A. Urano, ISBN 84-7953-047-2, 1994.

HESSE, B. Energy Efficient Electric Drying Systems for Industry. **Proceedings of the 9th International Drying Symposium**, p. 591-598, University of Queensland, Brisbane, Australia, 1994.

HII, C. L.; LAW, C. L.; SUZANNAH, S. Drying kinetics of the individual layer of cocoa beans during heat pump drying. **Journal of Food Engineering**, v. 108, p. 276-282, 2012.

JIA, X.; JOLLY, P.; CLEMENTS, S. Heat Pump Assisted Continuous Drying. Part 2. Simulation Results. **International Journal of Energy Research**, v. 14, p. 771-782, 1990.

JIA, X.; JOLLY, P.; CLEMENTS, S. Heat pump assisted continuous drying part 2: simulation results. **International Journal of Energy Research**, v. 14, p. 771-782, 1990.

JIMENEZ-ESCRIG, A.; JIMENEZ-JIMENEZ, I.; PULIDO, R.; SAURA-CALIXTO, F. Antioxidant activity of fresh and processed edible seaweeds. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 81, p.530–534, 2001.

JOLLY, P.; JIA, X.; CLEMENTS, S. Heat pump assisted continuous drying part 1: simulation model. **International Journal of Energy Research**, v. 14, p. 757-770, 1990.

KAJIYAMA, T.; PARK, K. J. Influência da umidade inicial da alimentação no tempo de secagem em secador atomizador. **Produção Agroindustrial**, v. 10, p. 1-8. 2008.

KAYA, A.; AYDIN O. An experimental study on drying kinetics of some herbal leaves. **Energy Conversion and Management**, v. 50, p. 118-124, 2009.

KEEY, R. B. **Drying: principles and practice**. New York, USA. Pergamon Press, 358p., 1972.

KEPEKÇI, R. A.; SAYGIDEGER, S. D. Enhancement of phenolic compound production in *Spirulina platensis* by two-step batch mode cultivation. **Journal of Applied Phycology**, v. 24, p. 897–905, 2012.

KHURI, A. I.; CORNELL, J. A. **Response Surfaces: designs and analyses**. 2 ed. New York: Marcel Dekker, 1996.

KING, V. A.; LIU, C. F.; LIU, Y. J. Chlorophyll stability in spinach dehydrated by freeze-drying and controlled low-temperature vacuum dehydration. **Food Research International**, v. 34, p. 167-175, 2001.

KRIS-ETHERTON, P. M.; HECKER, K. D.; BONANOME, A.; COVAL, S. M.; BINKOSKI, A. E., HILPERT, K. F. Bioactive compounds in foods: their role in the prevention of cardiovascular disease and cancer. **The American Journal of Medicine**, v. 113, p. 71-88, 2002.

LEE, J. H.; KIM, H. J. Vacuum drying characteristics of asian white radish (*Raphanus sativus* L.) slices. **LWT – Food Science and Technology**, v. 42, p. 180-186, 2009.

LEE, R. E. **Phycology**. 2th ed. Cambridge University Press. EUA. p. 645, 1989.

LEMUS, R. A.; PÉREZ, M.; ANDRÉS, A.; ROCO, T.; TELLO, C. M.; VEGA, A. Kinetic study of dehydration and desorption isotherms of red alga *Gracilaria*. **LWT - Food Science and Technology**, v. 41, p. 1592-1599, 2008.

LEWIS, W. K. The rate of drying of solid materials **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 13, p. 427-432, 1921.

LI, H. B.; CHENG, K. W.; WONG, C. C.; FAN, K. W.; CHEN, F.; JIANG, Y. Evaluation of antioxidant capacity and total phenolic content of different fractions of selected microalgae. **Food Chemistry**, v. 102, p. 771–776, 2007.

LI, S; WEI, Y; FANG, Y; ZHANG, W; ZHANG, B. DSC study on the thermal properties of soybean protein isolates/corn starch mixture. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, p. 1633-1638, 2014.

LI, Y.; LI, H. F.; DAI, Y. J.; GAO, S. F.; WEI, L.; LI, Z. L.; ODINEZ, I. G.; WANG, R. Z. Experimental investigation on a solar assisted heat pump in-store drying system. **Applied Thermal Engineering**, v. 31, p. 1718-1724, 2011.

LÓPEZ, A.; RICO, M.; RIVERO, A.; TANGIL, M. S. The effects of solvents on the phenolic contents and antioxidant activity of *Stypocaulon scoparium* algae extracts. **Food Chemistry**, v. 125, p. 1104–1109, 2011.

LOURENÇO, S. O. **Cultivo de Microalgas Marinhas – Princípios e Aplicações** – São Carlos: RiMa, 2006.

MANDALA, I. G.; ANAGNOSTARAS, E. F.; OIKONOMOU, C. K. Influence of osmotic dehydration conditions on apple air-drying kinetics and their quality characteristics. **Journal Food Engineering**, v. 69, p. 307–316, 2005.

- MARTÍN-CABREJAS, M. A.; AGUILERA, Y.; PEDROSA, M.; CUADRADO, C.; HERNÁNDEZ, T.; DÍAZ, S.; ESTEBAN, R. The impact of dehydration process on antinutrients and protein digestibility of some legume flours. **Food Chemistry**, v. 114, p. 1063-1068, 2009.
- MARTINS, S.; MUSSATTO, S. I.; MARTÍNEZ-AVILA, G.; MONTAÑEZ-SAENZ, J.; AGUILAR, C. N.; TEIXEIRA, J. A. Bioactive phenolic compounds: Production and extraction by solid-state fermentation. A review. **Biotechnology Advances**, v. 29, p. 365-373, 2011.
- MENON, A. S.; MUJUMDAR, A. S. **Drying of Solids: Principles, Classification, and Selection of Dryers**. Handbook of Industrial Drying. New York: Marcel Dekker Inc., v. 9, p. 295-326, 1987.
- MIDILLI, A.; KUCUK, H.; YAPAR, Z. A new model for single-layer drying. **Drying Technology**, v. 20, p. 1503-1513, 2002.
- MILIAUSKAS, G.; VENSKUTONIS, P. R.; VAN BEEK, T. A. Screening of radical scavenging activity of some medicinal and aromatic plant extracts. **Food Chemistry**, v. 85, p. 231-237, 2004.
- MINEA, V. Drying heat pump - Part II: Agro-food, biological and wood products. **International Journal of Refrigeration**, v. 36, p. 659-673, 2013.
- MIRANDA, M. S.; CINTRA, R. G.; BARROS, S. B. M.; MANCINI-FILHO, J. Antioxidant activity of the microalga *Spirulina maxima*. **Brazilian Journal of Medical and Biological Research**, v. 31, p.1075-1079, 1998.
- MOHAMED, L. A.; KANE, C. S. E.; KOUHILA, M.; JAMALI, A.; MAHROUZ, M.; KECHAOU, N. Thin layer modelling of *Gelidium sesquipedale* solar drying process. **Energy Conversion and Management**, v. 49, p. 940-946, 2008.
- MORAES, C. C.; BURKERT, J. F. M.; KALIL, S. J. C-phycoyanin extraction process for large-scale use. **Journal of Food Biochemistry**, v. 34, p. 133-148, 2010.
- MORAIS, M. G.; COSTA, J. A. V. Biofixation of carbon dioxide by *Spirulina* sp. and *Scenedesmus obliquus* cultivated in a three-stage serial tubular photobioreactor. **Journal of Biotechnology**, v. 129, p. 439-445, 2007.
- MORAN J.; SHAPIRO, N. M. **Fundamentals of engineering thermodynamics**. 5th ed., 2006.
- MRAD, N. D.; BOUDHRIOUA, N.; KECHAOU, N.; COURTOIS, F.; BONAZZI, C. Influence of air drying temperature on kinetics, physicochemical properties, total phenolic content and ascorbic acid of pears. **Food and Bioproducts Processing**, v. 90, p. 433-441, 2012.
- MUJUMDAR, A. S. **Handbook of industrial drying**. 2 ed. New York: Marcel Dekker, 1995.
- MURUGESAN, K.; THOMAS, H. R.; CLEALL, P. J. An investigation of the influence of two-stage drying conditions on convective drying of porous materials. **International Journal of Numerical Methods for Heat and Fluid Flow**, v. 12, p. 29-46, 2002.

NICOLETI, J. F. **Secagem de caqui em condições controladas: efeito sobre a qualidade do produto e consumo energético.** Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia de Alimentos, FEA/UNICAMP, Campinas, São Paulo, Brasil, 2005.

OLAIZOLA, M. Commercial development of microalgal biotechnology: from the test tube to the marketplace. **Biomolecular Engineering**, v. 20, p. 459-466, 2003.

OLIVEIRA, E. G. **Secagem convectiva da microalga *Spirulina platensis*: avaliação das propriedades físicas e bioquímica.** Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande, FURG, Rio Grande, Rio Grande do Sul, Brasil, 2010.

OLIVEIRA, E. G.; DUARTE, J. H.; MORAES, K.; CREXI, V. T.; PINTO, L. A. A. Optimisation of *Spirulina platensis* convective drying: evaluation of phycocyanin loss and lipid oxidation. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 45, p. 1572–1578, 2010.

OLIVEIRA, E. G.; ROSA, G. S.; MORAES, M. A.; PINTO, L. A. A. Phycocyanin content os *Spirulina platensis* dried in spouted bed and thin layer. **Journal of Food Process Engineering**, v. 31, p. 34–50, 2008.

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, p. 1297–1303, 2009.

OLIVER, T. N. Process Drying with Dehumidifying Heat Pump. **International Symposium on the Industrial Application of Heat Pumps**, p. 73-88, BHRA Fluid Engineering, Cranfield, Bedford, UK, 1982.

ONOFREJOVA, L.; VAŠÍČKOVA, J.; KLEJDUSA, B.; STRATIL, P.; MIŠURCOVA, L.; KRÁČMAR, S.; KOPECKY, J.; VACEKA, J. Bioactive phenols in algae: the application of pressurized-liquid and solid-phase extraction techniques. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 51, p. 464-470, 2010.

ORTIZ, J.; LEMUS-MONDACA, R.; VEGA-GÁLVEZ, A.; AH-HEN, K.; PUENTE-DIAZ, L.; ZURA-BRAVO, L.; AUBOURG, S. Influence of air-drying temperature on drying kinetics, colour, firmness and biochemical characteristics of Atlantic salmon (*Salmo salar* L.) fillets. **Food Chemistry**, v. 139, p. 162–169, 2013.

PAGE, G. E. **Factors influencing the maximum rates of air drying shelled corn in thin-layers.** M.Sc. Thesis, Department of Mechanical Engineering, Purdue University, West Lafayette, Indiana, USA; 1949.

PAL, U. S.; KHAN, M. K. Calculation steps for the design of different components of heat pump dryer under constant drying rate condition. **Drying Technology**, v. 26, p. 864-872, 2008.

PANCHARIYA, P. C.; POPOVIC, D.; SHARMA, A. L. Thin-layer modeling of black tea drying process. **Journal of Food Technology**, v. 52, p. 349–357, 2002.

PANIAGUA-MICHEL, J.; DUJARDIN, E.; SIRONVAL, C. Cronica Azteca: El tecuitlatl, concentrado de algas espirulinas fuente de proteínas comestibles Del pueblo de los Aztecas. **Cahiers Agricultures**, v. 2, p. 283-287, 1993.

PARK, K. J. **Fundamentos de Secagem**. Notas de aula. Faculdade de Engenharia Agrícola–UNICAMP, 1988.

PARK, K. J.; BIN, A.; BROD, F. P. R. Obtenção das isotermas de sorção e modelagem matemática para a pêra bartlett (*Pyrus sp.*) com e sem desidratação osmótica. **Ciência Tecnologia de Alimentos**, v. 21, n. 1, p. 73-77, 2001.

PERERA, C. O.; RAHMAN, M. S. Heat pump dehumidifier drying of food. **Trends in Food Science and Technology**, v. 8, p. 75-79, 1997.

PERRY, R. H.; CHILTON, G. H. **Manual de Engenharia Química**. 5ª ed. Editora Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1980.

PHOUNGCHANDANG, S.; NONGSANG, S.; SANCHAI, P. The development of ginger drying using tray drying, heat pump dehumidified drying and mixed mode solar drying. **Drying Technology**, v. 27, p. 1123–1131, 2009.

PHOUNGCHANDANG, S.; SAENTAWEESUK, S. Effect of two stage, tray and heat pump assisted-dehumidified drying on drying characteristics and qualities of dried ginger. **Food and Bioproducts Processing**, v. 89, p. 429–437, 2011.

PHOUNGCHANDANG, S.; SRINUKROH, W.; LEENANON, B.. Kaffir lime leaf (*Citrus hystrix* DC.) drying using tray and heat pump dehumidified drying. **Drying Technology**, v. 26, p. 1602–1609, 2008.

PHOUNGCHANDANG, S.; TOCHIP, L.; SRIJESDARUK, V. White mulberry leaf drying by tray and heat pump dehumidified dryers. **World Journal of Agricultural Sciences**, v. 4, p. 844–851, 2008.

PRADO, M. M.; MARQUES, L. G.; PEREIRA, A. G. M.; SARTORI, D. J. M.. Conceito da Curva Característica de secagem: Aplicação para Sementes com Cobertura Natural e Artificial a Base de Gel. **Anais ENEMP**, Campinas, São Paulo, Brasil, 2009.

PRASERTSAN, S.; SAEN-SABY, P. Heat pump drying of agricultural materials. **Drying Technology**, v. 16, p. 235-250, 1998.

PRASERTSAN, S.; SAEN-SABY, P.; NGAMSRITRAKUL, P.; PRATEEPCHAIKUL, G. Heat pump dryer part 1: simulation of the models. **International Journal of Energy Research**, v. 20, p. 1067-1079, 1996.

PRASERTSAN, S.; SAEN-SABY, P.; NGAMSRITRAKUL, P.; PRATEEPCHAIKUL, G. Heat pump dryer part 2: results of the simulation. **International Journal of Energy Research**, v. 1, p. 1-20, 1997.

QU, W.; PAN, Z.; MA, H. Extraction modeling and activities of antioxidants from pomegranate Marc. **Journal of Food Engineering**, v. 99, p. 16-23, 2010.

RASTOGI, R. P.; SINHA, R. P. Biotechnological and industrial significance of cyanobacterial secondary metabolites. **Biotechnology Advances**, v. 27, p. 521-539, 2009.

RICHMOND, A. **Cell response to environmental factors**. In: RICHMOND, A. (ed.). **CRC Handbook of Microalgal Mass Culture**. Boca Raton: CRC, p. 69-100, 1990.

ROMANO, I.; BELLITTI, R.; NICOLAUS, B.; LICIA LAMA, M.; MANCA, M. C.; PAGNOTTA, E.; GAMBACORTA, A. Lipid profile: a chemotaxonomic marker for classification of a new cyanobacterium in *Spirulina* genus. **Phytochemistry**, v. 54, p. 289-294, 2000.

SAENSABAI, P.; PRASERTSAN, S. Effects of component arrangement and ambient and drying condition on the performance of heat pump dryers. **Drying Technology**, v. 21, p. 103-127, 2003.

SAGAR, V. R.; KUMAR, P. S. Recent advances in drying and dehydration of fruits and vegetables: a review. **Journal of Food Science and Technology**, v. 47, p. 15-26, 2010.

SAGRIN, S. M.; CHONG, G. H. Effects of drying temperature on the chemical and physical properties of *Musa acuminata* Colla (AAA Group) leaves. **Industrial Crops and Products**, v. 45, p. 430-434, 2013.

SARADA, R.; PILLAI, M. G.; RAVISHANKAR, G. A. Phycocyanin from *Spirulina* sp: influence of processing of biomass on phycocyanin yield, analysis of efficacy of extraction methods and stability studies on phycocyanin. **Process Biochemistry**, v. 34, p. 795-801, 1999.

SCHELDEMAN, P.; BAURAIN, D.; BOUHY, R.; SCOTT, M.; MUHLING, M.; WHITTON, B. A.; BELAY, A.; WILMOTTE, A. *Arthrospira* (*Spirulina*) strains from four continents are resolved into only two clusters, based on amplified ribosomal DNA restriction analysis of the internally transcribed spacer. **FEMS Microbiology Letters**, v. 172, p. 213-222, 1999.

SHI, Q. L.; XUE, C. H.; ZHAO, Y.; LI, Z. J.; WANG, X. Y. Drying characteristics of horse mackerel (*Trachurus japonicus*) dried in a heat pump dehumidifier. **Journal of Food Engineering**, v. 84, p. 12-20, 2008.

SHI, Q.; ZHENG, Y.; ZHAO, Y. Mathematical modeling on thin-layer heat pump drying of yacon (*Smallanthus sonchifolius*) slices. **Energy Conversion and Management**, v. 71, p. 208-216, 2013.

SHIMAMATSU, H. Mass production of *Spirulina*, an edible microalga. **Hydrobiology**, v. 512, p. 39-44, 2004.

SOUZA, M. M.; PRIETTO, L.; RIBEIRO, A. C.; SOUZA, T. D.; BADIALE-FURLONG, E. Assessment of the antifungal activity of *Spirulina platensis* phenolic extract against *Aspergillus flavus*. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 35, p. 1050-1058, 2011.

STOECKER, W. F.; JABARDO, J. M. S. **Refrigeração Industrial**. 2. ed. São Paulo: Edgar Blucher Ltda, 2002.

STROMMEN, I.; BREDESEN, A.M.; EIKEVIK, T.; NESKA, P.; PETTERSEN, J.; AARLIEN, R. Refrigeration, air conditioning and heat pump systems for the 21st century. **IIF-IIR Bull**, v. 2, p. 2-18, 2000.

TOGRUL, I. T.; PEHLIVAN, D. Mathematical modeling of solar drying of apricots in thin layers. **Journal of Food Engineering**, v. 55, p. 209-216, 2002.

TOMASELLI, L. **The Microalgal Cell**. In: RICHMOND, A. (Ed.) Handbook of Microalgal Culture. Oxford, UK: Blackwell Publishing, p. 3-19, 2004.

TORGENSEN, H.; TOLEDO, R. T. Physical properties of protein preparations related to their functional characteristics in comminuted meat systems. **Journal of Food Science**, v. 42, p.1615-1620, 1977.

TORRES-DURAN, P. V.; FERREIRA-HERMOSILLO, A.; JUAREZ-OROPEZA, M. A. Antihyperlipemic and antihypertensive effects of *Spirulina maxima* in an open sample of Mexican population: a preliminary report. **Lipids Health Disease**, v. 6, p. 33-41, 2007.

TREDICI, M. Photobioreactors In: FLICKINGER, M. C.; DREW, S. W. **Encyclopedia of bioprocess technology: fermentation, biocatalysis, and bioseparation**. New York: Wiley & Sons, p. 395-419, 1999.

VEGA-GÁLVEZ, A.; AH-HEN, K.; CHACANA, M.; VERGARA, J.; MARTÍNEZ-MONZÓ, J.; GARCÍA-SEGOVIA, R.; LEMUS-MONDACA, R.; DI SCALA, K. Effect of temperature and air velocity on drying kinetics, antioxidant capacity, total phenolic content, colour, texture and microstructure of apple (var. *Granny Smith*) slices. **Food Chemistry**, v. 132, p. 51–59, 2012.

VEGA-GÁLVEZ, A.; AYALA-APONTE, A.; NOTTE, E.; FUENTE, L.; LEMUS-MONDACA, R. Mathematical Modeling of Mass Transfer during Convective Dehydration of Brown Algae *Macrocystis Pyrifera*. **Drying Technology**, v. 26, p. 1610-1616, 2008.

VEGA-GÁLVEZ, A.; DI SCALA, K.; RODRIGUES, K.; LEMUS-MONDACA, R.; MIRANDA, M.; LÓPEZ, J.; Perez-Won, M. Effect of air-drying temperature on physico-chemical properties, antioxidant capacity, colour and total phenolic content of red pepper (*Capsicum annuum* L. Var Hungarian). **Food Chemistry**, v. 117, p. 647-653, 2009.

VISWANATHANA, T.; MANI, S.; DAS, K. C.; CHINNASAMY, S.; BHATNAGAR, A.; SINGHD, R. K.; SINGHA, M. Effect of cell rupturing methods on the drying characteristics and lipid compositions of microalgae. **Bioresource Technology**, v. 126, p. 131–136, 2012.

VONSHAK, A. ***Spirulina platensis* (Arthrospira) physiology, cell-biology and biotechnology**. London: Taylor & Francis, ISBN 0-7484-0674-3, 1997.

WESKA, R. F.; BRIZIO, A. P.; PINTO, L. A. A. **Avaliação Das Características Do Produto Obtido Na Secagem De Maçã Fuji (*Mallus Percicae*) Em Camada Delgada**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Anais do XVI Cobeq, 2006.

XANTHOPOULOS, G.; OIKONOMOU, N.; LAMBRINOS, G. Applicability of a single-layer drying model to predict the drying rate of whole figs. **Journal of Food Engineering**, v. 81, p. 553-559, 2007.

ZARROUK, C.; Tese de doutorado: Contribution a L'étude D'une Cyanophycée. Influence de Dives Facteurs Physiques et Chimiques sur la Croissance et Photosynthese de *Spirulina maxima* geitler. University of Paris, Paris. 1966.

ZIELINSKA, M.; MARKOWSKI, M. Air drying characteristics and moisture diffusivity of carrots. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 49, p. 212-218, 2010.

ZIELINSKA, M.; ZAPOTOCZNY, P.; ALVES-FILHO, O.; EIKEVIK, T. M.; BLASZCZAK, W. A multi-stage combined heat pump and microwave vacuum drying of green peas. **Journal of Food Engineering**, v. 115, p. 347-356, 2013.

ZLATANOVIC, I.; KOMATINA, M.; ANTONIJEVIC, D. Low-temperature convective drying of apple cubes. **Applied Thermal Engineering**, v. 53, p. 114-123, 2013.

APÊNDICE

Figura A.1: Perspectiva do secador com bomba de calor, com visão do duto principal e duto secundário.

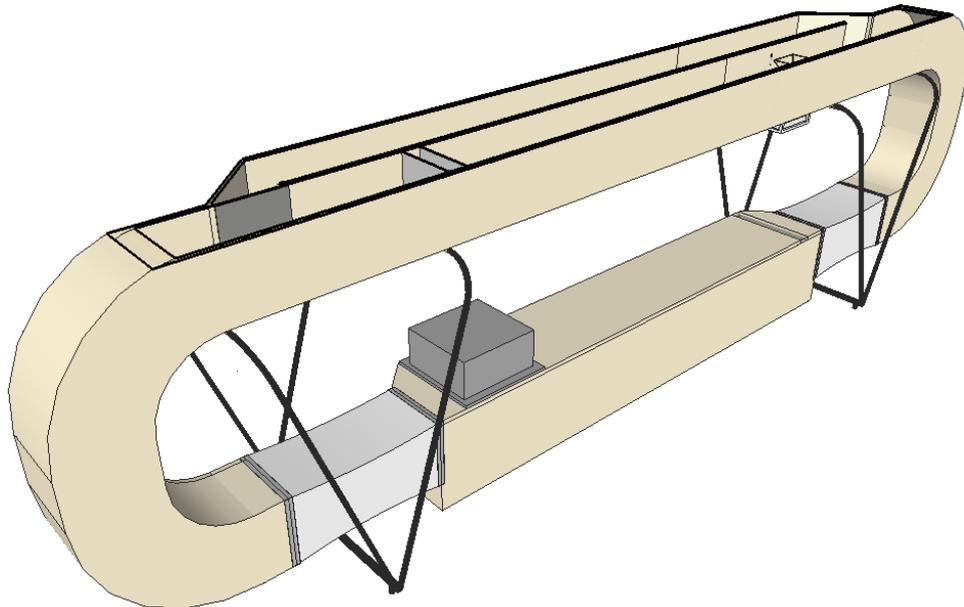
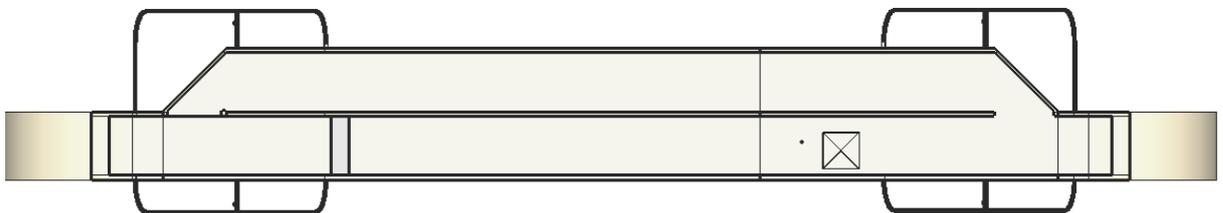
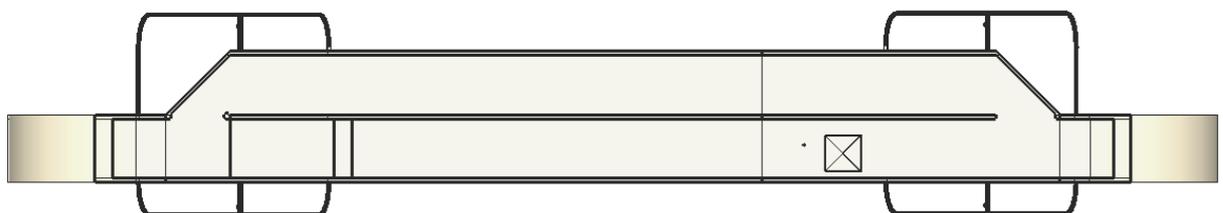


Figura A.2: Vista superior do secador com bomba de calor, sendo: (a) registro aberto, ar de secagem no duto principal; (b) registro fechado, ar de secagem no duto secundário.



(a)



(b)

Figura A.3: Foto do secador de bandeja com bomba de calor.



Figura A.4: Foto do registro aberto, ar de secagem no duto principal.



Figura A.5: Foto do registro fechado, ar de secagem no duto secundário.

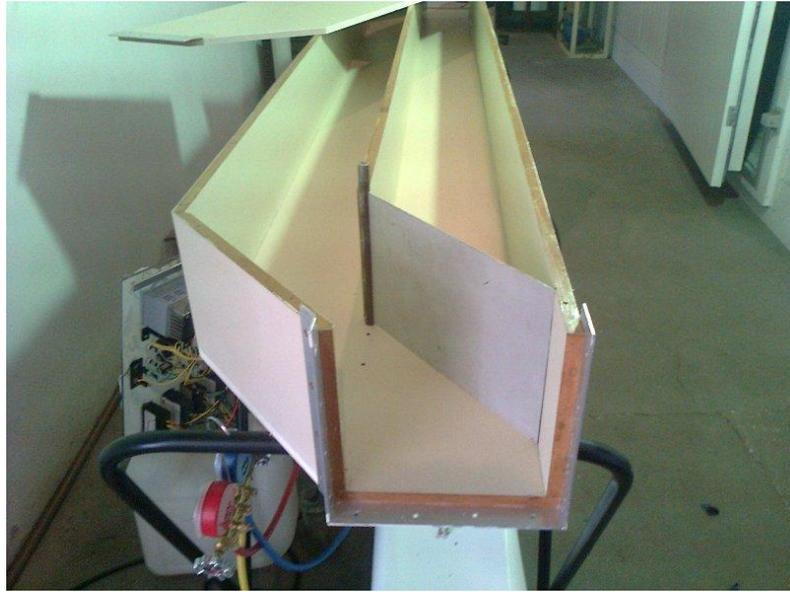


Figura A.6: Foto do homogenizador de fluxo do ar no duto principal de secagem.

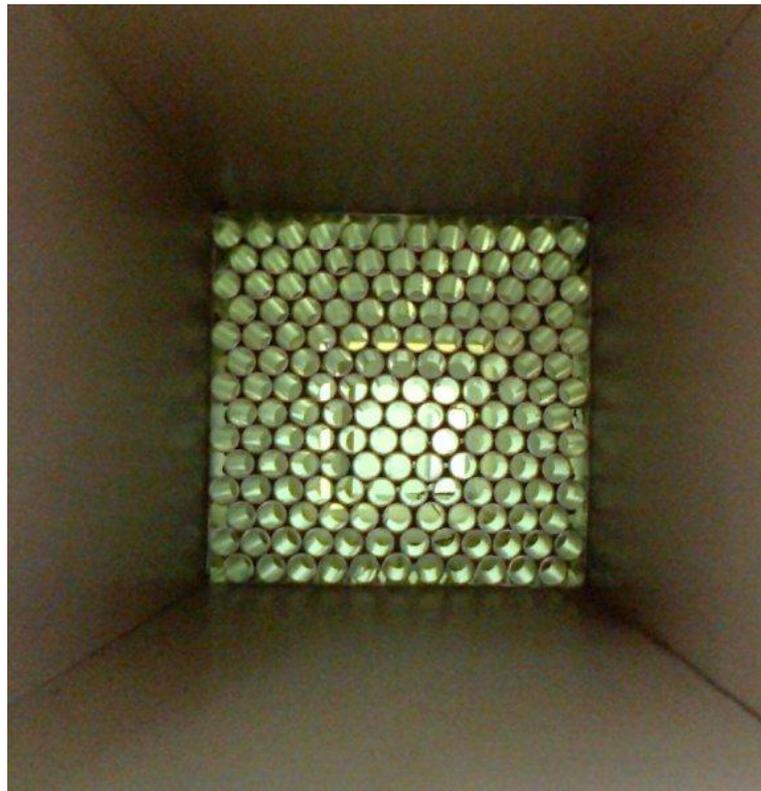


Figura A.7: Foto das resistências de apoio no interior do secador com bomba de calor.



Figura A.8: Foto do sistema de bomba de calor utilizada para a desumidificação do ar de secagem.



Figura A.9: Foto do painel de controle do secador de bandeja com bomba de calor.

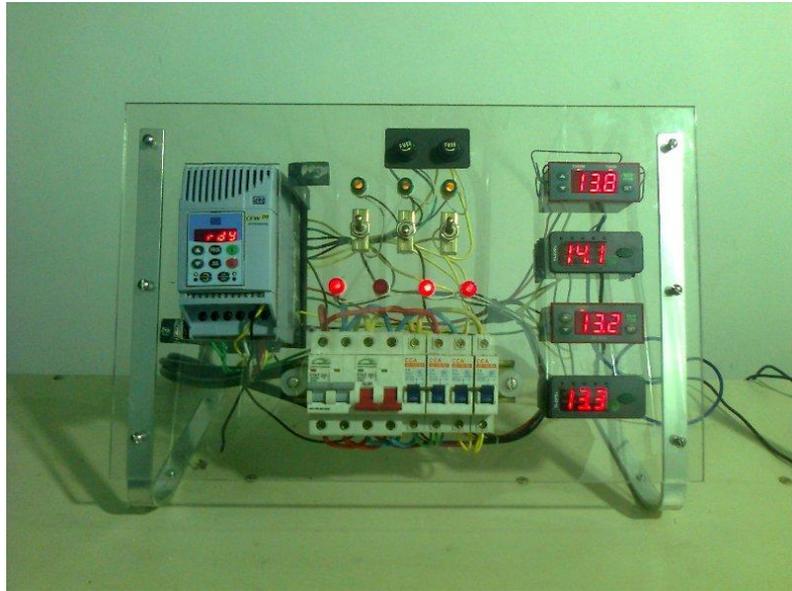


Figura A.10: Foto da câmara de secagem e balança acoplada ao sistema.

