

Carmem Lucia Laurentino

*"Transferência de calor em leitos fixos com
aplicação em reatores de fermentação em estado
sólido"*

Dissertação para obtenção do título de
MESTRE pelo Programa de Pós-
Graduação em Engenharia e Ciência de
Alimentos da Universidade Estadual
Paulista, Instituto de Biociências, Letras e
Ciências Exatas.

Área de Concentração: ENGENHARIA DE
ALIMENTOS

Orientador: Dr. João Cláudio Thoméo

São José do Rio Preto - 2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Laurentino, Carmem Lucia.

Transferência de calor em leitos fixos com aplicação em reatores de fermentação em estado sólido / Carmem Lucia Laurentino. - São José do Rio Preto : [s.n.], 2007.

105 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: João Cláudio Thoméo

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Bioreatores. 2. Leito fixo (Reatores químicos). 3. Fermentação em estado sólido. 4. Calor – Transmissão. 5. Transferência de calor. 6.

AGRADECIMENTOS

À minha família pelo apoio, sempre.

Ao João, caríssimo, pela orientação, apoio, incentivo e por me agüentar durante os anos em que trabalhamos juntos (bons anos).

Aos professores Cida, Roger e Freire, pelas sugestões e pela colaboração.

Ao Marcelo, meu companheiro de trabalho, e ao pessoal dos laboratórios que utilizei para concretizar este estudo, uns pela cooperação, outros pela amizade e pelas risadas: André, Angélica, Augusto, Eliene, Fernanda, Molina, Nalbert, Paula, Rebeca, Teresa e Uru.

Aos técnicos do DETA, especialmente ao Newton e ao Gina

RESUMO

Este trabalho abrange o estudo das propriedades térmicas e estruturais de rejeitos agroindustriais utilizados como substrato em fermentação em estado sólido. Os materiais empregados foram bagaços de cana-de-açúcar e de laranja e farelo de trigo. Foram analisadas as distribuições de temperatura e de umidade no interior de um leito cilíndrico encamisado, empacotado com esses materiais e percolado por ar, de modo tentar explicar as transformações do sistema decorrentes da fermentação, a fim de propor e avaliar soluções tecnológicas para prováveis problemas de não uniformidade térmica e de umidade do meio.

Inicialmente, analisaram-se algumas características estruturais de um meio poroso constituído por bagaço de cana, como densidade e porosidade, considerando diferentes técnicas de empacotamento e umidades das fibras, para avaliar a influência dessas propriedades sobre a temperatura na saída do leito. As técnicas adotadas consistiam em simplesmente despejar o bagaço no leito, submetê-lo à pressão com um peso e à vibração intensa. Foram empregadas cinco umidades distintas do material e se verificou que a forma de empacotamento apresenta maior influência na porosidade do leito com o aumento da umidade do meio. Nos testes com o leito percolado por ar utilizando-se bagaço seco, observou-se que os perfis de temperatura não foram alterados pelas diferentes técnicas de empacotamento adotadas.

Estudou-se também o comportamento higroscópico dos materiais, uma vez que o meio ao ser percolado por ar à temperatura e umidade relativa controladas, tende a entrar em equilíbrio higroscópico com o gás, sendo essa variável de grande importância para processos fermentativos. Tal estudo foi realizado através do método estático gravimétrico.

Além disso, determinou-se a condutividade térmica efetiva na estagnação dos materiais pelo método transiente da sonda linear. Observou-se uma limitação dessa técnica para umidades elevadas do meio e temperaturas acima de 40°C, devido à migração de umidade no meio poroso.

A distribuição de temperatura em uma célula cilíndrica de aço-inóx encamisada foi estabelecida pela imposição de um gradiente de temperatura entre o ar percolante e a parede do tubo, sendo determinada a partir de um conjunto de

termopares que foi localizado acima do leito de partículas, cujas medidas foram tomadas em cinco posições radiais e oito angulares na superfície do leito. Ao final do experimento, o leito foi subdividido em três seções para se avaliar a variação longitudinal de umidade. Constatou-se um efeito de aleta nos sensores e o estabelecimento de um perfil de umidade no leito.

Em reator de leito fixo, foram realizados ensaios empregando-se o fungo termofílico *Thermomucor indicae-seudaticae* N 31, inoculado no meio composto por bagaços de cana e de laranja e por farelo de trigo, com umidade de 70% (base úmida), para produção de enzimas pectinolíticas. O sistema foi percolado por ar a diferentes vazões e temperaturas de entrada, sendo as temperaturas do meio monitoradas por termopares inseridos radialmente no leito. No final do processo, mediu-se a umidade e a atividade enzimática do substrato, para determinar a melhor condição de operação do equipamento e otimizar o processo fermentativo. Notou-se uma secagem na parte inferior do leito, onde houve uma menor produção de enzima.

ABSTRACT

Thermal, structural and physical properties of agro industrial by-products for Solid State Fermentation (SSF) were studied in this work. Sugar cane bagasse, orange bagasse and wheat bran were the solid materials. Hygroscopic characteristics, stagnant effective thermal conductivity, bed voidage and temperature profile in a bed percolated by air were some properties obtained for non-reactional systems. Tests with reaction were carried out to assess enzymatic production.

For the sugar cane bagasse it was measured particle density, bed bulk density and bed voidage (ϵ). Three different packing techniques were applied: pouring the bagasse into the tube and gently accommodating the particles before adding up another portion of fibers (E1); pouring 5g of bagasse and pressuring it with a weight (3kN/m^2) for 5min and adding up another 5g portion; pouring 5g of bagasse and shaking the bed for 5min in a sieve shaker and adding up another 5g portion (E3). Five initial bagasse moisture contents (M) were used and it was observed that ϵ is influenced by M.

Heat transfer experiments with sugar cane bagasse were conducted in a packed bed made up of a stainless steel tube 30cm long and 4,67cm diameter, divided in an entrance section 10cm long and a heating jacket section 20cm long. Temperatures were measured at the top of the heating section by five thermocouples axially placed above the bed and angular and radial temperature profiles were obtained. The outlet temperature profile was not influenced by the packing techniques and by the inlet air relative humidity, but it was noticed that the temperature measurements were affected by the surrounding conditions. At the end of the experiments an axial moisture profile in the porous media was observed.

The hygroscopic characteristics of all materials were assessed in a wide range of temperature and air relative humidity, and it was verified that the sorption behavior of these materials were different and so the mathematical models to explain them. These tests were necessary to understand the results in a bioreactor used to produce pectinolytic enzymes.

The stagnant effective thermal conductivity was measured for all the materials using the transient probe method. A wide range of temperature and moisture contents were used in the tests and it was observed that this method is not adequate

for high temperatures and moisture contents, since there is moisture migration during the test and that this transport mechanism is not forecast by the physical model.

Reaction tests were carried out in a packed bed filled with sugar cane bagasse (20% weight), orange bagasse (40%) and wheat bran (40%) to produce pectinolytic enzymes using the thermophilic fungus *Thermomucor indicae-seudaticae* N 31, sugar cane bagasse was employed only as inert support. The initial moisture content was 70% (w.b.), and the inlet air temperature, wall temperature, inlet air relative humidity, air flow rate, and fermentation period were the independent variables. The enzyme activity was the response variable. It was observed that the bottom module of the reactor was dryer than the upper modules and a consequent lower enzymatic activity.

NOMENCLATURA

a_w : atividade de água, [-]

B: coeficiente angular definido na Equação 3.5, [θ]

C: constante definida na Equação 3.6, [$M.L.T^{-3}$]

CV: coeficiente de variação, [-]

D: diâmetro do leito, [L]

Dms: diferença mínima significativa para o teste de Tukey

d_p : diâmetro de partícula, [L]

F: estatística de Fisher, [-]

G: vazão volumétrica, [$L^3.T^{-1}$]

GL: graus de liberdade, [-]

h_p : coeficiente convectivo de transferência de calor entre parede e leito,
[$M.L^2.T^{-2}$]/[$L^2.T.\theta$]

k: condutividade térmica, [$M.L^2.T^{-2}$]/[$L.T.\theta$]

k_0 : condutividade térmica efetiva na estagnação, [$M.L^2.T^{-2}$]/[$L.T.\theta$]

k_a : condutividade térmica efetiva axial, [$M.L^2.T^{-2}$]/[$L.T.\theta$]

k_r : condutividade térmica efetiva radial, [$M.L^2.T^{-2}$]/[$L.T.\theta$]

k_t : condutividade total em sistemas porosos úmidos definida na Equação 2.8,
[$M.L^2.T^{-2}$]/[$L.T.\theta$]

k_v : condutividade térmica devida à vaporização, [$M.L^2.T^{-2}$]/[$L.T.\theta$]

M: massa, [M]

M_p : massa de partícula, [M]

m: fração mássica, [-]

N: número de pontos amostrados, [-]

P: parâmetro, [-]

p: número de parâmetros, [-]

Pg: atividade enzimática de pectinase, [M^{-1}]

q: taxa de calor por unidade de comprimento [$M.L^2.T^{-2}$]/[$T.L$]

QM: quadrado médio

R: raio do leito, [L]

r: variável posição radial, [L]

r^2 : coeficiente de regressão, [-]
S: área, [L²]
SM: erro padrão da média
SQ: Soma dos quadrados
T: temperatura, [θ]
t: estatística t-Student, [-]
T₀: temperatura na entrada da seção térmica, [θ]
T_c: temperatura da camisa, [θ]
TM: temperatura média integrada, [θ]
TR: temperatura média para o adimensional $r/R = 0,91$, [θ]
V_{leito}: volume do leito, [L³]
w: pesos corretivos para os mínimos quadrados ponderados, [-]
X: umidade, [-]
x: fração volumétrica, [-]
X_{bs}: umidade em base seca, [-]
X_{bu}: umidade em base úmida, [-]
X_{eq}: umidade de equilíbrio, [-]
y: variável de resposta

Símbolos gregos:

α: nível de significância, [-]
β: função definida na Equação 2.5
Δ: erro padrão
ε: porosidade, [-]
λ: difusividade térmica, [L².T⁻¹]
φ: soma quadrática residual definida na Equação 2.1, [-]
ρ: densidade, [M.L⁻³]
θ: tempo, [T]

Sobre-índice:

^: variável ajustada pelo modelo

Abreviações:

ap: aparente

bs: base seca

bu: base úmida

calc: calculado

exp: experimental

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	14
CAPÍTULO 2: REVISÃO DA LITERATURA	16
2.1 Materiais utilizados como substrato em FES	16
2.2 Reatores em leito fixo	17
2.3 Transferência de calor em leito fixo	18
2.4 Propriedades físicas de interesse para FES em reator de leito fixo...	22
2.4.1 <i>Densidade e porosidade</i>	22
2.4.2 <i>Umidade de equilíbrio</i>	24
2.4.3 <i>Condutividade térmica efetiva na estagnação</i>	27
CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1 Materiais	31
3.2 Microrganismo	31
3.3 Equipamentos	32
3.3.1 <i>Leito fixo</i>	33
3.3.2 <i>Reator</i>	34
3.3.3 <i>Sonda de condutividade térmica efetiva na estagnação</i>	35
3.4 Método experimental	35
3.4.1 <i>Caracterização dos materiais</i>	35
3.4.2 <i>Aferição do sistema de umidificação do ar</i>	37
3.4.3 <i>Avaliação do leito fixo</i>	37
3.4.4 <i>Ensaio com fermentação</i>	39
3.4.5 <i>Determinação de condutividade pelo método da Sonda</i>	40
3.4.6 <i>Determinação das isotermas de sorção</i>	41
3.4.7 <i>Determinação da atividade de água ideal para o fungo <i>Thermomucor indicae-seudaticae</i> N 31</i>	42
3.4.8 <i>Porosidade</i>	43
3.4.9 <i>Densidade das partículas</i>	43
3.4.10 <i>Densidade bulk</i>	44

3.5 Procedimento de cálculo	44
3.5.1 <i>Condutividade térmica na estagnação</i>	44
3.5.2 <i>Isotermas de sorção</i>	45
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1 Caracterização dos materiais	48
4.2 Propriedades físicas dos substratos	49
4.2.1 <i>Densidade de partícula</i>	49
4.2.1.1 <i>Bagaço de cana</i>	49
4.2.1.2 <i>Bagaço de laranja</i>	51
4.2.1.3 <i>Farelo de trigo</i>	52
4.2.2 <i>Densidade bulk</i>	53
4.2.2.1 <i>Bagaço de cana</i>	53
4.2.2.2 <i>Bagaço de laranja</i>	54
4.2.2.3 <i>Farelo de trigo</i>	54
4.2.3 <i>Porosidade</i>	55
4.2.3.1 <i>Bagaço de cana</i>	55
4.2.3.2 <i>Bagaço de laranja</i>	59
4.2.3.3 <i>Farelo de trigo</i>	59
4.2.4 <i>Propriedades higroscópicas</i>	60
4.2.4.1 <i>Bagaço de cana</i>	60
4.2.4.2 <i>Farelo de trigo</i>	63
4.2.4.3 <i>Bagaço de laranja</i>	66
4.2.5 <i>Condutividade térmica na estagnação</i>	69
4.2.5.1 <i>Bagaço de cana</i>	72
4.2.5.2 <i>Bagaço de laranja</i>	76
4.2.5.3 <i>Farelo de trigo</i>	78
4.3 Aferição do sistema de umidificação do ar	79
4.4 Leito fixo	80
4.4.1 <i>Avaliação térmica</i>	80
4.4.2 <i>Análise do perfil de umidade</i>	87
4.5 Atividade enzimática em ambientes com a_w controlada	88
4.6 Reator	89

CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	96
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	99

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A avaliação da transferência de calor em leitos fixos percolados por um fluido é básica para a compreensão dos fenômenos térmicos de todos os leitos particulados. Por este motivo, esses equipamentos têm atraído grande interesse de diversos pesquisadores, pois podem ser aplicados em vários processos industriais, dentre eles os de Fermentação em Estado Sólido (FES).

A FES pode ser definida como um processo no qual uma matriz sólida porosa é posta em contato com uma cultura de microrganismos, com presença de água suficiente para garantir o crescimento e atividades metabólicas das células, sem que, no entanto, a capacidade de retenção de água pela matriz porosa seja excedida (DURAND; DE LA BROISE; BLACHÈRE, 1988; PANDEY, 1992; PANDEY; SOCCOL; MITCHELL, 2000; DEL BIANCHI; MORAES; CAPALBO, 2001).

O meio poroso na FES pode ser inerte, servindo como suporte a um substrato úmido, ou pode ser fonte de nutrientes aos microrganismos. As reações podem ocorrer na superfície das partículas ou em seu interior, definindo mecanismos de transferência de massa. Parte do interesse científico e industrial pela FES é a possibilidade de emprego de resíduos sólidos industriais como matriz porosa, agregando valor a estes rejeitos e minimizando problemas ambientais devido a descartes inadequados.

A simulação de FES em leitos empacotados é uma importante ferramenta para o projeto e o controle de reatores, uma vez que o estudo da transferência de calor em tais leitos permite a previsão de importantes aspectos cinéticos do processo (SAUCEDO-CASTAÑEDA et al., 1990; THOMÉO; ROUILLER; FREIRE, 2004). Modelos que descrevam os mecanismos de transferência de calor em substratos utilizados em FES são fundamentais para a compreensão do processo e a determinação de variáveis importantes para uma ampliação de escala. No entanto, há uma escassez na literatura de informações experimentais que possam validar esses modelos, o que compromete a possibilidade de utilização de reatores para FES industrialmente (SAUCEDO-CASTAÑEDA et al., 1990; ASHLEY; MITCHELL; HOWES, 1999).

Grande parte dos estudos em FES é realizada em frascos de vidro, com condições operacionais controladas, buscando avaliar a viabilidade de um determinado produto a partir de um binômio substrato-microrganismo específico. Nestes estudos, as variáveis composição e umidade inicial do substrato e temperatura do sistema são impostas na busca de pontos ótimos de operação. No entanto, durante o processo fermentativo em escala de biorreator estas condições, via de regra, não são possíveis de serem atingidas. Isto se deve ao fato de que nos ensaios em escala de reatores, o substrato inoculado está sujeito às variações de temperatura, decorrentes da atividade microbiana, e às de umidade, resultantes da interação entre a matriz porosa e o ar percolante. Assim, a transposição dos resultados de uma escala para outra não é trivial, resultando em baixa produtividade do reator. Deste modo, nota-se a importância de estudos térmicos em leitos empacotados que visem possibilitar os processos de FES industrialmente.

Devido à carência de estudos relacionados ao comportamento térmico de sistemas que empreguem rejeitos sólidos industriais, este trabalho tem o intuito de avaliar os fenômenos de transferência de calor que ocorrem em leito fixo empacotado com bagaços de cana e de laranja e farelo de trigo, todos de interesse da FES, visando fornecer subsídios a estudos e projetos de biorreatores. O presente trabalho contempla:

- estudo das propriedades físicas dos materiais em questão, tais como densidade das partículas, densidade e porosidade do leito, umidade de equilíbrio e condutividade térmica efetiva na estagnação;
- análise da transferência de calor em leito fixo percolado por ar, tendo como variáveis a umidade e a vazão do gás;
- avaliação das distribuições de temperatura e umidade no interior do reator ao longo do processo fermentativo pelo fungo *Thermomucor indiciae-seudaticae* N 31, para a produção de pectinase.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Materiais utilizados como substrato em FES

O material sólido utilizado em processos de FES, é geralmente fragmentado e de natureza granular ou fibrosa, que permite a retenção de água por higroscopia ou capilaridade. Os resíduos agro-industriais, como bagaços de cana-de-açúcar e de laranja, cascas de fruta e farelos de trigo e de mandioca, podem ser empregados como substratos em reatores de FES para obtenção de subprodutos com alto valor agregado, tais como álcoois, polissacarídeos, ácidos, enzimas, fungos e bactérias. Dentre esses produtos, as enzimas pectinolíticas são largamente utilizadas em

mecanismos regulatórios, temperatura e pH ótimo, termoestabilidade e afinidade pelo substrato utilizado (ALAZARD; RAIMBAULT, 1981).

Para a obtenção de pectinases em FES, pode ser utilizado como substrato o bagaço de laranja, resíduo sólido da indústria de sucos cítricos que corresponde a cerca de 42% do total da fruta e é composto principalmente por fibras. Porém, esse bagaço forma aglomerados indesejáveis, dificultando a aeração e remoção de calor metabólico, sendo conveniente empregar um suporte inerte a este processo, como o bagaço de cana, por exemplo, para aumentar a permeabilidade do meio poroso.

O bagaço de cana é o resíduo resultante da extração do açúcar, sendo constituído majoritariamente por fibras, principalmente celulose, hemicelulose e lignina além de água, pequenas quantidades de sacarose e impurezas. O teor de umidade do bagaço varia entre 45 e cerca de 70% de água, dependendo do tipo de extração, de modo que a densidade de partícula pode variar entre 0,41 e 0,65g/cm³ (DARROS BARBOSA, 1992).

O farelo de trigo, resultante do processamento da farinha, é rico em nitrogênio, carbono e sais inorgânicos e é empregado como fonte de energia facilmente disponível para o metabolismo microbiano, de modo a acelerar processo fermentativo em seus estágios iniciais. Por sua composição e alta disponibilidade, é considerado um substrato ideal, sendo amplamente estudado para utilização em FES (EL-HAWARY; MOSTAFA, 2001).

A quantidade de água mais apropriada para a fermentação do substrato varia de um material para outro. Em geral, os amiláceos (arroz, trigo, centeio, cevada, milho e mandioca) são fermentados entre 25 e 60% de umidade inicial, enquanto os celulósicos (palhas, cascas, bagaço, farelos e outros) permitem trabalhar com teores de umidade mais elevados, de 60 a 80%, sem o aparecimento de água livre (SOCCOL, 1992). Entre estes, o bagaço de laranja é normalmente utilizado com 70% de umidade (MARTINS, et al., 2002; SILVA, et al., 2005; MARTIN, 2006).

2.2 Reatores em leito fixo

Os reatores em leito fixo consistem de colunas com base perfurada, para a aeração do sistema, podendo ter uma camisa com circulação de água, para o

controle de temperatura durante o processo fermentativo. A aeração forçada tem a função de fornecer oxigênio e remover o dióxido de carbono e o calor gerados no processo (SHOJAOSADATI; BABAEIPOUR, 2002). No entanto, a dificuldade no controle da temperatura do leite é um dos maiores problemas enfrentados em escala industrial, podendo ocorrer superaquecimento do meio, afetando as cinéticas de crescimento e de morte dos microorganismos (MITCHELL et al., 2000).

Apesar dos leitos móveis oferecerem maior homogeneidade térmica ao sistema, não são recomendados quando os agentes fermentadores são fungos filamentosos, pois podem ocasionar o rompimento do micélio, prejudicando a atividade microbiana e comprometendo a produtividade do processo. Neste caso, a aplicação de reatores em leite fixo é mais indicada (ASHLEY; MITCHELL; HOWES, 1999).

Outra dificuldade a ser considerada em leitos fixos é a migração de umidade no interior do meio poroso, provocada pelo transporte de massa convectivo através da fase gasosa. Nesses reatores, devido ao tempo do processo muitas vezes não ser suficiente para que o sistema alcance o equilíbrio higroscópico com o ar, ocorre segregação de umidade ao longo do leite, havendo um acúmulo na parte superior do mesmo, conforme observado por Dorta; Arcas (1998). Em processos fermentativos para obtenção de enzimas, a variação axial de umidade pode promover a heterogeneidade na produção e na atividade enzimática no meio (GHILDYAL et al., 1994).

Portanto, diante dos fatos, o conhecimento dos mecanismos de transferência de calor em reatores de FES mostra-se fundamental, sendo uma importante ferramenta para o projeto de reatores e o controle dos processos fermentativos (SAUCEDO-CASTAÑEDA et al., 1990). Também o conhecimento da estrutura e das propriedades higroscópicas do meio poroso são fatores relevantes para o entendimento dos fenômenos que podem ocorrer no sistema, contribuindo para medidas de otimização do processo.

2.3 Transferência de calor em leite fixo

Dentre os mecanismos que podem estar envolvidos na transferência de calor

em leitos fixos, tem-se:

- condução de calor através das partículas sólidas;
- condução de calor através de fluido estagnado em contato com as partículas;
- convecção entre partícula e fluido;
- dispersão térmica na fase fluida;
- condução de calor entre parede e partículas;
- convecção entre parede e fluido.

Para a avaliação térmica de leitos recheados com partículas fixas percoladas por ar, há dois tipos de modelação que podem ser feitas: a modelação de duas fases e a de uma fase, sendo esta última também chamada de pseudo-homogênea. No primeiro caso, a dificuldade na obtenção experimental das temperaturas da fase sólida e a da interface sólido-partícula torna a aplicação deste modelo bastante complexa. O segundo considera que em um elemento de volume representativo do meio pseudo-homogêneo as temperaturas das duas fases são iguais, de modo que os coeficientes térmicos podem ser obtidos a partir da medição da temperatura de apenas uma das fases (THOMÉO, 1990). Na prática, considera-se que os mecanismos de propagação térmica podem atuar simultaneamente e interagir entre si, sendo representados conjuntamente por parâmetros efetivos de transferência de calor.

Neste tipo de estudo, normalmente se utilizam modelos bidimensionais, que incluem os perfis radial e axial de temperatura, mas estão sujeitos a algumas restrições, sejam elas:

- regime permanente;
- não ocorrência de reações químicas;
- propriedades físicas das fases constantes;
- porosidade do leito constante;
- perfil de velocidade do fluido percolante plano e desenvolvido;
- simetria cilíndrica do perfil radial de temperatura;
- parâmetros térmicos invariantes com a posição do leito.

Contudo, é preciso ressaltar que a porosidade não é constante em qualquer região do meio poroso, variando axial e radialmente, sendo maior próximo à parede do tubo (ZOTIN, 1985). Isto ocorre devido a um grau de empacotamento diferente causado pela presença física da parede do reator, fenômeno conhecido como “efeito de parede”. Este fato acarreta um escoamento preferencial de fluido na região

próxima à parede (COBERLY; MARSHALL, 1951; GIUDICI, 1990). Além disso, o perfil axial de porosidade influencia no desenvolvimento do perfil de velocidade do fluido percolante e, conseqüentemente, no perfil de temperatura do meio (THOMÉO, 1990).

Para as medições de temperatura no leito em diferentes posições podem ser adotadas as seguintes técnicas (THOMÉO; ROUILLER; FREIRE, 2004):

- Poço axial de termopares: consiste na inserção longitudinal de um tubo no interior do meio poroso, contendo vários termopares posicionados em diferentes posições radiais e axiais. Desta forma, os perfis radiais e axiais de temperatura são obtidos simultaneamente. Porém, este método apresenta a desvantagem de ocorrer condução de calor ao longo do tubo, bem como a perturbação do meio pela inserção deste dispositivo.
- Inserção radial de termopares: os sensores podem adentrar no leito em diferentes posições radiais e axiais, atravessando a parede do tubo e cruzando a camisa de refrigeração ou aquecimento. Desta forma, pode haver efeito de aleta, com transferência de calor da parede do leito para os termopares, mascarando a medida. Esta técnica pode fornecer perfis radiais, longitudinais e angulares simultaneamente.
- Armação com termopares: consiste em uma armação inserida no leito, com vários sensores posicionados em diversas posições axiais, radiais e angulares. Tal dispositivo fornece perfis completos de temperatura, entretanto apresenta como principal inconveniência uma grande perturbação do meio.
- Termopares acima do leito de partículas: um conjunto de sensores é colocado no topo do leito, em diferentes posições radiais e angulares. Esta técnica não perturba o meio e não introduz nenhum mecanismo de transferência de calor no sistema. Todavia, a distância dos termopares à superfície do leito influencia na medição, pois o escoamento peculiar do fluido percolante muda ao deixar a matriz porosa. O posicionamento dos sensores deve ser a uma distância de poucos milímetros da superfície, sendo 5mm um valor satisfatório. Para a obtenção de perfis longitudinais de temperatura é necessário utilizar leitos com alturas distintas.

A temperatura de entrada do leito (T_0) é outra importante informação que deve ser avaliada para a determinação dos coeficientes térmicos do sistema. Porém, sua medição é difícil, pois esta temperatura é influenciada pela transferência de calor que ocorre na parede do tubo, entre as seções térmica e de entrada, pré-aquecendo

o meio poroso já na seção de entrada, de modo que T_0 é uma função da posição radial. Também o efeito de aleta afeta os termopares inseridos nesta posição, mascarando esta medida (THOMÉO, 1990).

Dixon (1993) chamou a atenção para a relevância de se considerar as variações de temperatura angular em leitos recheados. Diferentes resultados podem ser obtidos dependendo da natureza do empacotamento, que acarreta variações angulares na velocidade de escoamento do fluido. Segundo Schouten; Westertep (1996), as variações angulares não têm oscilação periódica para uma determinada posição radial, sendo aleatórias. Desta forma, podem ser tratadas por uma temperatura média, associadas a um desvio-padrão. Porém, conforme os autores, para casos com reação, as taxas avaliadas a partir de uma temperatura média não serão iguais a uma média corrigida das taxas distribuídas angularmente, devido a uma forte dependência não linear da taxa de reação com a temperatura. As variações angulares afetam as taxas de reação quando as diferenças de temperatura são grandes ou em casos de reações com elevada energia de ativação.

Segundo Dixon (1993), é importante considerar um número mínimo de oito medidas angulares para se obter perfis radiais representativos do leito e para que a análise térmica seja mais precisa.

Na literatura sobre FES, o modelo pseudo-homogêneo bidimensional é o mais empregado para representar fisicamente os fenômenos de transferência de quantidade de movimento, calor e massa. Para tanto, faz-se necessário o conhecimento da cinética de geração de calor metabólico no sistema e das propriedades térmicas de transporte e estruturais do meio poroso. Estas últimas podem ser obtidas em sistemas irracionais, com a mesma composição da matriz porosa empregadas no processo fermentativo.

2.4 Propriedades físicas de interesse para FES em reator de leito fixo

2.4.1 Densidade e porosidade

A densidade é uma propriedade importante em estudos de transferência de calor. Um sólido poroso possui uma densidade denominada aparente, também

chamada densidade de partícula. Considerando um leito de partículas, tem-se a densidade *bulk*, ou seja, a densidade da massa de partículas incluindo a porosidade do sistema. O conhecimento dessas propriedades pode ajudar no entendimento dos fenômenos que ocorrem em sistemas particulados, pois o volume intersticial do leito pode influenciar em parâmetros como permeabilidade e condutividade térmica, por exemplo. Em sistemas de FES, em que há necessidade de remoção de CO₂ e de calor metabólico gerado, a avaliação da estrutura porosa do substrato apresenta enorme valia.

Segundo um estudo realizado por Zotin (1985), a porosidade (ϵ) em um leito empacotado não é constante, tendo variações axial e radial, e tende a um próximo à parede do tubo, devido ao efeito de parede. Esta variação depende do tipo de material utilizado como recheio, bem como do tamanho das partículas em relação ao diâmetro do tubo. Para lascas, a autora observou que o perfil radial e axial de porosidade é praticamente constante no leito, não apresentando oscilação significativa, apesar da forma irregular das partículas, como pode ser visto na Figura 2.2, onde r é a distância em relação à parede do leito, D é o diâmetro do tubo e d_p é o diâmetro da partícula. Para estes materiais, a porosidade radial decresce continuamente do valor unitário junto à parede e atinge um valor médio constante a partir de cerca de 0,5 diâmetro de partícula.

Para um leito composto por fibras, como o bagaço de cana, é de se esperar um comportamento semelhante, uma vez que as fibras apresentam formato igualmente irregular. Assim, o perfil de velocidade de um fluido escoando nesses sistemas tende a ser plano, o que favorece uma distribuição de temperatura uniforme.

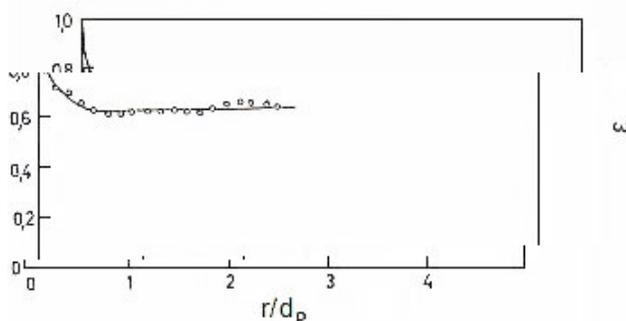


Figura 2.2: Perfil de porosidade radial relativo a lascas ($D/d_p = 6,3$) (ZOTIN, 1985)

2.4.2 Umidade de equilíbrio

Quando um sólido é exposto a um ambiente com ar não saturado, à temperatura constante, a pressão de vapor no interior do sólido tende a se igualar à pressão parcial do vapor no ar. Estabelecendo-se o equilíbrio de concentrações de água presente no sólido e no gás, o sólido atinge um conteúdo de umidade denominado *teor de umidade de equilíbrio* (X_{eq}). Nessa condição, a pressão de vapor do meio denomina-se pressão de vapor de equilíbrio, sendo a razão entre esta e a pressão de vapor de saturação conhecida como umidade relativa de equilíbrio ou atividade de água (a_w).

A atividade de água representa a quantidade de água viável para reações em um substrato sólido. Em produtos alimentícios é um fator determinante para o crescimento microbiano, produção de toxinas e ocorrência de reações enzimáticas e não-enzimáticas. Rüegg; Blanc (1981), consideraram a utilização deste parâmetro no controle de processos fermentativos, analisando a relação da a_w com a qualidade de diferentes tipos de queijos. Entretanto, ainda há escassez de estudos neste sentido.

Normalmente, em processos de FES, considera-se como parâmetro de controle o teor de umidade do meio, raramente levando-se em conta a atividade de água ótima para as reações. Em alguns trabalhos encontrados na literatura, como o de Dorta; Arcas (1998), há uma tentativa de manutenção da umidade do leito através de aeração saturada. Porém, costuma ocorrer uma segregação de umidade, com secagem na parte inferior do leito, evidenciando a falta do controle da umidade relativa do ar de entrada, uma vez que se o mesmo estivesse realmente saturado, a secagem não ocorreria. Ademais, muitos dos processos fermentativos poderiam ser favorecidos pelo controle de uma atividade de água ideal e pelo conhecimento das características higroscópicas do substrato utilizado, além do conteúdo de umidade requerido pelo microorganismo estudado (GERVAIS; MOLIN, 2003).

Em reações microbianas, a redução de a_w prolonga a fase lag, reduz a taxa de crescimento específico e resulta em baixa quantidade de biomassa produzida (ORIOLE et al., 1988). De um modo geral, bactérias crescem em a_w superior a 0,9, enquanto os fungos deixam de crescer somente em a_w menor que 0,6. Há casos em que o mínimo requerido para alguns fungos é cerca de 0,9, apresentando crescimento ótimo em a_w acima de 0,96 (RAIMBAULT, 1998).

Para avaliar as propriedades higroscópicas de um produto, podem ser determinadas experimentalmente as isotermas de sorção do mesmo, que relacionam o teor de umidade do material e a atividade de água correspondente, para uma dada temperatura. A determinação dessas isotermas é de grande interesse industrial, pois a análise destas curvas favorece o planejamento de processos, especialmente pela informação da umidade de equilíbrio a ser atingida em um determinado ambiente (McLAUGHLIN; MAGEE, 1998).

Conforme Ribeiro et al. (2005), a maioria das equações de isotermas de sorção presentes na literatura são não-lineares, sendo necessária cautela na estimativa de parâmetros a partir dos dados experimentais. Em alguns casos, os estimadores podem não ser apropriados. Assim, recomenda-se utilizar técnicas que validem as propriedades estatísticas dos estimadores mínimos quadrados de modelos não-lineares, como análises de curvatura do modelo e de vício dos parâmetros estimados.

Estimativa de parâmetros em modelos não-lineares

Um modelo não-linear é aquele em que qualquer transformação de variáveis é insuficiente para deixá-lo linearizado em relação aos parâmetros.

Em geral, a técnica usada para estimar parâmetros desconhecidos em equações lineares ou não-lineares é o método dos mínimos quadrados, representado pela função quadrática residual (ϕ) (THOMÉO, 1995):

$$\phi = \sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - y_i)^2 w_i \quad (2.1)$$

onde

- \hat{y}_i : valores da variável de resposta fornecidos pelo modelo;
- y_i : valores experimentais;
- w_i : pesos corretivos para o caso de mínimos quadrados ponderados;
- N : número de pontos amostrados.

Para avaliar se um modelo ajusta bem os dados, podem ser analisados coeficiente de regressão (r^2) e resíduos, ou ainda utilizar a estatística Fisher, a um

nível α de significância, pela Equação 2.2, onde p é o número de parâmetros (THOMÉO, 1995):

$$F_{\text{calc}} = \frac{\sum_{i=1}^N [\hat{y}_i^2 / (p - 1)]}{\sum_{i=1}^N [w_i (y_i - \hat{y}_i)^2 / (N - p)]} \quad (2.2)$$

Pode-se também realizar testes de significância dos parâmetros estimados, utilizando-se a estatística t-Student, comparando o valor tabelado $t_{(N-p, \alpha)}$ ao valor obtido pela razão (RATKOWSKY, 1983):

$$t_{\text{calc}} = \frac{P}{\Delta P} \quad (2.3)$$

onde

- P: parâmetro estimado;
- ΔP : erro padrão do parâmetro.

O método de mínimos quadrados apresenta boa aplicação quando as propriedades dos estimadores são conhecidas, como nos modelos lineares. Neste caso, a convergência para o valor mínimo da soma de quadrados é rápida e não depende do valor inicial dos parâmetros estimados. Quando o comportamento de um modelo se torna cada vez mais não-linear, a convergência pode não ocorrer, a superfície de resposta pode ter mais que um mínimo e a convergência para o mínimo global não é garantida. Isto ocorre porque no caso não-linear os estimadores não possuem distribuição normal, média zero e a variância é um estimador viciado da variância populacional. Assim, as propriedades destes estimadores são desconhecidas e podem ser aproximadas às de modelos lineares somente para uma amostra de dados infinita, ou seja, na condição assintótica (RATKOWSKY, 1983).

Baseados neste fato, Bates; Watts (1980) propuseram uma metodologia para avaliar o comportamento dos modelos não-lineares quanto à tendência assintótica à condição de linearidade. Tal método envolve a medida de curvatura do modelo, havendo uma porção intrínseca ao modelo (IN) e outra devida somente aos efeitos dos parâmetros (EP). Essa medida está relacionada à distância do espaço amostral

ao plano tangente fornecido pelo modelo ajustado pelo critério dos mínimos quadrados. Quanto maior a curvatura do modelo, menor a validade dos estimadores de mínimos quadrados.

A significância estatística da medida de curvatura pode ser verificada pela comparação dos valores das curvaturas IN e EP com o raio de curvatura, $\frac{1}{2\sqrt{F}}$, onde F é a estatística Fisher tabelada, com nível de significância α e p e N-p graus de liberdade. Se os valores das curvaturas IN e EP forem menores que este valor, então os estimadores mínimos quadrados serão adequados.

Outra avaliação que pode ser feita é a de vício dos parâmetros, proposta por Box (1971), que relaciona a distância entre os valores reais dos parâmetros aos estimados por mínimos quadrados. A porcentagem de vício (%vício) dos parâmetros proposta por Box é dada por:

$$\%vício(\hat{P}) = \frac{vício(\hat{P})}{\hat{P}} 100 \quad (2.4)$$

onde \hat{P} é o valor estimado do parâmetro.

Esta medida é um indicativo da não-linearidade quando seu valor é superior a 1%. Esta análise é mais imprecisa do que as medidas de curvatura, mas é útil em apontar qual parâmetro contribuiu mais no comportamento não-linear do modelo, que poderá ser reparametrizado.

2.4.3 Condutividade térmica efetiva na estagnação

A condutividade térmica efetiva na estagnação (k_0) é uma importante propriedade física que expressa a resistência à propagação de calor em um meio. Esta propriedade física engloba os mecanismos condutivos de transferência de calor apresentados no item 2.3 desta revisão e, portanto, dependerá das características estruturais do meio poroso, das propriedades físicas do sólido, principalmente da umidade, e da temperatura.

Entre os métodos de determinação dessa propriedade, o da sonda linear é simples, rápido e apresenta boa precisão nos resultados. Esta técnica foi desenvolvida por Van der Held; Van Drunen (1949), e se baseia na dissipação de

calor gerado por uma fonte de diâmetro infinitesimal e comprimento infinito, em um meio igualmente infinito e homogêneo.

Conforme McTaggart; Underwood (1960), se calor é dissipado em um sólido infinito a uma taxa constante ao longo de uma linha, o aumento da temperatura com o tempo num ponto perto dessa linha é uma função da taxa de calor de entrada e das propriedades do sólido. Partindo-se da equação geral da condução de calor, considerando-se o escoamento unidirecional do fluxo de calor, o fenômeno pode ser representado por:

$$T = \frac{q}{2\pi k} \int_{r_n}^{\infty} \frac{e^{-\beta^2}}{\beta} d\beta \quad (2.5)$$

onde

- q: taxa de calor dissipado por unidade de comprimento;
- k: condutividade térmica da amostra;
- $\beta: \frac{r}{2\sqrt{\lambda\theta}}$;
- r: variável posição radial;
- n: $\frac{1}{2\sqrt{\lambda\theta}}$;
- λ : difusividade térmica da amostra;
- θ : tempo.

Para um intervalo de tempo $\theta_2 - \theta_1$, o aumento de temperatura correspondente é dado por:

$$T_2 - T_1 = \frac{q \cdot \ln(\theta_2/\theta_1)}{4\pi k_0} \quad (2.6)$$

Para corrigir o efeito do raio finito da sonda e da resistência de contato entre a sonda e a amostra, Van der Held; Van Drunen (1949) introduziram um fator de correção (θ_0) no tempo, resultando na equação:

$$T_2 - T_1 = \frac{q}{4\pi k_0} \ln\left(\frac{\theta_2 - \theta_0}{\theta_1 - \theta_0}\right) \quad (2.7)$$

Esse fator representa o tempo de pré-aquecimento da sonda, a partir do qual o comportamento desta passa a ser próximo do ideal. Alguns autores não utilizam este fator de correção quando consideram a sonda construída adequadamente, sendo este tempo de aquecimento inicial (fase lag) inexistente ou desprezível. Outros fazem uma calibração com material de condutividade conhecida e adotam um fator de correção (SWEAT, 1971).

A Figura 2.3 mostra a elevação da temperatura a partir de uma sonda. A curva 1 representa uma elevação ideal. Já a curva 2 apresenta um pré-aquecimento (fase lag) devido aos efeitos de tamanho da sonda e à resistência térmica de contato entre sonda e amostra analisada. A curva 3 representa a resposta de uma sonda não adequada para um determinado material, não havendo porção linear viável para análise (PRATT, 1969).

Segundo Pratt (1969), dentre as fontes de erro deste método citam-se:

- comprimento e diâmetro finito da sonda
- propriedades térmicas do material que constitui a sonda;
- resistência de contato entre sonda e amostra;
- local de medição da temperatura;
- efeito do contorno da amostra.

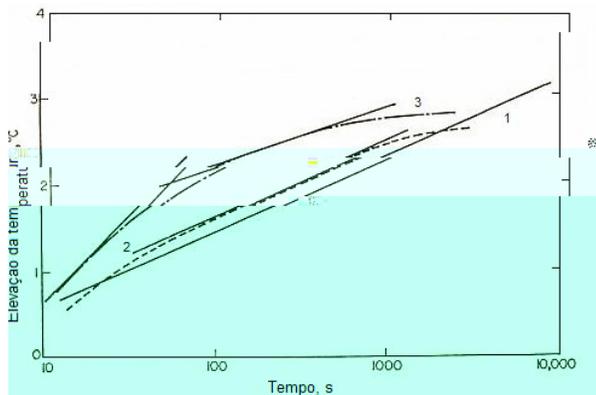


Figura 2.3: Curvas de elevação de temperatura em função do tempo (PRATT, 1969).

Hooper; Lepper (1950) afirmaram que os gradientes de temperatura na amostra devem ser evitados, sendo necessário haver equilíbrio térmico amostra-sonda-vizinhança, além de não poder haver refluxo de calor da parede para o centro durante análise. O método da sonda fornece bons resultados para sólidos secos em geral, sendo também satisfatório para analisar mate

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

A parte experimental deste trabalho foi realizada nos laboratórios do Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos do IBILCE/UNESP.

3.1 Materiais

Os materiais utilizados nos ensaios foram os bagaços de cana e de laranja e farelo de trigo. O bagaço de laranja foi oferecido pela indústria CITROVITA e o de cana pela Usina Cerradinho, ambas de Catanduva-SP. Já o farelo de trigo foi adquirido no comércio local.

O bagaço de laranja era constituído de cascas, sementes e polpa, extremamente heterogêneo e com elevado teor de umidade. O bagaço de cana também apresentava grande irregularidade quanto ao tamanho das fibras e teor de umidade em torno de 60% em base úmida (bu). O farelo de trigo continha aproximadamente 14% de umidade (bu).

A metodologia de caracterização dos materiais está contida no item 3.4.1 deste capítulo.

3.2 Microrganismo

Nos ensaios com processo fermentativo foi utilizado o fungo termofílico *Thermomucor indicae-seudaticae* N 31, o qual foi isolado de amostras de bagaço de cana-de-açúcar, em uma usina de açúcar e álcool da cidade de Olímpia-SP. O fungo foi mantido em meio Sabouraud, a 7°C em refrigerador doméstico, sob óleo mineral, e em tubos criogênicos a -20°C, em meio contendo glicerol.

3.3 Equipamentos

A Figura 3.1 apresenta um diagrama esquemático do sistema utilizado para a avaliação da transferência de calor em leito empacotado, com escoamento de ar, sendo sistema similar empregado na fermentação dos materiais já citados.

Ar, fluido percolante, foi fornecido por um compressor, foi filtrado para remover sujidades e teve sua vazão monitorada por um rotâmetro. Em seguida, o ar foi umidificado em colunas de recheio, as quais foram empacotadas com esferas de vidro e cheias de água, sendo o ar forçado a percolar estas colunas. A primeira coluna estava à temperatura ambiente e a segunda imersa num banho termostático, com temperatura controlada. Através da diferença destas duas temperaturas foi possível estabelecer o controle da umidade relativa do ar.

Ao sair das colunas, o ar foi aquecido por uma resistência elétrica, conectada a uma fonte de tensão em corrente contínua, para se obter a umidade relativa e a temperatura desejada na entrada do leito. Foram medidas as temperaturas do ar na entrada e na saída do leito inerte e em diferentes posições axiais no leito reacional. Os termopares utilizados tiveram os sinais registrados por um sistema de aquisição de dados, os quais foram armazenados em computador para monitoramento.

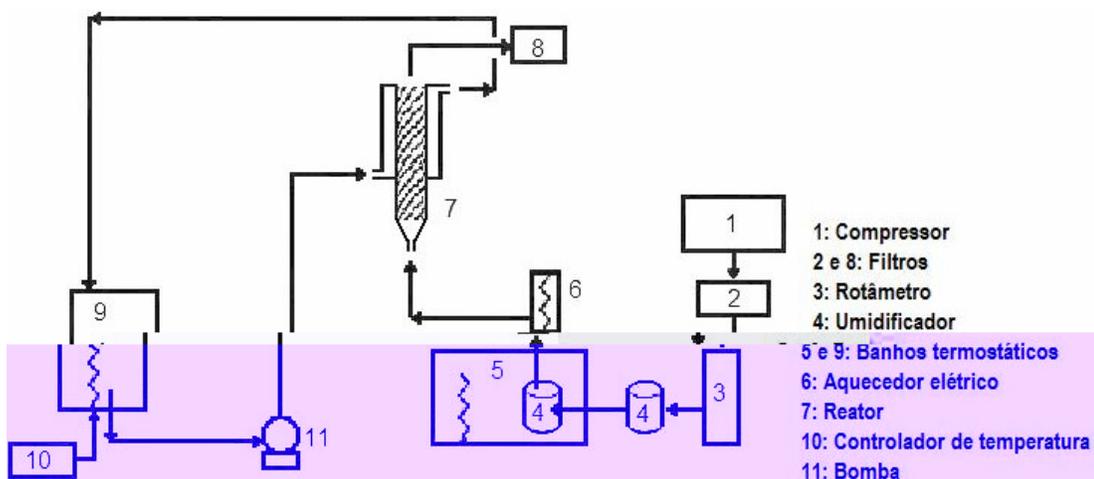


Figura 3.1: Diagrama esquemático do conjunto utilizado no processo de fermentação em estado sólido

Dois sistemas de aquisição de dados foram empregados, das marcas National Instruments (*LabView*) e Testo (modelo 175-T3). O *LabView* é um sistema de aquisição e controle de temperatura de doze canais, conectável a um computador via porta USB. O sistema *Testo*, é um *data logger* de temperatura, de dois canais, ligado ao computador através da porta serial. Utilizou-se também um indicador de temperatura, marca Altek, modelo 422, conectado a uma chave seletora polarizada para termopares do tipo T com 10 canais.

3.3.1 Leito fixo

O leito para os ensaios sem reação foi constituído por uma célula de aço-inoxidável encamisada, de 4,67 cm de diâmetro interno e 30 cm de comprimento total, semelhante à mostrada na Figura 2.1, do *Capítulo 2*. A célula de medidas era composta de três segmentos: seção de entrada, seção térmica e conjunto suporte para sustentação dos termopares dispostos longitudinalmente.

A seção de entrada era feita de um tubo de 10 cm de comprimento e foi empacotada com esferas de vidro de 3mm de diâmetro. A seção térmica, na qual foi avaliada a distribuição de temperatura, era formada por dois tubos concêntricos, ambos de 20 cm de comprimento, sendo o espaço anular utilizado como camisa de aquecimento e o tubo central empacotado com os materiais de análise. O conjunto suporte dos termopares longitudinais era constituído por uma placa de nylon perfurada, para a passagem do ar, servindo de sustentação e orientação aos termopares distribuídos radialmente no topo do meio poroso, além de possibilitar graus de liberdade angular e axial aos sensores, os quais foram posicionados a cerca de 3mm da superfície do material.

Os termopares longitudinais foram dispostos no suporte conforme mostra a Figura 3.2. As distâncias dos sensores ao termopar central (E) estão apresentadas na Tabela 3.1, onde r é a posição radial a partir do centro do tubo e R é o raio do leito.

O monitoramento de temperatura na entrada da seção térmica foi realizado inserindo-se radialmente um termopar a cerca de 5mm abaixo da entrada da referida seção.

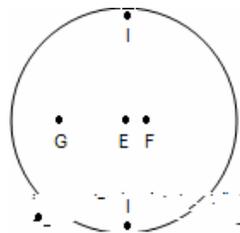


Figura 3.2: Disposição dos termopares no suporte longitudinal

Tabela 3.1: Posição dos termopares no suporte longitudinal

Segmento	Distância (cm)	r/R
EF	0,64	0,27
EG	1,31	0,56
EH	1,85	0,79
EI	2,14	0,91

Água foi circulada pela camisa da célula de medidas, bombeada a partir de um banho termostático, e teve sua temperatura medida com termopares na entrada e na saída da camisa.

3.3.2 Reator

Para os ensaios com reação fermentativa, foi utilizado um reator (Figura 3.3)

O acoplamento de entrada era um cone contendo esferas de vidro de 3mm de diâmetro, de modo a proporcionar uma boa distribuição do ar na entrada da seção de fermentação. A configuração do leito em módulos foi adotada para avaliar efeitos longitudinais de segregação de umidade, e facilitar a coleta de dados de temperatura e do meio poroso para posterior verificação da atividade enzimática.

Entre os módulos foram colocadas flanges de nylon de 5mm de espessura e 7,62cm de diâmetro interno, através das quais foram inseridos radialmente os termopares no leito. Estas flanges foram empregadas para minimizar os efeitos de aleta proporcionado pela camisa de refrigeração sobre os sensores.

A temperatura de entrada no biorreator foi medida imediatamente antes do primeiro módulo.

3.3.3 Sonda de condutividade térmica efetiva na estagnação

Os experimentos para a determinação da condutividade térmica efetiva na estagnação dos materiais de interesse da fermentação foram realizados no interior de cilindro de alumínio de 9,5cm de diâmetro e 24,1cm de comprimento. O mesmo era composto de duas tampas com roscas, sendo que a uma delas era acoplada a sonda de medida de condutividade térmica.

A sonda era constituída de um sensor de temperatura e uma resistência, envolvidos por um tubo aço inox, com 0,6cm de diâmetro (D) e 21,5cm de comprimento (L), de modo que a relação L/D era 35,8. A resistência era ligada a uma fonte de tensão de corrente contínua e o sensor de temperatura ao *data logger Testo*.

3.4 Método experimental

3.4.1 Caracterização dos materiais

Para os experimentos, o bagaço de laranja foi moído, peneirado e seco em estufa a 60°C, atingindo uma umidade média de 10% (bu), sendo assim armazenado em câmara fria. Nos ensaios foram utilizadas as partículas retidas em peneira do

sistema Tyler com abertura de 1,44mm. O bagaço de cana de açúcar também foi peneirado, para conferir maior uniformidade ao meio poroso, sendo utilizado em todos os testes a fração retida entre peneiras com diâmetros de 2 e 4mm. O farelo de trigo foi empregado tal como foi adquirido no comércio local.

Adicionalmente, foi feita a caracterização quanto ao tamanho das partículas de bagaço de cana e de farelo de trigo a partir da distribuição granulométrica, realizada pelo método das peneiras padronizadas da série Tyler. Uma amostra de material seco foi inserida na peneira do topo e o conjunto foi vibrado por 10 minutos. O material retido nas peneiras foi pesado em balança semi-analítica. As peneiras utilizadas e respectivas aberturas podem ser visualizadas na Tabela 3.2.

O diâmetro de Sauter foi empregado para calcular o diâmetro médio das partículas (d_p), qual seja (PERRY; GREEN; MALONEY, 1997):

$$d_p = \frac{1}{\left(\sum \frac{m_i}{d_{pi}} \right)} \quad (3.1)$$

onde:

d_{pi} : diâmetro médio das partículas retidas entre uma peneira e sua subsequente;

m_i : fração mássica de partículas com diâmetro igual a d_{pi} .

Tabela 3.2: Conjunto de peneiras utilizadas na distribuição granulométrica de bagaço de cana e de farelo de trigo

<i>Material</i>	<i>Peneira (n°)</i>	<i>Abertura (mm)</i>
Bagaço de cana	5	4,00
	9	2,00
	14	1,19
	20	0,84
	42	0,35
	65	0,21
	Fundo	0
Farelo de trigo	10	1,68
	14	1,19
	16	1,00
	24	0,71
	35	0,42
	60	0,25
	Fundo	0

Foi determinada também a composição centesimal do farelo de trigo e do bagaço de laranja, cujas análises foram realizadas através das técnicas recomendadas pela AOAC (1997).

3.4.2 Aferição do sistema de umidificação do ar

Para aferir a eficiência do sistema de umidificação do ar, foi realizado um teste em uma coluna de aço-inóx de 15 cm de comprimento por 2cm de diâmetro empacotada com sílica-gel, através da qual foi feito percolar ar com vazão constante, sendo a massa de água na sílica, após um período de tempo, determinada por diferença de massa, em relação à massa inicial. Sabendo-se o conteúdo de água presente no ar, nas condições empregadas, por cartas psicrométricas, foi possível calcular o teor de umidade que a sílica deveria conter ao final do processo. Assumiu-se que toda a água presente no ar foi absorvida pela sílica-gel.

3.4.3 Avaliação do leito fixo

Os testes foram conduzidos somente com bagaço de cana, uma vez que, na proporção dos meios porosos estipulada para os testes com reação, este material ocupa a maior parte do volume do leito, por causa da porosidade que confere ao leito. Assim, como a porosidade do leito praticamente não varia, utilizando apenas o bagaço de cana ou este com os demais materiais, acredita-se que as observações iniciais da distribuição térmica e de umidade seriam válidas para balizar o que iria ocorrer, posteriormente, nos testes com o reator.

Buscou-se alternativas de empacotamento do leito que garantissem a repetitividade da estrutura do meio poroso, pois se acreditava que a técnica de empacotamento poderia influenciar a distribuição de temperatura na saída do leito. Foram utilizados os seguintes métodos de empacotamento:

- simples (E1): a amostra foi adicionada pouco a pouco, com uma pinça, tendo a superfície aplainada entre uma quantidade adicionada e outra, até que a altura utilizada nos ensaios, de 18cm, fosse atingida;
- com pressão (E2): foi empregado um peso cilíndrico, de diâmetro ligeiramente inferior ao tubo, exercendo no leito uma pressão de cerca de 3000N/m². Foram

adicionadas 5g de amostra, sobre a qual se colocava o peso por 5 minutos, quando nova amostra era adicionada, sendo este procedimento repetido até atingir a altura adotada nos experimentos;

- com vibração (E3): uma massa aleatória de partículas era inserida no tubo, sendo o leito intensamente vibrado por 5 minutos em um vibrador de peneiras, quando uma nova massa era adicionada e o leito vibrado, até que a altura desejada fosse atingida.

O experimento tinha início quando a água circulava pela camisa e o ar era posto a percolar o meio. As variáveis monitoradas do processo eram:

- vazão do ar percolante (G);
- temperatura da água da camisa (T_c);
- temperatura do ar na entrada da seção térmica (T_0);
- umidade relativa do ar (UR);
- umidade do meio poroso (X).

Os experimentos foram planejados em blocos casualizados (DBC), sendo que alguns foram analisados utilizando-se delineamento inteiramente casualizado (DIC). As variáveis e os níveis correspondentes estão apresentados na Tabela 3.3. Os ensaios com UR = 0,85 foram realizados a fim de verificar se a variação deste parâmetro influenciava de modo significativo nos perfis de temperatura, uma vez que UR foi utilizada como uma das variáveis de controle no reator. Ademais, testou-se vazão igual a 200L/h devido ao fato dos processos de FES normalmente serem realizados a baixas vazões de aeração.

Tabela 3.3: Ensaios térmicos em leito inerte com bagaço de cana

<i>Variáveis</i>	<i>Níveis</i>	<i>Ensaios</i>		
		DBC	DIC	
Empacotamento	3	E1, E2 e E3	E2	E2
G	4	400, 600 e 800L/h	400, 600 e 800L/h	200L/h
T_c	1	65°C	65°C	65°C
T_0	1	40°C	40°C	40°C
UR	2	0,50	0,85	0,50
X (bu)	1	4%	4%	4%

Nos experimentos, foi adotada uma diferença de 25°C entre a temperatura de entrada do ar e da camisa. Ao final, quando o sistema entrava em regime permanente, foram medidas as temperaturas para as posições radiais já citadas e,

em seguida, a cada 5 minutos, a placa suporte foi girada 45° , obtendo-se perfis radiais de temperatura com 8 medidas angulares. A temperatura de cada posição radial utilizada no tratamento dos dados foi a média das temperaturas obtidas nas 8 posições angulares. Foram coletadas amostras do bagaço ao final do experimento, para a determinação da umidade do meio, que foi subdividido em três seções iguais, de aproximadamente 6cm de altura, para se analisar a distribuição de umidade no sentido longitudinal do leito. A análise de umidade foi realizada pelo método de estufa com convecção forçada, a 105°C por 24h.

3.4.4 Ensaios com fermentação

Nos primeiros testes com reação, foram empregadas as condições ótimas da produção das enzimas pectinolíticas obtidas previamente pelo aluno de doutorado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, Marcelo A. Umsza Guez, em escala de frascos erlenmeyer. A proporção de cada substrato nos ensaios foi: 40% de bagaço de laranja, 40% de farelo de trigo e 20% de bagaço de cana (p/p). Os materiais, depois de misturados na proporção adequada, foram esterilizados em autoclave a 120°C , por 30 minutos. A umidificação destes para os ensaios de fermentação era feita no momento da inoculação do fungo. A umidade ótima observada por Umsza Guez nos ensaios microbiológicos foi de 70% (bu), valor também usado no fermentador.

O reator foi esterilizado por imersão em um recipiente contendo Lysoform, uma solução germicida, e foi mantido em ambiente estéril até o momento do enchimento com o substrato inoculado.

As variáveis monitoradas durante os ensaios fermentativos foram vazão do ar (G), umidade relativa (UR) e temperaturas da camisa (T_c) e de entrada do ar (T_0). Inicialmente, foram realizados ensaios nas seguintes condições operacionais: $G = 120\text{L/h}$; $UR = 0,65$; $T_c = T_0 = 45^\circ\text{C}$. Esses testes tiveram duração de 1, 3, 5 e 7 dias de fermentação, para se determinar o período de tempo ideal para se obter a melhor produção de pectinase, considerando-se que a atividade de água ótima para fungos, em geral, é em torno de 0,60 a 0,80. A partir desses resultados, foi elaborado um planejamento experimental, cujos níveis estão apresentados na Tabela 3.4. Neste caso, adotou-se a UR igual a 0,95, que conferiu melhor desenvolvimento ao fungo estudado.

Tabela 3.4: Planejamento dos experimentos de fermentação

<i>Variáveis</i>	<i>Níveis</i>	<i>Ensaio</i>		
		Fatorial 3x2	DIC	
G	3	60, 120 e 180 L/h	120L/h	120L/h
UR	1	0,95	0,95	0,95
T _c	3	45°C	40	50
T ₀	3	40 e 45°C	40	50
X (bu)	1	70%	70%	70%

Todos os experimentos foram feitos em duplicata. Foram monitoradas as temperaturas longitudinais do reator durante o processo, a fim de observar as prováveis variações de temperatura decorrentes da fermentação e analisar o comportamento térmico do sistema ao longo do reator. Após o término dos ensaios, foram avaliadas a umidade do meio e a atividade enzimática, para cada módulo, que foi subdividido em três alturas iguais a 3cm, aproximadamente.

Determinação da atividade enzimática

A atividade da exo-poligalacturonase foi avaliada numa mistura contendo 0,8 mL de tampão acetato 0,2 M, pH 5,0, contendo 1% de pectina (Kelco) com 64% a 72% de esterificação e 0,2 mL de solução enzimática bruta. O açúcar redutor liberado (ácido D-galacturônico), após a incubação da mistura de reação a 50° C por 10 minutos, foi quantificado pelo método DNS (3,5-ácido dinitrosalicílico) proposto por Miller (1959). Uma unidade de *Pg* foi definida como a quantidade de enzima capaz de liberar 1mol de ác

1doôact 516han

Tabela 3.5: Condições experimentais adotadas para os ensaios de determinação de condutividade térmica na estagnação.

Material	Tensão (V)	Umidade (bu)					
Bagaço de laranja	15	0,06	0,30	0,37	0,50	0,60	0,75
Bagaço de cana	7,5	0,15	0,30	0,47	0,60	0,75	
Farelo de trigo	15	0,03	0,14	0,30	0,40		

Os testes foram realizados em uma faixa de temperatura entre 20 e 60°C, todos em triplicata, com reempacotamento do cilindro entre as repetições.

3.4.6 Determinação das isotermas de sorção

A obtenção das curvas de sorção dos materiais foi alcançada empregando-se o método estático gravimétrico. Foram utilizados potes hermeticamente fechados contendo soluções salinas saturadas, que proporcionaram umidades relativas conhecidas na temperatura de ensaio. Acima das soluções salinas, sobre um suporte, as amostras foram colocadas em cestas plásticas perfuradas, as quais foram pesadas em balança analítica de 0,1mg de precisão até atingirem peso constante. Os ensaios para o bagaço de cana e para o farelo de trigo foram realizados às temperaturas de 30, 45 e 60°C, em triplicata. Já para bagaço de laranja foram realizados ensaios a 40, 50 e 60°C, também em triplicata.

A umidade inicial do bagaço de cana era 4%, a do bagaço de laranja era 10% e a do farelo de trigo era 14% (bu).

Os sais utilizados e as respectivas atividades de água das soluções estão apresentados na Tabela 3.6. Os dados foram extraídos de Greenspan (1976).

Tabela 3.6: Soluções salinas e respectivas atividades de água

BAGAÇO DE CANA					
30°C		45°C		60°C	
sal	a _w	sal	a _w	sal	a _w
CH ₃ COOK	0,22	MgCl ₂	0,31	MgCl ₂	0,29
K ₂ CO ₃	0,43	K ₂ CO ₃	0,43	NaBr	0,50
NaNO ₃	0,73	NaBr	0,52	NaNO ₃	0,67
KCl	0,84	NaNO ₃	0,70	KCl	0,80
K ₂ SO ₄	0,97	KCl	0,82	K ₂ SO ₄	0,96
		K ₂ SO ₄	0,96		
FARELO DE TRIGO					
30°C		45°C		60°C	
sal	a _w	sal	a _w	sal	a _w
CH ₃ COOK	0,22	LiCl	0,11	MgCl ₂	0,29
MgCl ₂	0,32	MgCl ₂	0,31	NaBr	0,50
Mg(NO ₃) ₂	0,51	NaBr	0,52	NaNO ₃	0,67
NaCl	0,75	NaNO ₃	0,7	NaCl	0,75
K ₂ SO ₄	0,97	KCl	0,82	KCl	0,80
BAGAÇO DE LARANJA					
sal	40°C	50°C	60°C		

higroscópico, inoculou-se 2 gotas de solução com o fungo *Thermomucor indiciae-seudaticae* N 31, sendo a atividade enzimática do meio analisada durante 14 dias.

3.4.8 Porosidade

Foram realizados testes para obtenção da porosidade do leito em função da umidade do bagaço de cana, empregando-se as diferentes maneiras de empacotamento, descritas no item 3.4.3. As umidades utilizadas foram 4, 15, 30, 47, 60 e 75% (bu). Para isto, foi necessário determinar a densidade das partículas (ρ_{ap}) e a densidade *bulk* do leito (ρ_{bulk}). Com o conhecimento destas propriedades, foi determinada a porosidade (ε) do leito, para as três técnicas utilizadas de empacotamento, pela equação:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{bulk}}{\rho_{ap}} \quad (3.2)$$

A determinação da porosidade do leito de partículas também foi empregada nos cálculos de condutividade térmica na estagnação pela Equação 2.9 (item 2.4.3 do *Capítulo 2*). Assim, foi determinada também a porosidade de bagaço de laranja e de farelo de trigo. No entanto, o empacotamento foi diferente para esses materiais, sendo realizado pelo despejo das partículas do topo recipiente, com batidas nas laterais e no fundo do mesmo, para a acomodação do material. Para bagaço de laranja foram utilizadas as umidades: 6, 30, 37, 50, 60 e 75%; para farelo de trigo empregou-se: 3, 14, 30, 40, 50 e 65% (bu).

3.4.9 Densidade das partículas

A densidade das partículas de bagaço de cana, para cada umidade, foi obtida por volume de líquido deslocado, através de picnômetro de 50cm³ e óleo vegetal. Já para bagaço de laranja e farelo de trigo, suspeitando-se da penetração do óleo nas partículas, utilizou-se tolueno como fluido picnométrico. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente.

3.4.10 Densidade bulk

A densidade do meio poroso composto por bagaço de cana foi obtida pelas técnicas de empacotamento descritas no item 3.4.3, com a finalidade de averiguar a reprodutibilidade das técnicas e a influência da umidade do material na porosidade do leito de partículas. Para as técnicas E1 e E2, utilizou-se um cilindro de 414,74cm³, e o peso empregado na segunda técnica era um cilindro de 1263g. O empacotamento E3 foi feito em um cilindro de 20cm de comprimento e 4,67cm de diâmetro, o qual foi vibrado intensamente, durante 5 minutos, sendo a altura final do leito medida, para a determinação do volume final. Todos os ensaios foram repetidos cinco vezes para cada umidade.

Para bagaço de laranja e farelo de trigo, ρ_{bulk} foi obtida como descrito no item anterior, em um cilindro com 9,5cm de diâmetro e 24,1cm de comprimento, em triplicata.

A propriedade em questão foi obtida a partir da Equação 3.3, onde M_p é a massa das partículas do bagaço e V_{leito} é o volume total do leito.

$$\rho_{\text{bulk}} = M_p/V_{\text{leito}} \quad (3.3)$$

3.5 Procedimento de cálculo

3.5.1 Condutividade térmica na estagnação

Para a determinação da condutividade térmica, calibrou-se o instrumento com esferas de vidro, lã de vidro e serragem, cujos valores de condutividade são conhecidos, determinando-se um fator de correção (f), introduzido na Equação 2.6, do item 2.4.3 do *Capítulo 2*, que se tornou:

$$T_2 - T_1 = f \frac{q \cdot \ln(\theta_2/\theta_1)}{4\pi k_0} \quad (3.4)$$

Como o coeficiente angular (B) da Equação 3.4 é dado por

$$B = f \frac{q}{4\pi k_0} \quad (3.5)$$

e considerando-se a constante da sonda (C) dada por

$$C = f \frac{q}{4\pi} \quad (3.6)$$

então, tem-se que

$$k_0 = C/B \quad (3.7)$$

A partir dos dados de temperatura coletados, construiu-se o gráfico $(T_2 - T_1)$ em função de $\ln(\theta_2/\theta_1)$, para a determinação da condutividade térmica das amostras. Considerando-se a porção mais linear da curva, foi feita uma regressão linear dos pontos, obtendo-se o coeficiente angular da reta (B), que foi utilizado na Equação 3.7 para o cálculo de k_0 .

Para efeito de comparação, utilizaram-se as correlações de Choi; Okos (1986), baseado nas frações de volume da partícula, para determinação de $k_{\text{sólido seco}}$ (Equação 2.10), e o modelo utilizado por Goedeken; Shah; Tong (1998), considerando as frações de volume do meio poroso (Equação 2.9), a fim de determinar k_0 .

Para a utilização das correlações de Choi; Okos (1986), foram realizadas análises para determinação da composição centesimal do farelo de trigo e do bagaço de laranja. O bagaço de cana foi aproximado para fibra, pela elevada constituição desta no referido material.

3.5.2 Isotermas de sorção

Para a obtenção das isotermas de sorção dos materiais, foram empregados os modelos presentes na Tabela 3.7.

Tabela 3.7: Modelos matemáticos utilizados para os ajustes.

Modelo	Equação	
Peleg (1993)	$X_{eq} = P_1 \cdot a_w^{P_2} + P_3 \cdot a_w^{P_4}$	(3.8)
GAB*	$X_{eq} = \frac{P_1 \cdot P_2 \cdot P_3 \cdot a_w}{(1 - P_2 \cdot a_w)[1 + (P_3 - 1) \cdot P_2 \cdot a_w]}$	(3.9)
Lewicki (1998)	$X_{eq} = \frac{P_1}{(1 - a_w)^{P_2}} - \frac{P_1}{1 + a_w^{P_3}}$	(3.10)
Ferro Fontan et al.(1982)	$X_{eq} = \left[P_1 \cdot \ln\left(\frac{P_2}{a_w}\right) \right]^{P_3}$	(3.11)
Oswin (1946)	$X_{eq} = P_1 \left(\frac{a_w}{1 - a_w} \right)^{P_2}$	(3.12)
Halsey (1948)	$X_{eq} = \left(\frac{-P_1}{\ln(a_w)} \right)^{P_2}$	(3.13)
Halsey Modificado**	$X_{eq} = \left[\frac{-\exp(P_1 \cdot T + P_3)}{\ln(a_w)} \right]^{P_2}$	(3.14)
Halsey***	$X_{eq} = \left[\frac{-P_1}{\ln(a_w)} \right]^{P_2}$	(3.15)
Henderson (1952)	$X_{eq} = \left[\frac{\ln(1 - a_w)}{-P_1 \cdot T} \right]^{P_2}$	(3.16)
Henderson-Thompson****	$X_{eq} = \left[\frac{\ln(1 - a_w)}{-P_1 \cdot (T + P_3)} \right]^{P_2}$	(3.17)
Chen-Clayton (1971)	$X_{eq} = \frac{-1}{P_3 \cdot T^{P_4}} \cdot \ln \left[\frac{\ln(a_w)}{-P_1 \cdot T^{P_2}} \right]$	(3.18)

* extraído de Lewicki (1998)

** extraído de Osborn et al. (1989)

*** modificado pela autora

**** extraído de Thompson et al. (1968)

O ajuste dos modelos aos dados experimentais foi feito a partir do método de mínimos quadrados, representado pela função quadrática residual (ϕ):

$$\phi = \sum_{i=1}^N (\hat{X}_{eqi} - X_{eqi})^2 \quad (3.10)$$

onde

\hat{X}_{eqi} : valores da umidade de equilíbrio fornecidos pelo modelo;

X_{eqi} : valores obtidos experimentalmente;

N: número de pontos amostrados.

Para a otimização do processo de busca do ponto de mínimo da função ϕ , foram empregados os algoritmos de Marquardt, através do *software* Origin 6.0, e Quasi-Newton, através do *software* Statistica 5.5.

Realizou-se um teste de significância dos parâmetros, ao nível de 5% de probabilidade, comparando-se o a estatística t-Student bicaudal, $t_{(N-p,\alpha)}$, com o valor de t_{calc} , definido na Equação 2.3 do *Capítulo 2*. Considerou-se o parâmetro bem estimado quando t_{calc} era maior que $t_{(N-p,\alpha)}$.

Para efeito de validação da obtenção dos parâmetros das equações 3.08 a 3.18 pelo método de mínimos quadrados, analisou-se a não-linearidade dos modelos ajustados, empregando-se as técnicas de medida de curvatura, de Bates; Watts (1980), e de vício dos parâmetros, de Box (1971). Para os cálculos, utilizou-se um programa em linguagem FORTRAN adaptado de Ratkowski (1983). A partir dos resultados, comparou-se as curvaturas intrínseca (IN) e de efeito de parâmetros (EP) com o raio de curvatura $\frac{1}{2\sqrt{F}}$, onde F é a estatística de Fisher tabelada, $F_{(p,N-p,\alpha)}$.

Caso qualquer das curvaturas fosse superior ao raio de curvatura, o modelo seria descartado por apresentar forte não-linearidade. Para se avaliar qual, ou quais, dos parâmetros apresenta maior componente de não-linearidade, foi estimada a porcentagem de vício de Box (1971) que não deveria ser superior a 1%.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos materiais

Os resultados para a massa de partículas de bagaço de cana retidas em cada peneira em função do diâmetro médio entre duas consecutivas (d_{pi}) são mostrados na Figura 4.1. Como foram utilizadas em todos os ensaios as partículas retidas entre as peneiras de 2 e 4mm, tem-se que o diâmetro de partícula médio foi de 3mm, o que representa cerca de 8% da massa inicial de material.

Para o farelo de trigo, o resultado da distribuição das partículas está apresentado na Figura 4.2. O diâmetro médio das partículas, calculado pela Equação 3.1, equivale a 0,44mm.

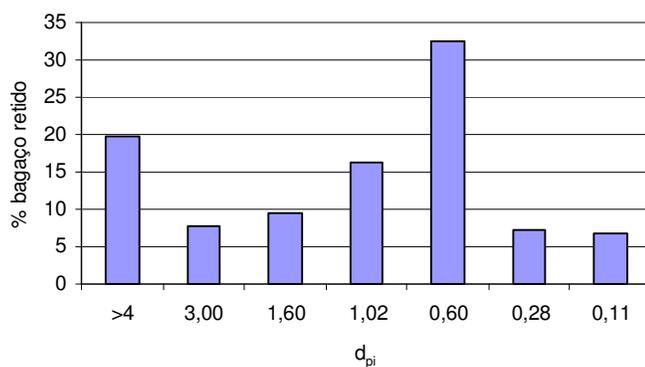


Figura 4.1: Bagaço de cana retido nas peneiras em função de d_{pi}

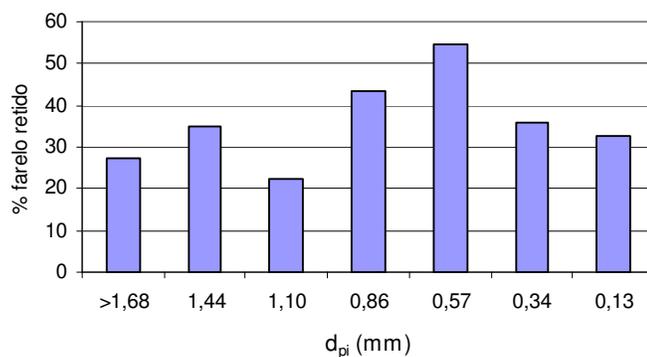


Figura 4.2: Farelo de trigo retido nas peneiras em função de d_{pi}

A composição centesimal obtida para farelo de trigo e para bagaço de laranja após secagem em estufa está apresentada na Tabela 4.1:

Tabela 4.1: Resultado da composição centesimal para farelo de trigo e bagaço de laranja

	Farelo de trigo	Bagaço de laranja
Lipídeos	3,61%	5,62%
Proteínas	15,86%	29,11%
Cinzas	4,82%	2,04%
Carboidratos e fibras	73,33%	57%
Umidade	2,38%	6%

4.2 Propriedades físicas dos substratos

4.2.1 Densidade de partícula

4.2.1.1 Bagaço de cana

Para o bagaço de cana, a densidade de partícula (ρ_{ap}) varia com a umidade do bagaço conforme a Figura 4.3a, onde se pode notar um comportamento exponencial da curva. Nesta figura também estão presentes os resultados de ρ_{ap} previstos pela Equação 4.1, proposta por Darros Barbosa (1992), onde X_{bu} é a umidade em base úmida do material.

$$\rho_{ap} = 0,124 \cdot \frac{X_{bu}}{1 - X_{bu}} + 0,304 \quad (4.1)$$

A partir dos dados experimentais de densidade de partícula obteve-se a Equação 4.2, cujos parâmetros estão na Tabela 4.2. O coeficiente de regressão, r^2 , fornecido pelo ajuste foi de 0,998. Na Figura 4.3b, note-se uma distribuição aleatória dos resíduos dos valores experimentais em relação aos previstos pela Equação 4.2, apesar do teste t-Student indicar P_2 como um parâmetro ruim.

$$\rho_{ap} = P_1 + P_2 \cdot \exp\left(\frac{X_{bu}}{P_3}\right) \quad (4.2)$$

Observe-se na Figura 4.3a que os resultados de ρ_{ap} deste trabalho apresentam um perfil semelhante ao obtido por Darros Barbosa (1992), mas há diferença no valor de ρ_{ap} quando se considera a partícula seca. É possível que esta discrepância se deva às diferentes frações de bagaço utilizadas neste e no trabalho daquele autor, além da composição do bagaço que pode variar em diferentes regiões e usinas de processamento da cana.

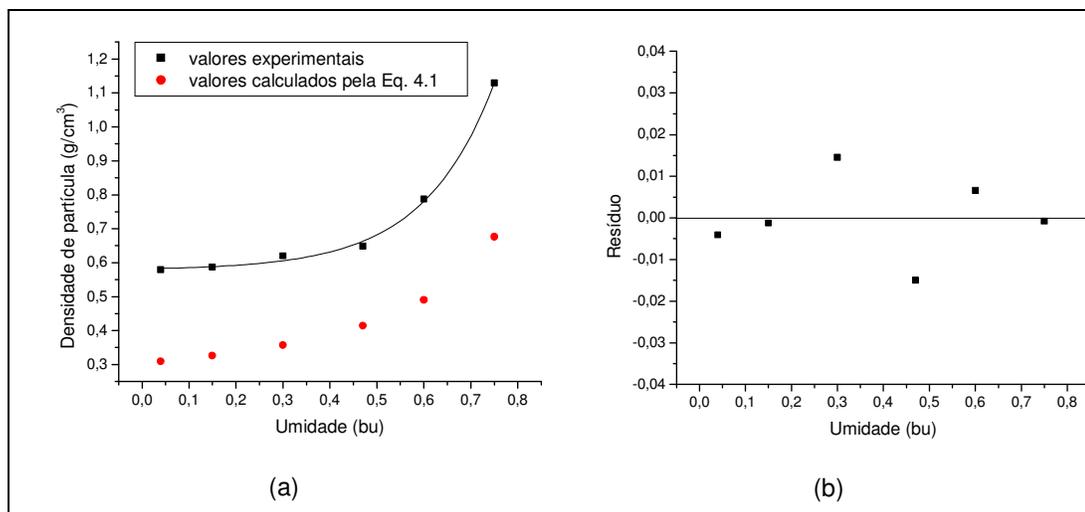


Figura 4.3: Densidade de partícula em função da umidade do bagaço de cana a 25°C (a) e distribuição dos resíduos (b)

Tabela 4.2: Parâmetros da equação 4.2, para o cálculo da densidade de partícula do bagaço de cana

Parâmetros	Valor	ΔP	t_{calc}
P_1	0,578	$9,600 \cdot 10^{-3}$	60,208
P_2	$3,650 \cdot 10^{-3}$	$1,330 \cdot 10^{-3}$	2,744
P_3	0,149	$1,091 \cdot 10^{-2}$	13,657
$t_{(3; 0,05)} = 3,182$			

4.2.1.2 Bagaço de laranja

O perfil de densidade de partícula obtido para este material se apresentou decrescente com a umidade, como pode ser observado na Figura 4.4, que apresenta também a distribuição dos resíduos. Os dados foram ajustados por uma equação similar à 4.2, porém, decrescente, qual seja:

$$\rho_{ap} = P_1 + P_2 \cdot \exp\left(\frac{-X_{bu}}{P_3}\right) \quad (4.3)$$

Os parâmetros desta equação estão descritos na Tabela 4.3. O coeficiente de regressão, r^2 , fornecido pelo ajuste foi de 0,999.

Tabela 4.3: Parâmetros da Equação 4.3, para o cálculo da densidade de partícula do bagaço de laranja

Parâmetros	Valor	ΔP	t_{calc}
P_1	0,978	$1,850 \cdot 10^{-3}$	528,649
P_2	0,264	$3,420 \cdot 10^{-3}$	77,193
P_3	0,214	$7,150 \cdot 10^{-3}$	29,930
$t_{(1; 0,05)} = 12,706$			

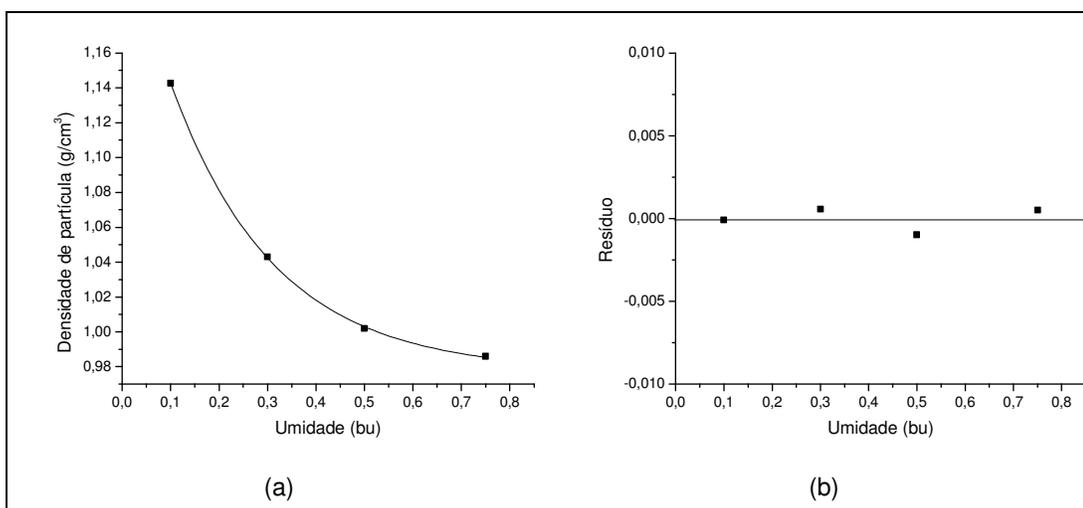


Figura 4.4: Densidade de partícula em função da umidade do bagaço de laranja a 25°C (a) e distribuição dos resíduos (b)

O perfil decrescente observado na Figura 4.4a, possivelmente se deve ao fato de que as frações sólidas do bagaço de laranja possuem densidades maiores que a da água, de modo que a umidificação do material acarreta na diminuição da densidade da partícula. Além disso, foi observado um inchamento das partículas com o aumento da umidade, podendo ter proporcionado um aumento de volume superior ao aumento de massa.

4.2.1.3 Farelo de trigo

O perfil de densidade de partícula obtido para o farelo se apresentou crescente com a umidade, porém a umidade de 30% apresentou um comportamento anômalo, como pode ser observado na Figura 4.5. Comparando-se os valores experimentais com os calculados a partir da composição centesimal do farelo, observa-se que os resultados experimentais são expressivamente menores que os calculados. Isto se deve, provavelmente, ao fato da densidade obtida nos ensaios ser aparente, incluindo a porosidade interna das partículas, enquanto as calculadas contemplam apenas a fase sólida.

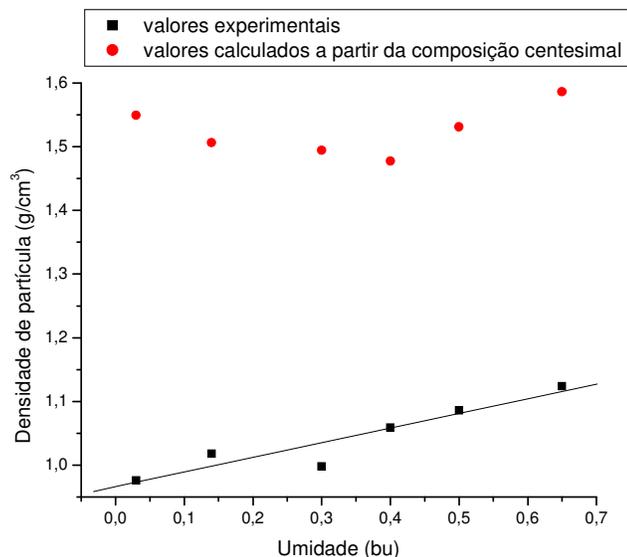


Figura 4.5: Densidade de partícula do farelo de trigo em função da umidade a 25°C

Os dados empíricos de ρ_{ap} do farelo de trigo foram ajustados por uma reta, representada pela Equação 4.4, sendo os parâmetros exibidos na Tabela 4.4. O coeficiente de regressão obtido, r^2 , foi de 0,939.

$$\rho_{ap} = P_1 \cdot X_{bu} + P_2 \quad (4.4)$$

Tabela 4.4: Parâmetros da Equação 4.4, para o cálculo da densidade de partícula do farelo de trigo

Parâmetros	Valor	ΔP
P ₁	0,230	4,215.10 ⁻²
P ₂	0,966	1,671.10 ⁻²

4.2.2 Densidade bulk

4.2.2.1 Bagaço de cana

A densidade *bulk* do bagaço de cana apresentou um comportamento semelhante à de partícula, elevando-se exponencialmente com a umidade do meio, para os três empacotamentos testados, como pode ser observado na Figura 4.6, onde E1, E2 e E3 são, respectivamente, os empacotamentos simples, com pressão e com vibração do leito.

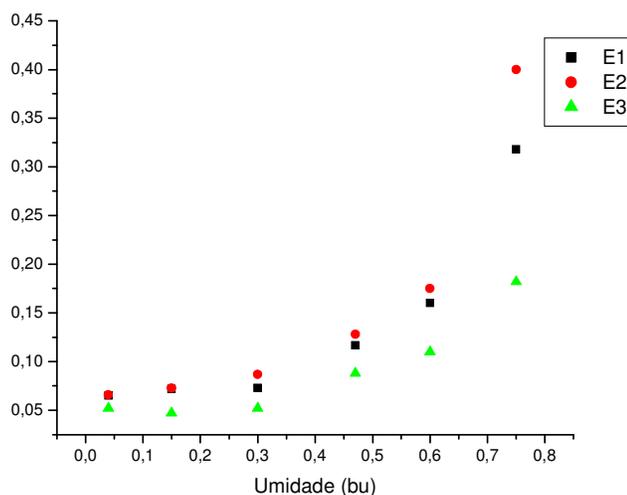


Figura 4.6: Perfis de densidade *bulk* do bagaço de cana para cada empacotamento utilizado

Observa-se que o empacotamento E3 apresenta menor densidade *bulk* em relação aos outros, sendo que a diferença entre os valores, para uma mesma umidade, aumenta com a umidade do leito. A 75%, a diferença de densidades *bulk* entre as técnicas é nitidamente maior que nas umidades menores, o que talvez seja explicado por um aumento da adesão entre as partículas com a umidade, especialmente no meio compactado. Isto justifica a densidade *bulk* ser maior para a técnica E2 e crescente com a elevação da umidade.

Já a técnica E3 resulta em menores valores de densidade *bulk*, o que pode estar relacionado ao fato das partículas serem deformáveis, ou seja, o movimento vibratório do leito não é totalmente transferido às partículas no sentido de acomodá-las melhor e, conseqüentemente, aumentar a densidade *bulk*. Como parte da energia de vibração é empregada na deformação das partículas, estas respondem deslocando as partículas adjacentes durante a dissipação de energia.

4.2.2.2 Bagaço de laranja

A variação da densidade *bulk* do bagaço de laranja com a umidade do meio, pode ser vista na Figura 4.7. O resultado era previsível, apesar de ser inverso ao perfil de densidade de partícula, pois este material tende a se compactar com o aumento da umidade.

4.2.2.3 Farelo de trigo

O perfil de densidade *bulk* deste material está apresentado na Figura 4.8. Observa-se uma semelhança com o perfil de densidade de partícula, com decaimento a 30% de umidade e posterior elevação, não sendo encontrada uma justificativa para este fato.

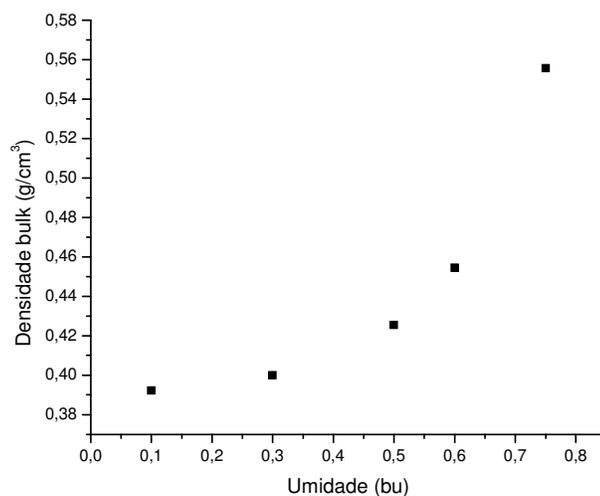


Figura 4.7: Densidade *bulk* do bagaço de laranja em função da umidade

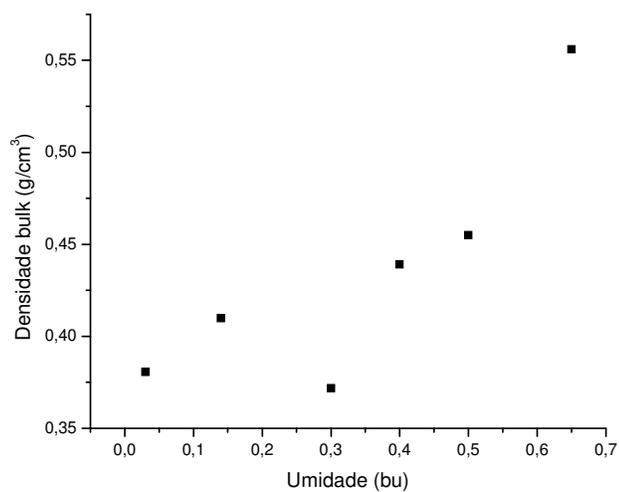


Figura 4.8: Densidade *bulk* do farelo de trigo em função da umidade

4.2.3 Porosidade

4.2.3.1 Bagaço de cana

A porosidade observada para o leito de bagaço de cana, a partir das técnicas de empacotamento utilizadas, está apresentada na Figura 4.9.

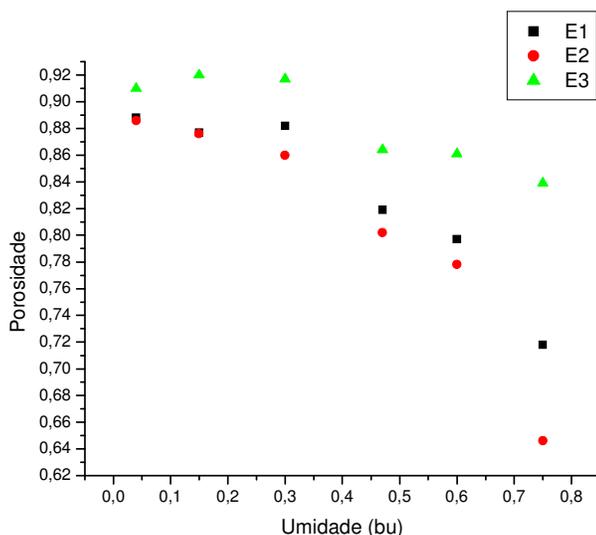


Figura 4.9: Porosidade do bagaço de cana para cada técnica de empacotamento empregada

Pode-se verificar um decaimento das curvas com o aumento da umidade, sendo que os empacotamentos E1 e E2 apresentaram resultados próximos, e E3 conferiu ao leito uma porosidade pouco maior.

Nota-se que, do mesmo modo que para a densidade *bulk*, as diferenças nos valores de porosidade do meio aumentam entre os empacotamentos com o aumento da umidade do meio poroso. Observe-se ainda que os métodos E1 e E2 fornecem valores praticamente coincidentes até 15% de umidade e que apenas para a maior umidade há uma diferença expressiva de porosidade. A porosidade observada para a técnica E3 foi marcadamente superior às demais. O comportamento da porosidade com a umidade ocorre pelo mesmo motivo comentado no comportamento da densidade *bulk* do leito, uma vez que a porosidade tem relação com esta densidade, como foi visto na Equação 3.2, no item 3.4.8 do *Capítulo 3*.

Os dados de porosidade do leito de bagaço de cana foram tratados estatisticamente a fim de analisar a reprodutibilidade dos empacotamentos e também se há variações entre as técnicas. Os resultados estão representados nas Tabelas 4.5, 4.6 e 4.7. Na Tabela 4.6, os dados foram tratados em blocos casualizados, sendo os empacotamentos distribuídos em blocos e as umidades do meio foram os tratamentos utilizados. Na Tabela 4.7, *Dms* é a diferença mínima

significativa para o teste de Tukey, sendo que, na mesma coluna, letras iguais indicam que não há diferença significativa entre os tratamentos.

Da Tabela 4.5 constata-se que, pelo baixo desvio padrão e, conseqüentemente, pelo baixo coeficiente de variação entre as réplicas, que todos os empacotamentos testados apresentam boa precisão, para todas as umidades.

Tabela 4.5: Precisão dos ensaios de empacotamento de bagaço de cana.

<i>Umidade (bu)</i>	<i>Técnica de Empacotamento</i>	<i>Porosidade do Leito</i>	<i>Desvio-padrão</i>	<i>Erro padrão da média (%)</i>	<i>Coefficiente de variação (%)</i>
4%	E1	0,888	0,004	0,001	0,414
	E2	0,886	0,005	0,002	0,529
	E3	0,910	0,007	0,003	0,728
15%	E1	0,877	0,005	0,001	0,527
	E2	0,876	0,001	0,001	0,138
	E3	0,920	0,004	0,002	0,396
30%	E1	0,882	0,004	0,001	0,404
	E2	0,860	0,002	0,001	0,175
	E3	0,917	0,004	0,002	0,417
47%	E1	0,819	0,003	0,001	0,320
	E2	0,802	0,001	0,000	0,105
	E3	0,864	0,007	0,003	0,832
60%	E1	0,797	0,003	0,001	0,417
	E2	0,778	0,005	0,002	0,636
	E3	0,861	0,017	0,008	1,958
75%	E1	0,718	0,015	0,005	2,057
	E2	0,646	0,002	0,001	0,355
	E3	0,839	0,015	0,007	1,738

Tabela 4.6: Análise de variância da porosidade do leito de bagaço de cana

<i>Causas de Variação</i>	<i>GL</i>	<i>SQ</i>	<i>QM</i>	<i>F_{calc}</i>	<i>F_(0,01)</i>	<i>F_(0,05)</i>
Blocos (empacotamentos)	2	0,0183	0,0092	9,81**	7,56	4,10
Tratamentos (umidade)	5	0,0590	0,0118	12,62**	5,64	3,33
Resíduos	10	0,0094	0,0009			

A Tabela 4.6 mostra que há diferença significativa entre as técnicas e há também diferença entre os resultados de porosidade para as umidades testadas com significância de 1%, confirmando a tendência observada na Figura 4.9. Já a Tabela 4.7 mostra que, pela comparação das médias totais dos tratamentos, a umidade de 75% conferiu uma porosidade significativamente menor ao leito que os outros tratamentos, que apresentaram médias semelhantes.

Julgou-se necessário verificar as diferenças entre as técnicas de empacotamento em uma determinada umidade, pois dependendo da finalidade do empacotamento, tal avaliação pode contribuir para a escolha da melhor técnica. Para isso, selecionaram-se as umidades 4, 47 e 75%. Os resultados podem ser vistos nas Tabelas 4.8 e 4.9.

Pela análise da Tabela 4.8, observa-se que os empacotamentos diferem com nível de significância de 1%, para as três umidades avaliadas e que as técnicas influenciam de modo diferente na porosidade do leito para as umidades mais altas.

Tabela 4.8: Resultados da análise de variância das porosidades à umidade 4, 47 e 75% (bu) para leito de bagaço de cana

Umidade (bu)	Causas de Variação	GL	SQ	QM	F_{calc}
4%	Tratamentos	2	0,0017	0,0009	38,27**
	Resíduos	12	0,0003	0,0000	
47%	Tratamentos	2	0,0100	0,0050	248,23**
	Resíduos	12	0,0002	0,0000	
75%	Tratamentos	2	0,0943	0,0472	489,99**
	Resíduos	12	0,0012	0,0001	
		F _(0,01) = 6,93			
		F _(0,05) = 3,89			

Tabela 4.9: Resultado do teste de Tukey para comparação de médias de porosidade para 4, 47 e 75% (bu) para leito de bagaço de cana.

Umidade (bu)	Empacotamento	Porosidade média	Comparação
4%	E1	0,889	B
	E2	0,886	B
	E3	0,910	A
47%	E1	0,820	B
	E2	0,803	C
	E3	0,864	A
75%	E1	0,723	B
	E2	0,646	C
	E3	0,839	A
		Dms ₄ = 0,008	
		Dms ₄₇ = 0,008	
		Dms ₇₅ = 0,017	

A Tabela 4.9 mostra que, para o bagaço a 4%, somente o empacotamento E3 difere dos outros, o que já havia sido constatado qualitativamente através da Figura 4.9. Considerando o estudo de transferência de calor em leito empacotado, tal fato pode acarretar em alterações nas medidas de temperatura, especialmente para umidades mais altas. Assim, esta foi uma variável considerada nos estudos térmicos, como será discutido no item 4.4.1 deste capítulo.

Para um leito composto por bagaços de cana e de laranja e por farelo de trigo, como o meio reacional, a técnica E3 não é indicada, pois as partículas de bagaço de laranja e de farelo de trigo seriam segregadas para o fundo do reator, tornando o substrato heterogêneo quanto à distribuição dos materiais. Contando ainda com as condições estéreis de um processo fermentativo, a adoção da técnica E2 também não seria a mais indicada, devido ao tempo necessário ao empacotamento do leito, sendo o empacotamento E1 mais vantajoso pela simplicidade do método.

4.2.3.2 Bagaço de laranja

Os resultados de porosidade determinados para bagaço de laranja estão descritos na Figura 4.10, apresentando uma variação aproximada de 0,45 a 0,67.

Nota-se que o maior valor de porosidade é inferior ao observado para o bagaço de cana mais úmido. Isto justifica a escolha deste último para a análise térmica no leito irreakcional, uma vez que oferece maior porosidade ao leito de partículas utilizadas como substrato da FES, apresentando um volume aparente maior.

4.2.3.3 Farelo de trigo

Para farelo de trigo, foram obtidos os valores de porosidade mostrados na Figura 4.11, onde se observa um decaimento irregular com a umidade do leito, variando entre 0,51 a 0,63.

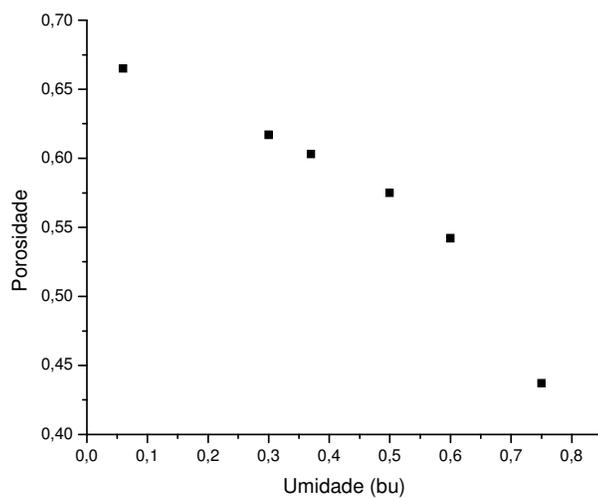


Figura 4.10: Porosidade do bagaço de laranja em função da umidade

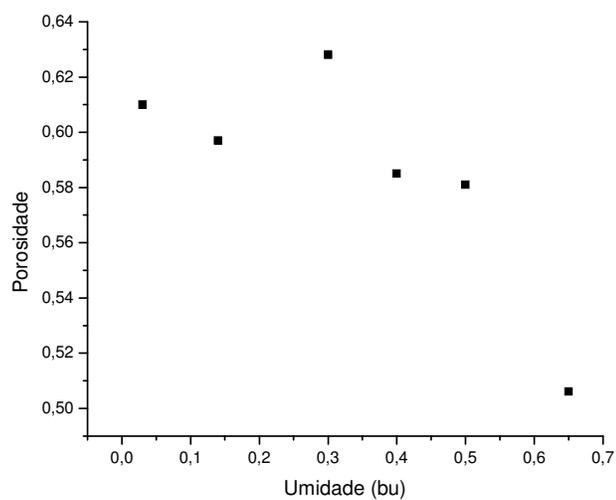


Figura 4.11: Porosidade farelo de trigo em função da umidade

4.2.4 Propriedades higroscópicas

4.2.4.1 Bagaço de cana

Os dados obtidos da análise de sorção do bagaço de cana estão representados na Figura 4.12.

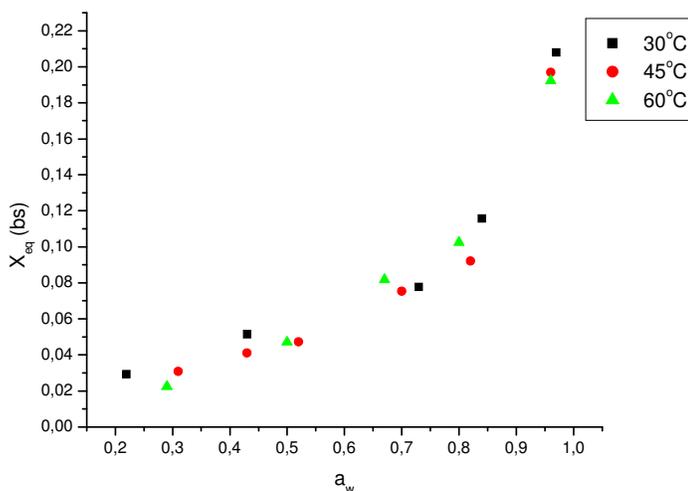


Figura 4.12: Umidade de equilíbrio de bagaço de cana em função da atividade de água a 30, 45 e 60°C

Nota-se que não há uma influência definida da temperatura sobre o comportamento do material. Devido a isto, decidiu-se ajustar um único modelo aos dados experimentais obtidos, tendo como variável apenas a atividade de água do meio. Os parâmetros estimados para os modelos utilizados, bem como alguns indicadores estatísticos são apresentados na Tabela 4.10.

A partir da comparação dos valores de t_{calc} e os valores tabelados, selecionaram-se os modelos Peleg, Lewicki e Oswin para que fosse analisada a não-linearidade e discriminar os que melhor representam os dados experimentais. Os valores calculados das medidas de curvatura dos modelos e a porcentagem de vício dos parâmetros estão mostrados na Tabela 4.11. Note-se que os modelos Peleg e Lewicki não apresentaram resultados satisfatórios quanto às medidas de curvatura, sendo que no segundo, o vício indica que o parâmetro P_3 contribuiu mais fortemente para a não-linearidade do modelo. Deste modo, não é conveniente aplicar estas equações para representar a umidade de equilíbrio do bagaço de cana em função da atividade de água, apesar dos demais indicadores estatísticos (coeficiente de regressão e estatística t-Student) sugerirem um bom ajuste aos dados experimentais. Já o modelo Oswin satisfaz as condições para a aceitação do ajuste do modelo pelo método de mínimos quadrados na obtenção dos parâmetros, de forma que a Equação 3.12 (item 3.5.2 do *Capítulo 3*) pode ser utilizada para o ajuste dos dados obtidos para bagaço de cana.

Tabela 4.10: Parâmetros estimados pelos modelos utilizados no ajuste das isotermas de bagaço de cana

Modelo	P	ΔP	r^2	$P/\Delta P$
Peleg	P ₁	0,145	0,012	12,442
	P ₂	10,984	3,246	3,383
	P ₃	0,107	0,015	7,080
	P ₄	1,058	0,187	5,668
GAB	P ₁	0,003	0,002	1,412
	P ₂	0,882	0,011	77,231
	P ₃	9,546	6,184	1,544
Lewicki	P ₁	0,094	0,009	10,586
	P ₂	0,290	0,024	11,870
	P ₃	1,102	0,227	4,862
Ferro Fontan	P ₁	63,635	34,684	1,835
	P ₂	1,093	0,038	29,067
	P ₃	-1,289	0,177	7,264
Oswin	P ₁	0,052	0,002	22,856
	P ₂	0,409	0,016	26,166
Halsey	P ₁	0,001	$2,264 \cdot 10^{-4}$	4,770
	P ₂	2,202	0,10527	20,917
Henderson (45°C)	P ₁	0,445	0,036	12,382
	P ₂	1,106	0,041	27,155
		$t_{(12;0,05)} = 2,179$		
		$t_{(13;0,05)} = 2,160$		
		$t_{(14;0,05)} = 2,145$		

Tabela 4.11: Medidas de curvatura dos modelos e o vício dos parâmetros

Modelo	P	Curvatura		Vício (%)
		IN	EP	
Peleg	P ₁	0,145		3,894
	P ₂	10,984	0,551	7,876
	P ₃	0,107		-1,392
	P ₄	1,058		-1,869
Lewicki	P ₁	0,094		0,713
	P ₂	0,290	0,095	-0,143
	P ₃	1,102		1,139
Oswin	P ₁	0,052	0,024	0,016
	P ₂	0,409		0,044
		$F_{(4;12;0,05)} = 3,26$	$1/(2\sqrt{F_{(4;12;0,05)}}) = 0,28$	
		$F_{(3;13;0,05)} = 3,41$	$1/(2\sqrt{F_{(3;13;0,05)}}) = 0,27$	
		$F_{(2;14;0,05)} = 3,74$	$1/(2\sqrt{F_{(2;14;0,05)}}) = 0,26$	

A Figura 4.13a mostra os valores experimentais de umidade de equilíbrio do material em função de a_w e a curva resultante do ajuste pelo modelo Oswin e a Figura 4.13b a distribuição dos resíduos, onde se pode notar que os resíduos são distribuídos de forma aleatória.

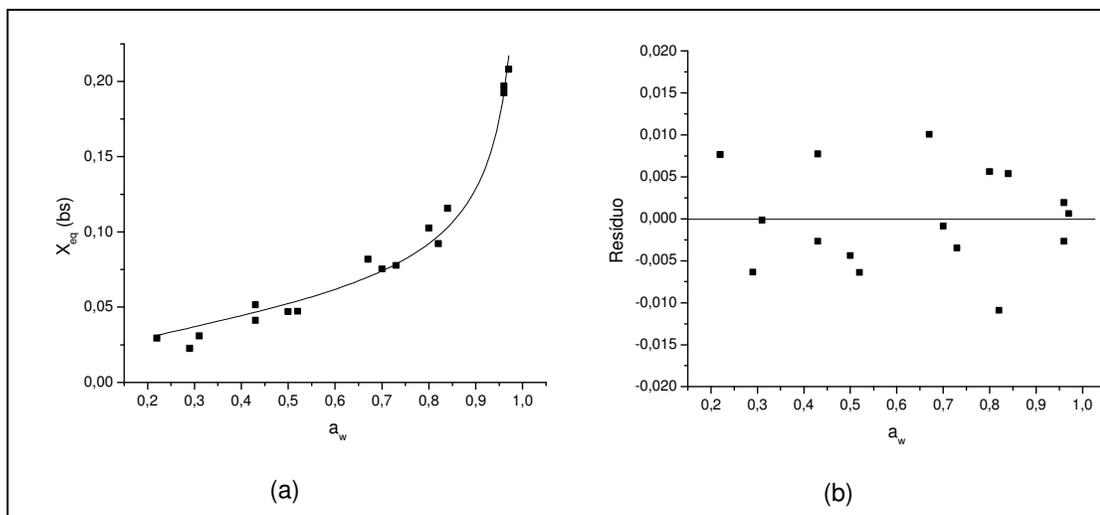


Figura 4.13: Ajuste dos dados experimentais pelo modelo de Oswin (1946) (a) e distribuição dos resíduos (b)

Todos os modelos estudados apresentaram distribuição de resíduos semelhante à exibida na Figura 4.13b, bem como valores r^2 maiores que 0,97. Isto revela que somente a avaliação desses indicadores pode não ser suficiente para a constatação de uma boa aplicabilidade dos modelos. De fato, o teste de significância dos parâmetros, através da estatística t-Student, reduziu a três o número de equações ajustáveis aos dados experimentais, sendo que do estudo de não-linearidade de três modelos, somente um foi adequado.

4.2.4.2 Farelo de trigo

Os dados obtidos da análise de sorção do farelo de trigo estão representados na Figura 4.14. Tal como ocorreu com o bagaço de cana, não é possível verificar uma dependência da umidade de equilíbrio com a temperatura. Por conseguinte, decidiu-se ajustar uma única curva, com os dados obtidos, tendo como variável somente a atividade de água do meio. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.12.

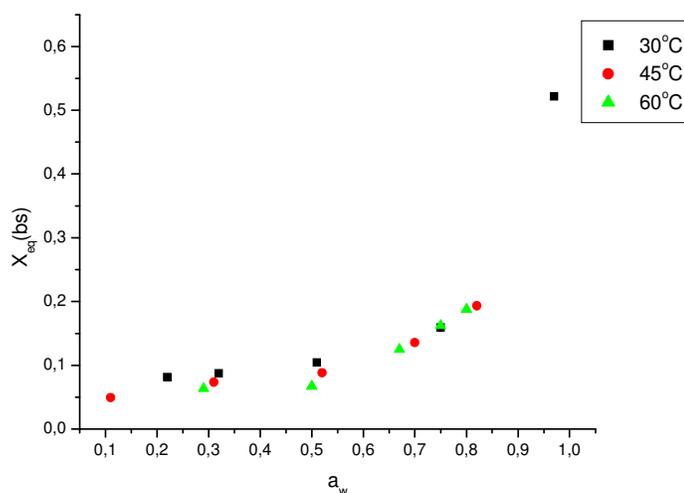


Figura 4.14: Umidade de equilíbrio de farelo de trigo em função da atividade de água a 30, 45 e 60°C

Tabela 4.12: Parâmetros estimados pelos modelos utilizados no ajuste das isotermas de farelo de trigo

Modelo	P	ΔP	r^2	$P/\Delta P$
Peleg	P ₁	0,117	0,0167	7,006
	P ₂	0,364	0,131	2,779
	P ₃	0,522	0,021	24,857
	P ₄	8,342	0,855	9,757
Lewicki	P ₁	-1,663	0,067	-24,821
	P ₂	-0,453	0,011	-41,182
	P ₃	1,822	0,043	42,372
Ferro Fontan	P ₁	88,821	36,060	2,463
	P ₂	1,005	0,012	83,750
	P ₃	-1,759	0,184	-9,560
Oswin	P ₁	0,095	0,004	23,750
	P ₂	0,488	0,015	32,533
Halsey	P ₁	0,009	$5,823 \cdot 10^{-4}$	15,456
	P ₂	1,851	0,045	41,133
Halsey***	P ₁	0,009	$5,850 \cdot 10^{-4}$	15,385
	P ₂	0,540	0,013	41,538
Henderson Modificado	P ₁	6,505	0,569	11,432
	P ₂	0,886	0,064	13,844
		$t_{(11;0,05)} = 2,201$		
		$t_{(12;0,05)} = 2,179$		
		$t_{(13;0,05)} = 2,160$		

*** equação modificada pela autora

Das análises da estatística t-Student, os modelos Peleg, Lewicki e Halsey foram selecionados para o estudo de não-linearidade, cujos resultados são

apresentados na Tabela 4.13. Observe-se que o modelo Peleg não é indicado devido ao valor excessivo da curvatura EP, que pode ser explicada pelo valor da porcentagem de vício do parâmetro P_4 . Do mesmo modo, os modelos Lewicki e Halsey não forneceram bons resultados quanto à medida de curvatura EP, que apresentou valor cerca de 40% maior do que o raio de curvatura. No entanto, as medidas de vício de Box não foram capazes de identificar qual parâmetro foi responsável pela curvatura excessiva, sendo todas as porcentagens de vício inferiores a 1%. Assim, resolveu-se reparametrizar um dos modelos, sendo escolhido o modelo Halsey por causa do menor número de parâmetros. O modelo reparametrizado tornou-se:

$$X_{\text{eq}} = \left[\frac{-P_1}{\ln(a_w)} \right]^{P_2} \quad (4.5)$$

É possível notar na Tabela 4.13 que a modificação no parâmetro P_2 do modelo Halsey reduziu o valor da curvatura EP, sendo este valor apenas 1% superior ao raio de curvatura, levando a crer que a modificação proposta ajusta bem os dados experimentais. A Figura 4.15 mostra os valores de umidade de equilíbrio do farelo de trigo obtidos experimentalmente, em função da atividade de água, a curva resultante do ajuste pelo modelo de Halsey modificado pela autora, bem como a distribuição dos resíduos, que se apresentaram aleatórios.

Tabela 4.13: Medidas de curvatura dos modelos e o vício dos parâmetros

<i>Modelo</i>	<i>P</i>	<i>Curvatura</i>		<i>Vício (%)</i>
		<i>IN</i>	<i>EP</i>	
Peleg	P_1	0,117		0,541
	P_2	0,364	0,235	0,020
	P_3	0,522	0,928	0,169
	P_4	8,342		1,319
Lewicki	P_1	-1,663		0,053
	P_2	-0,453	0,019	0,074
	P_3	1,822	0,373	-0,013
Halsey	P_1	0,009	0,057	0,514
	P_2	1,851	0,367	0,103
Halsey***	P_1	0,009	0,019	-0,144
	P_2	0,540	0,263	0,150

$$F_{(4;11;0,05)} = 3,36$$

$$1/(2\sqrt{F_{(4;11;0,05)}}) = 0,27$$

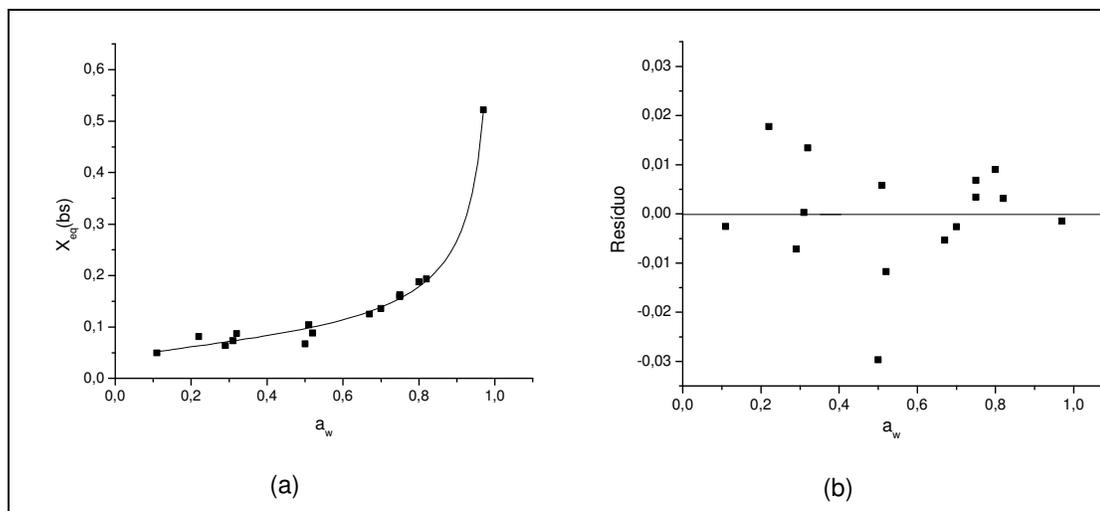


Figura 4.15: Ajuste dos dados experimentais pelo modelo de Halsey*** (a) e distribuição dos resíduos (b)

4.2.4.3 Bagaço de laranja

Os dados obtidos da análise de sorção do bagaço de laranja estão representados na Figura 4.16. Para este material, observa-se que além da variação com a atividade de água do meio, há uma tendência de variação da umidade de equilíbrio com a temperatura. Desta forma, resolveu-se ajustar os dados obtidos, utilizando-se modelos que apresentam como variáveis a_w e T (equações 3.14, 3.16, 3.17 e 3.18 do item 3.5.2 do *Capítulo 3*). Os modelos e respectivos parâmetros ajustados estão mostrados na Tabela 4.14.

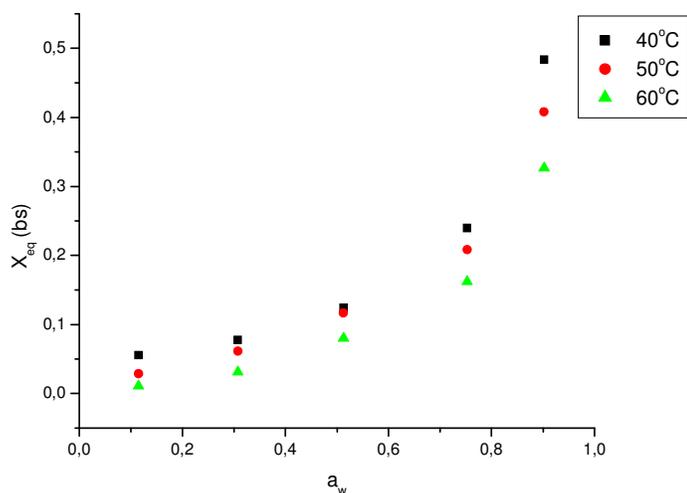


Figura 4.16: Umidade de equilíbrio de bagaço de laranja em função da atividade de água a 40, 50 e 60°C

Três dos modelos utilizados não apresentaram convergência satisfatória e não forneceram o erro padrão (ΔP) dos parâmetros, além de ter sido observada uma sensibilidade do algoritmo Quasi-Newton ao valor inicial dos parâmetros. Estes são indícios que tais modelos são fortemente não-lineares, de modo que apenas o modelo Halsey Modificado foi empregado para as análises de curvatura, cujos resultados estão mostrados na Tabela 4.15. Note-se que todos os indicadores de curvatura e vício são favoráveis ao modelo escolhido.

Os valores experimentais de umidade de equilíbrio do bagaço de laranja, para as faixas de atividade de água entre 0,1 e 0,9 e de temperatura entre 40 e 60°C, bem como a distribuição dos resíduos, estão apresentados na Figura 4.17.

Tabela 4.14: Parâmetros estimados pelos modelos utilizados no ajuste das isotermas de bagaço de laranja

Modelo	P	ΔP	R^2	$P/\Delta P$
Henderson	P ₁	0,105	-	0,990
	P ₂	0,837	-	-
Henderson-Thompson	P ₁	0,074	-	-
	P ₂	0,794	-	0,993
	P ₃	16,389	-	-
Chen-Clayton	P ₁	15,772	-	-
	P ₂	-0,541	-	0,958
	P ₃	0,556	-	-
	P ₄	0,690	-	-
Halsey Modificado	P ₁	-0,027	0,003	-9,000
	P ₂	1,350	0,054	25,000
	P ₃	-2,151	0,145	-14,834
		$t_{(11;0,05)} = 2,20$		
		$t_{(12;0,05)} = 2,18$		
		$t_{(13;0,05)} = 2,16$		

Tabela 4.15: Medidas de curvatura do modelo e o vício dos parâmetros

Modelo	P	Curvatura		Vício (%)
		IN	EP	
Halsey Modificado	P ₁	-0,027		0,098
	P ₂	1,350	0,035	0,057
	P ₃	-2,151		0,006
$F_{(3;12;0,05)} = 3,49$		$1/(2\sqrt{F_{(3;12;0,05)}}) = 0,27$		

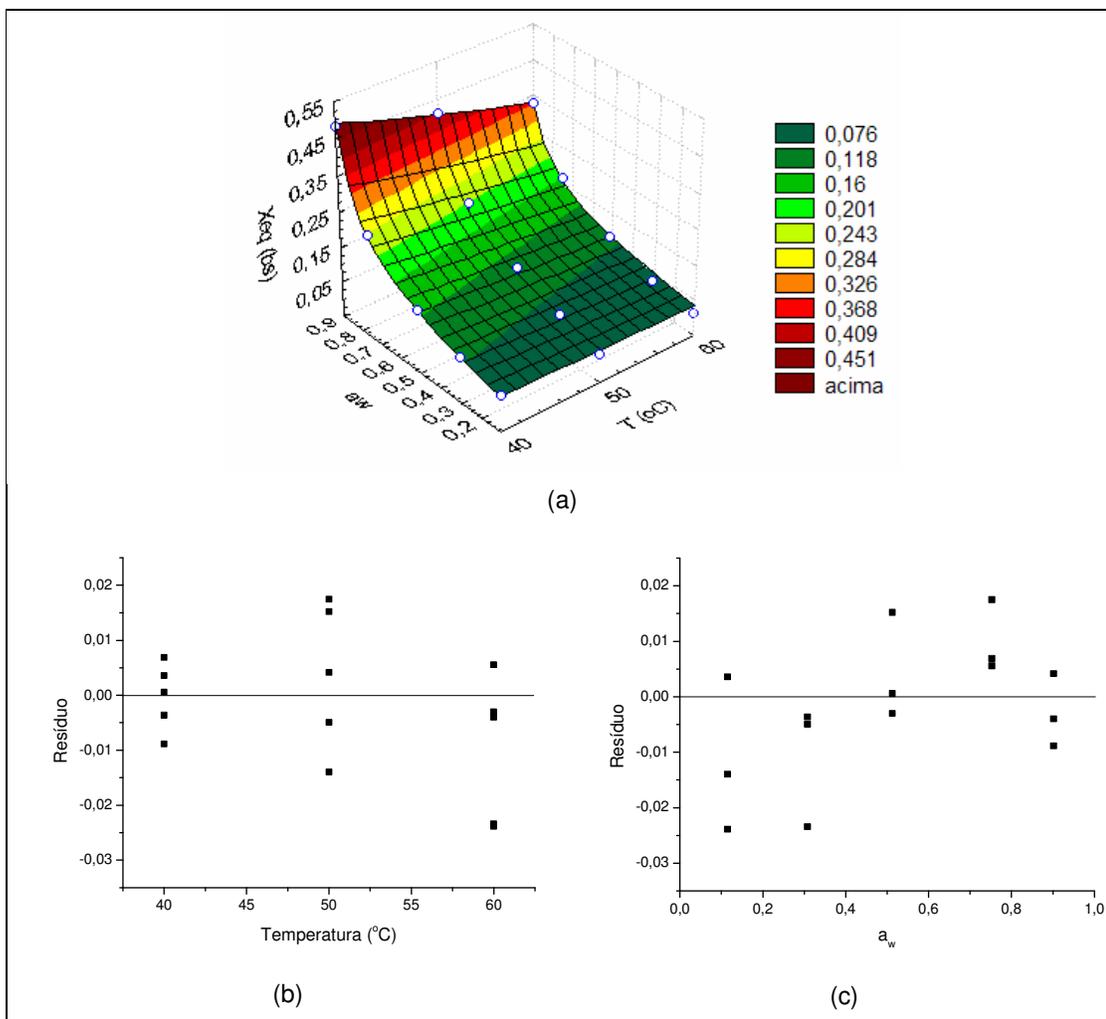


Figura 4.17: Ajuste dos dados experimentais pelo modelo Halsey Modificado (a) e distribuição dos resíduos de temperatura (b) e de a_w (c)

Todavia, a Figura 4.17c mostra que apesar da estatística t-Student e a condição de não-linearidade serem satisfatórias na aprovação deste modelo para o ajuste dos dados experimentais, os resíduos em função de a_w possuem uma distribuição viciada, com tendência de apresentar valores negativos para a_w menor que 0,5. Uma alternativa para superar esta inconsistência seria testar outros modelos ou reparametrizar o modelo Halsey Modificado, o que não foi realizado no presente estudo.

4.2.5 Condutividade térmica na estagnação

As dimensões da sonda empregada, principalmente seu diâmetro, não permitiram que a equação teórica (Equação 2.6 do *Capítulo 2* deste trabalho) pudesse ser usada. Assim, foi necessário calibrar a sonda com meios porosos constituídos por materiais de condutividade térmica conhecida. Para a escolha desses materiais, procurou-se meios porosos que apresentassem dissipação térmica similar às das amostras a serem testadas, o que seria possível caso houvesse uma similaridade na forma de contato com a sonda. Para tanto, foram escolhidos lã de vidro, similar ao bagaço de cana, e esferas de vidro, similar ao bagaço de laranja. Para testar a veracidade desta consideração, foram feitos ensaios com grãos de milho e com 9(d)4.0478(a49498(ã))13.4459(st)-9.m

A constante da sonda foi determinada à temperatura ambiente, sendo que, para o intervalo de temperatura analisado, assumiu-se que a elevação da condutividade das esferas e da lã de vidro com a temperatura é praticamente linear.

Note-se como os perfis expostos nas Figuras 4.18 e 4.19 são semelhantes à curva 2 da Figura 2.3, do item 2.4.3 do *Capítulo 2*.

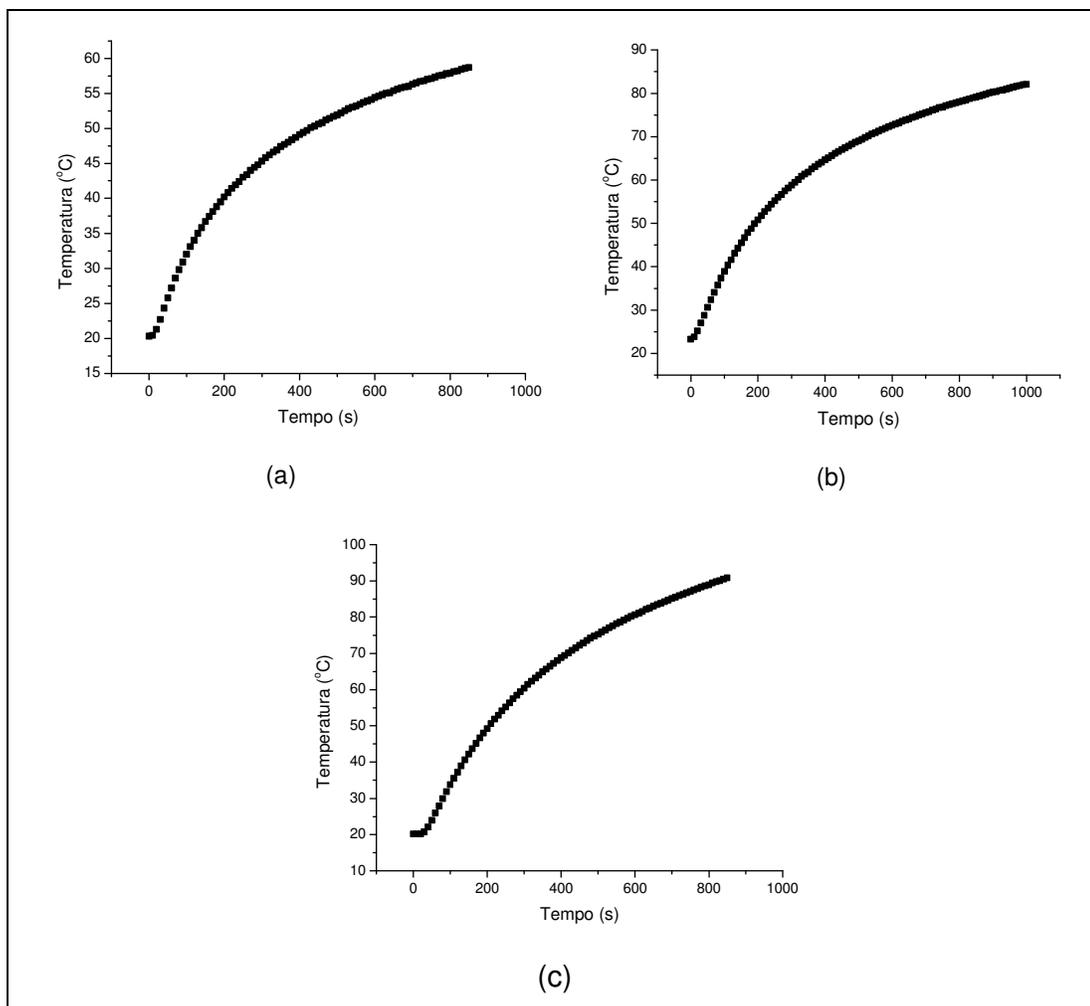
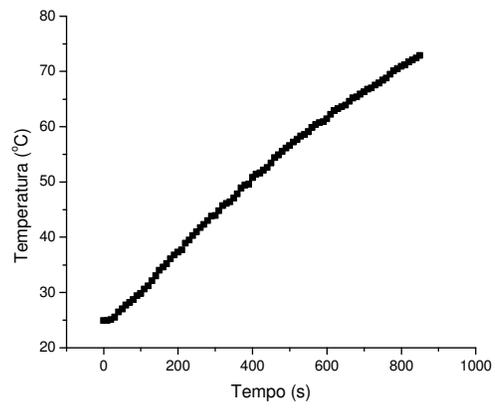
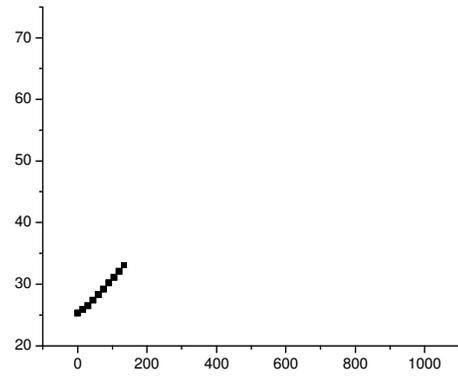


Figura 4.18: Resultado típico do experimento com a sonda linear para esferas de vidro (a), milho (b) e bagaço de laranja (c)



(a)



Mesmo assim, determinou-se k_0 para o farelo, utilizando a serragem como referência, e comparou-se o resultado obtido com os resultados calculados pelos modelos descritos no item 3.5.1 do *Capítulo 3*.

A Tabela 4.16 apresenta os tempos de pré-aquecimento da sonda para os materiais adotados como padrões, com os respectivos valores de condutividade e as constantes determinadas experimentalmente.

Tabela 4.16: Tempo de pré-aquecimento da sonda linear e constante determinada para os padrões de comparação aos materiais trabalhados

Material	k_0 (W/mK)	θ_0 (s)	C
Lã de vidro	0,035*	500	1,095
Serragem	0,064**	300	2,545
Esfera de vidro	0,250***	200	3,185

* extraído de Insulations Solutions (2004)

** extraído de Joint Departments of the Army and Air Force USA (1988)

*** extraído de Freire (1979)

4.2.5.1 Bagaço de cana

Para avaliar a precisão dos experimentos com o bagaço, foram utilizadas as médias dos coeficientes angulares da elevação da temperatura em função do logaritmo natural do tempo obtidos nos testes. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.17, onde *SM* é o erro padrão da média e *CV* é o coeficiente de variação. Os espaços em branco da tabela decorrem da falta de resultados coerentes nessas umidades e temperaturas, o que será explicado adiante. Observe-se que os valores de coeficiente de variação são baixos, mostrando que os experimentos com a sonda apresentaram boa repetitividade na determinação da condutividade térmica desse material.

Tabela 4.17: Precisão dos ensaios de obtenção da condutividade de bagaço de cana

Umidade (bu)		15%	30%	47%	60%	75%
25°C	Média	14,77	12,86	9,13	6,41	
	Desvio-padrão	0,94	0,74	0,42	0,34	
	CV (%)	6,37	5,79	4,56	5,37	
	SM (%)	0,54	0,43	0,24	0,20	
55°C	Média	12,76	12,11	8,50		
	Desvio-padrão	0,81	0,48	0,46		
	CV (%)	6,31	3,97	5,40		
	SM (%)	0,46	0,28	0,27		

A escolha da porção mais linear da curva da elevação da temperatura por $\ln(\theta)$, foi realizada derivando-se numericamente esta função, o que foi feito através do *software* Origin 6.0. A Figura 4.20a apresenta um resultado típico desta derivada para lã de vidro. Nesta Figura, admitiu-se que a porção linear iniciou-se para $\ln(\theta)$ igual a 6,2, ou seja, em torno de 500s de experimento, mesmo tempo observado para bagaço de cana com umidade 30% e 25°C (Figura 4.20b).

No entanto, verificou-se para alguns casos, geralmente para umidade do meio e/ou temperatura elevadas, que não houve porção linear para análise. Para exemplificar, a Figura 4.20c ilustra a derivada para bagaço de cana com umidade 60% e 55°C, onde se observa que não há uma elevação linear da temperatura com a função logarítmica do tempo.

Os resultados obtidos e os calculados pelos modelos mencionados no item 3.5.1 do *Capítulo 3* estão mostrados na Figura 4.21.

A determinação de k_0 nas umidades mais altas, para as duas temperaturas analisadas, apresentou problemas experimentais. A 60% de umidade, especialmente a 55°C, o valor de k_0 foi discrepante do perfil obtido via modelos, observado na Figura 4.21. Suspeitou-se que o problema estivesse relacionado à alta dissipação de calor provocada pelo bagaço úmido, de modo que a taxa de elevação da temperatura da sonda era baixa. Assim, a porção linear do gráfico ficou longe de ser atingida. Então optou-se por aumentar a tensão aplicada à sonda, realizando-se um teste com o material de referência, para determinar uma nova constante a 10V, obtendo-se o valor C igual 1,467.

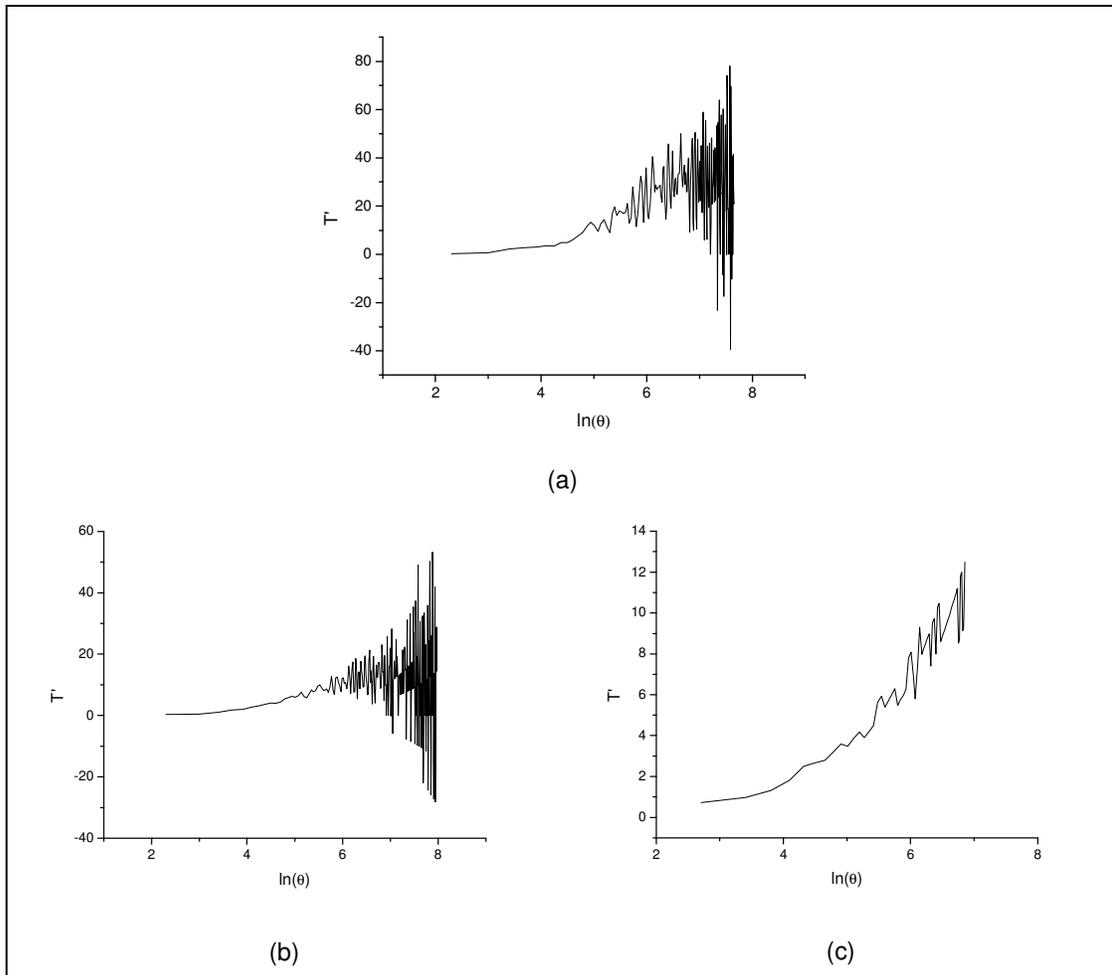


Figura 4.20: Derivada de T em função de $\ln(\theta)$: lã de vidro (a); bagaço de cana a 25°C e 30% de umidade (b); bagaço de cana a 55°C e 60% de umidade (c)

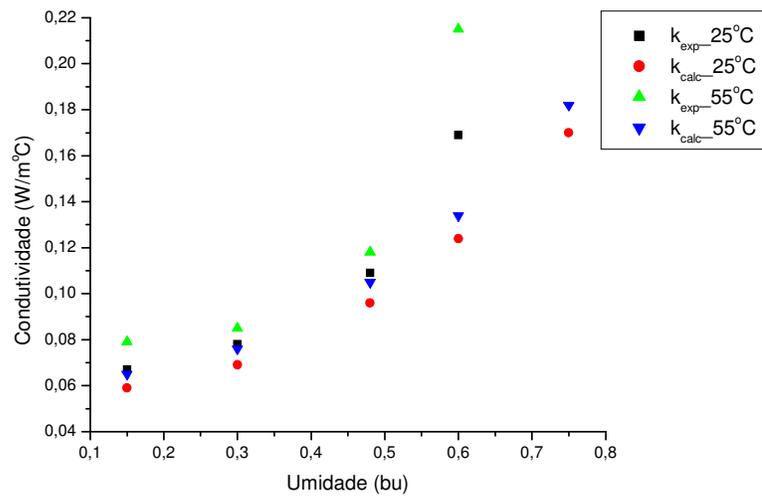


Figura 4.21: Condutividade térmica efetiva na estagnação do bagaço de cana a 25 e a 55°C em função da umidade

Na Tabela 4.18 são apresentados os resultados de k_0 para o bagaço de cana a 60% de umidade e 55°C, onde se observa que os resultados não foram satisfatórios, uma vez que a porção linear do gráfico não foi atingida para esta voltagem.

Tabela 4.18: Condutividade térmica efetiva determinada para bagaço de cana à umidade de 60% a 55°C

Tensão (V)	θ_0 (s)	k_0 (W/m°C)
7,5	500	0,215
10	-	0,15*

* calculado para $\theta_0 = 500$ s

Do mesmo modo, para umidade de 75% do bagaço de cana não foi possível calcular k_0 experimental, pois a tensão aplicada à sonda não permitia uma elevação significativa na temperatura com o tempo.

Conforme apresentado no item 2.4.3 do *Capítulo 2*, a umidade do material poroso aliada à alta temperatura pode promover um mecanismo extra de transferência de calor no meio, através da migração de umidade da fase vapor, de modo introduzir um mecanismo não previsto pelo modelo adotado, comprometendo os resultados. Isso explica a dificuldade em obter k_0 para o bagaço úmido a 55°C e ressalta a necessidade de se pensar em alternativas de inibir esta transferência de calor devido à vaporização, a fim de assegurar que a condutividade térmica verdadeira do sistema seja determinada.

Para as umidades menores que 60%, os valores experimentais de k_0 foram cerca de 12% maiores do que os valores estimados através dos modelos. Porém, vale chamar a atenção para o fato de que os modelos adotados também apresentam aproximações e margens de erros, de modo que a discrepância em relação à condutividade térmica calculada via modelos pode não ser significativa e os resultados obtidos podem ser empregados como referência a estudos que empreguem esta propriedade. Entretanto, deve-se considerar as fontes de erro:

- aproximação do comportamento de outros materiais;
- aproximação para uma elevação linear da condutividade dos materiais adotados como referências com o aumento da temperatura;
- leito heterogêneo, com alta porosidade;
- convecção natural de ar no meio poroso.

4.2.5.2 Bagaço de laranja

A precisão dos experimentos com este material, foi avaliada a partir das médias dos coeficientes angulares obtidos nos testes. Os resultados estão resumidos na Tabela 4.19. Assim como para bagaço de cana, os ensaios apresentaram boa repetitividade, apesar de, neste caso, haver um valor de CV superior a 10%.

Neste material também não foi possível determinar a condutividade térmica em algumas circunstâncias. A tentativa de obter resultados a 55 e a 60°C foi frustrada, mesmo para baixas umidades, de modo que só foi possível obter um valor para umidade de 6% a 50°C, ainda que com ressalvas. Isto porque para 20 e 40°C, o tempo de aquecimento observado foi de 200s, semelhante ao do material adotado como padrão. Já para 50°C, como mostra a Figura 4.22, há apenas uma tendência da derivada se tornar constante a partir desse tempo.

A Figura 4.23 mostra o comportamento da condutividade térmica obtida experimentalmente para bagaço de laranja a 20 e a 40°C em função da umidade do material. Nota-se uma grande discrepância entre os valores experimentais e calculados, que aumenta com a umidade do meio.

Para a umidade de 6%, os valores obtidos podem ser visualizados na Tabela 4.20, onde se observa que, para baixas umidades, os valores de k_0 obtidos experimentalmente são próximos aos estimados. Deste modo, parece ser apropriado empregar a metodologia de Goedeken; Shah; Tong (1998) que demonstraram que, ao eliminar os efeitos de migração de umidade provocados pela elevação de temperatura, o modelo de soma ponderada das contribuições das fases sólida e fluida é aplicável mesmo para altas umidades.

Tabela 4.19: Precisão dos ensaios de obtenção da condutividade de bagaço de laranja

Umidade (bu)		30%	37%	50%	60%	75%
20°C	Média	29,62	27,69	23,82	23,81	20,12
	Desvio-padrão	1,94	1,26	0,76	1,56	2,18
	CV (%)	6,53	4,56	3,17	6,54	10,84
	SM (%)	1,12	0,73	0,44	0,90	1,26
40°C	Média	25,32	22,81	22,43	21,29	19,63
	Desvio-padrão	1,43	0,81	0,35	0,80	0,23
	CV (%)	5,63	3,54	1,55	3,76	1,19
	SM (%)	0,82	0,47	0,20	0,46	0,14

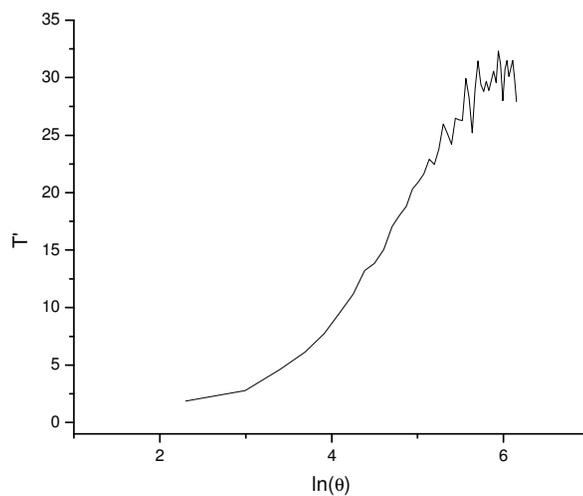


Figura 4.22: Derivada de T em função de $\ln(\theta)$, para bagaço de laranja a 6% de umidade e 50°C

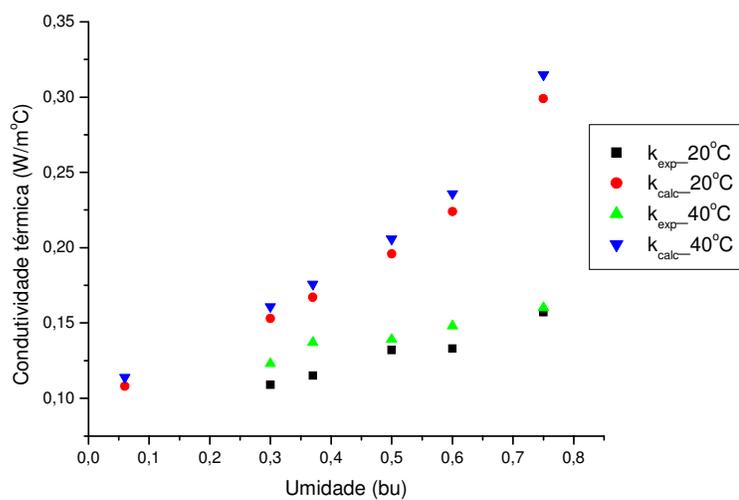


Figura 4.23: Condutividade do bagaço de laranja a 20 e a 40°C em função da umidade

Tabela 4.20: Condutividade térmica experimental e calculada para bagaço de laranja a 6% de umidade (bu)

T (°C)	k_{exp}	k_{calc}	Erro (%)
25	0,092	0,098	-5,9
55	0,110	0,108	1,9

4.2.5.3 Farelo de trigo

A precisão dos experimentos com este material, pode ser avaliada pela Tabela 4.21, onde se notam os baixos coeficientes de variação dos testes.

Os valores de condutividade térmica estão representados na Figura 4.24. Nota-se que o perfil de k_0 com a umidade obtido experimentalmente é semelhante ao calculado, porém, apresenta valores de k_0 inferiores aos determinados pelos modelos de Choi; Okos (1986) e de Goedeken; Shah; Tong (1998). Este fato pode ser justificado pela adoção de serragem como material padrão, cujos valores de condutividade térmica encontrados na literatura não especificam as características das partículas, que podem ser significativamente distintas das de farelo de trigo.

Tabela 4.21: Precisão dos ensaios de obtenção da condutividade de farelo de trigo

Umidade (bu)		3%	14%	30%	40%
25°C	Média	37,92	30,41	32,33	25,10
	Desvio-padrão	0,81	1,07	1,50	0,08
	CV (%)	2,14	3,51	4,63	0,34
	SM (%)	0,47	0,62	0,86	0,05
55°C	Média	32,51	25,14	26,78	23,64
	Desvio-padrão	0,32	0,72	0,44	1,21
	CV (%)	1,00	2,86	1,64	5,10
	SM (%)	0,19	0,42	0,25	0,70

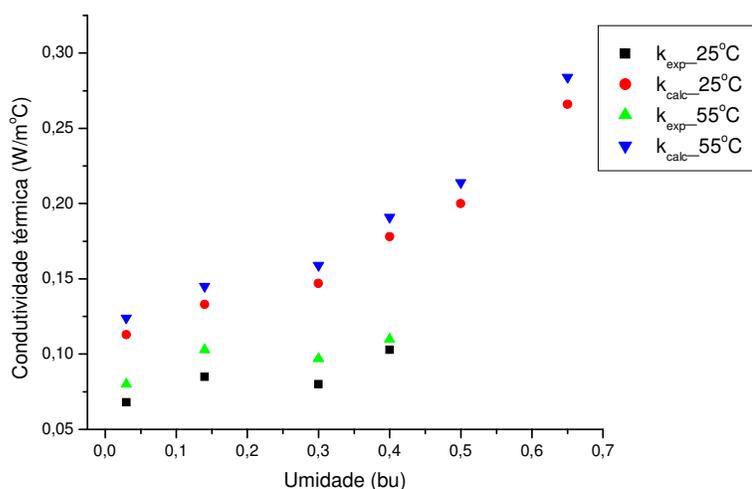


Figura 4.24: Valores experimentais e calculados de condutividade térmica de farelo de trigo a 25 e 55°C em função da umidade

4.3 Aferição do sistema de umidificação do ar

Devido à baixa vazão de ar necessária aos testes de fermentação, a umidificação do ar foi uma etapa que mereceu grande atenção. Portanto, foram necessários os testes de adsorção de umidade no leito de sílica-gel, cujos resultados são resumidos na Tabela 4.22, onde $M_{prevista}$ é a massa prevista da sílica, para as condições aplicadas, e M_{obtida} é a massa determinada ao final do teste.

Considerando-se erros de aproximação associados aos cálculos e à hipótese, não comprovada, de que a sílica adsorveu toda a umidade do ar percolado, verificou-se que o sistema apresentou um bom controle dessa variável. No entanto, não houve êxito em se obter ar totalmente saturado na entrada do leito, sendo o ensaio repetido três vezes sem sucesso, quando se suspeitou que o erro de precisão da balança semi-analítica poderia estar causando equívocos nesta análise. Então, repetiu-se o teste para ar saturado em balança analítica e observou-se que a máxima umidade relativa conseguida foi de 93%. Isto pode ter ocorrido por dois motivos: ou o ar não foi saturado adequadamente nas colunas saturação ou houve perda devido à condensação do ar no percurso.

Como para 70% de umidade houve grande aproximação entre o resultado estimado e o previsto, acredita-se que a segunda hipótese, de condensação de umidade, seja a mais plausível. Reforça esta percepção o fato de serem observadas algumas gotas de água condensada na mangueira entre o último recipiente de umidificação e o aquecedor, mesmo este último sendo posicionado a poucos centímetros da saída da segunda coluna de saturação. Esta condensação está relacionada à baixa vazão de ar empregada, que propicia uma grande perda de calor para o ambiente, mesmo que as mangueiras estivessem isoladas termicamente. Isto explica porque em muitos trabalhos de fermentação em leito fixo, ocorre a secagem do substrato, pois ao contrário do que se pensa, o ar não chega saturado ao meio.

Tabela 4.22: Resultados do teste de umidade do ar

Temperatura (°C)	Vazão (L/h)	$M_{prevista}$ (g)	M_{obtida} (g)	UR (%)
45	110	2,22	2,18	69
35	120	3,21	3,00	93

4.4 Leito fixo

4.4.1 Avaliação térmica

O estudo das distribuições de temperatura no leito empacotado com bagaço de cana foi feito com as três técnicas de empacotamentos, em diferentes vazões e umidade relativa do ar percolante. Para a comparação das temperaturas do leito submetido às duas umidades relativas do ar referidas, adotou-se 50%, pela maior facilidade de controle e 85%, devido à necessidade de atividades de água elevadas em processos fermentativos.

A análise estatística dos dados foi feita a partir da temperatura média integrada na superfície do leito (TM) e da temperatura média na posição radial mais próxima da parede (TR), em $r/R = 0,91$, devido a uma maior sensibilidade paramétrica que os modelos bidimensionais de transferência de calor têm nesta região. No cálculo das temperaturas médias integradas, considerou-se a temperatura de cada posição radial como a média das temperaturas obtidas para 8 posições angulares, como pode ser observado na Tabela 4.23, onde se apresentam as temperaturas médias radiais obtidas para os ensaios com o empacotamento E1.

Tabela 4.23: Temperaturas médias radiais (°C) dos experimentos realizados com a técnica de empacotamento E1

Vazão	r/R	<i>Réplica 1</i>		<i>Réplica 2</i>		<i>Réplica 3</i>		<i>Comparação entre as réplicas</i>	
		Média	Desvio-padrão	Média	Desvio-padrão	Média	Desvio-padrão	Média	Desvio-padrão
800L/h	0	50,9	0,07	50,7	0,10	50,7	0,24	50,8	0,12
	0,27	52,4	0,51	51,6	0,28	51,7	0,63	51,9	0,44
	0,56	55,3	0,63	54,3	0,51	54,5	1,06	54,7	0,53
	0,79	57,9	0,37	56,4	0,62	56,7	0,52	57,0	0,79
	0,91	58,3	0,38	56,8	0,54	57,6	0,43	57,6	0,75
600L/h	0	52,4	0,28	52,5	0,23	52,8	0,15	52,6	0,21
	0,27	53,5	0,77	53,3	0,44	53,7	0,47	53,5	0,20
	0,56	55,9	0,72	55,5	0,38	55,9	0,65	55,8	0,23
	0,79	57,8	0,45	56,7	0,43	57,4	0,47	57,3	0,56
	0,91	57,9	0,85	57,3	0,53	57,9	0,46	57,7	0,35
400L/h	0	54,8	0,16	54,6	0,09	54,5	0,17	54,6	0,15
	0,27	55,5	0,38	55,3	0,25	55,4	0,26	55,4	0,10
	0,56	57,0	0,73	56,9	0,30	57,1	0,38	57,0	0,10
	0,79	58,4	0,47	57,4	0,35	57,9	0,42	57,9	0,50
	0,91	58,4	0,57	58,0	0,43	58,2	0,57	58,2	0,20

Verificou-se um baixo desvio padrão entre as medidas angulares, sendo o máximo observado de 0,85°C, o que evidencia uma boa homogeneidade de estrutura no leito, comprovando a semelhança no comportamento deste material com as lascas avaliadas por Zotin (1985). Em processos fermentativos, essa característica do meio contribui para a remoção do calor metabólico, de modo que em substratos constituídos por bagaço de cana em proporção suficiente, que permita o fenômeno observado, dificilmente ocorrerão pontos quentes que possam influenciar negativamente no crescimento e na produtividade microbiana.

As temperaturas médias integradas (TM) na superfície do leito (S) foram calculadas a partir da definição:

$$TM = \frac{1}{S} \int_0^{2\pi R} \int_0^R T(r) r dr d\theta \quad (4.5)$$

Esta integração foi realizada numericamente através da regra de Simpson e os resultados estão expostos na Tabela 4.24. Nesta tabela, nota-se a proximidade dos resultados obtidos para os três métodos de empacotamento empregados. Tal fato pode ser comprovado pela Figura 4.25, que mostra o perfil radial das temperaturas obtidas experimentalmente, para as três técnicas de empacotamento do leito, com ar a 50% de umidade relativa à vazão de 600L/h. Apenas para a técnica de empacotamento com peso (E2) há uma certa diferença de comportamento para as posições mais centrais do leito, mas, dada as temperaturas envolvidas, esta diferença não é expressiva.

A Figura 4.26 mostra uma comparação entre os perfis de temperatura obtidos em diferentes vazões de ar, para o empacotamento E2.

Tabela 4.24: Temperatura média integrada para cada vazão e técnica de empacotamento adotada.

EMPACOTAMENTO: E2							
UR (%)	Vazão (L/h)	Réplica	T média integrada (°C)	Média (°C)	Desvio-padrão (°C)	SM (%)	CV (%)
50	800	1	55,7	55,6	0,21	0,12	0,38
		2	55,4				
	600	1	56,4	56,2	0,35	0,20	0,62
		2	55,9				
	400	1	57,0	57,3	0,35	0,20	0,61
		2	57,5				
85	800	1	55,2	55,2	0,10	0,06	0,18
		2	55,3				
		3	55,1				
	600	1	56,1	56,3	0,35	0,20	0,62
		2	56,7				
		3	56,1				
	400	1	56,7	56,9	0,17	0,10	0,30
		2	57,0				
		3	57,0				
EMPACOTAMENTO: E3							
50	800	1	55,6	55,3	0,35	0,20	0,63
		2	55,3				
		3	54,9				
	600	1	55,9	55,9	0,10	0,06	0,18
		2	55,8				
		3	56,0				
	400	1	57,0	57,0	0,06	0,03	0,11
		2	57,0				
		3	57,1				
EMPACOTAMENTO: E1							
50	800	1	56,0	55,3	0,62	0,36	1,12
		2	54,8				
		3	55,1				
	600	1	56,4	56,1	0,38	0,22	0,68
		2	55,7				
		3	56,3				
	400	1	57,4	57,2	0,25	0,14	0,44
		2	56,9				
		3	57,2				

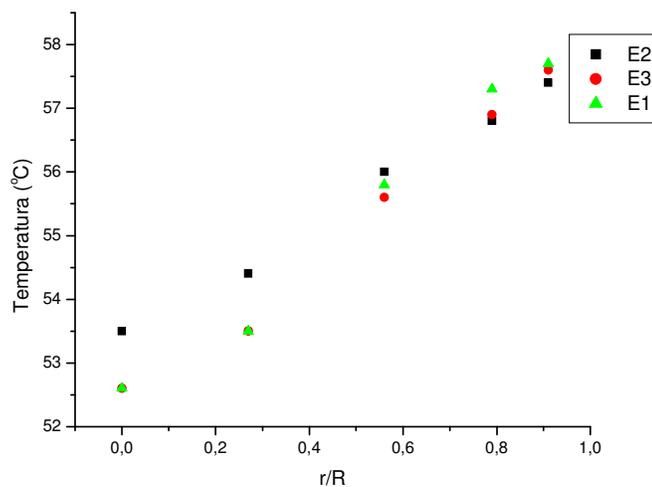


Figura 4.25: Temperatura em função de r/R para as três técnicas de empacotamento do leito, com ar a 50% de umidade relativa e vazão de 600L/h.

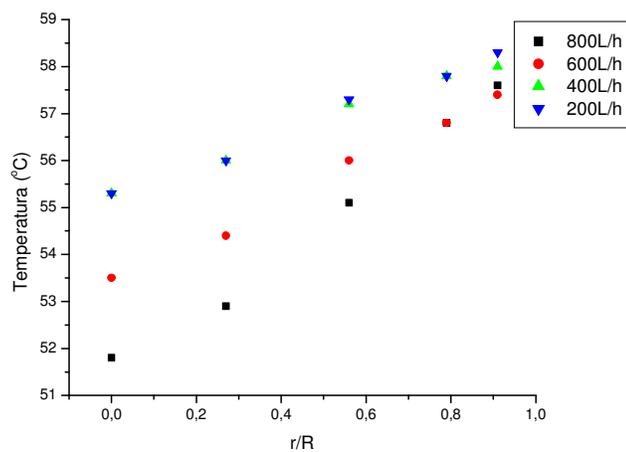


Figura 4.26: Temperatura em função de r/R , para empacotamento E2, em diferentes vazões de ar a 50% UR

Observa-se pela Figura 4.26 uma coincidência das medidas experimentais para as vazões de 400 e 200L/h. Tal resultado pode ter ocorrido por uma influência da temperatura ambiente sobre a medida de temperatura na saída do leito. Devido à baixa vazão do gás, a convecção no topo do leito é muito influenciada pelo ar ambiente, de modo que pode ocorrer uma interferência sobre esta medida de temperatura. Desta forma, é preciso cuidado no estudo térmico de leitos

empacotados pela colocação de termopares acima do meio, devendo-se pensar em alternativas que minimizem esse efeito sobre os termopares.

Os resultados para 50% e 85% de umidade relativa, obtidos para o empacotamento E2 do bagaço de cana a 4% (bu), foram analisados quanto à variância das medidas, para cada vazão de ar trabalhada, devido ao número diferente de repetições. Tal análise está resumida na Tabela 4.25, onde tratamento refere-se à técnica de empacotamento.

A Tabela 4.25 mostra que as temperaturas medidas na saída do leito não diferem para as umidades relativas em questão. Este comportamento se justifica devido ao equilíbrio higroscópico entre o ar e o meio. O fato da umidade de equilíbrio do material variar com a umidade relativa poderia afetar a temperatura média do meio, porém isso não foi observado. Este fenômeno pode se explicado a partir da isoterma de sorção do bagaço de cana, discutida no item 4.2.4.1. A Tabela 4.26 mostra as condições de umidade do meio poroso previstas, pela isoterma de sorção do bagaço de cana, ao final dos testes para a vazão de ar a 400L/h. Observa-se que as umidades de equilíbrio do bagaço de cana são próximas para as umidades relativas de 50 e 85%. Logo, as variações de temperatura que poderiam ocorrer devido à diferença de umidade do bagaço não foram detectadas.

Tabela 4.25: Resultados da análise de variância das temperaturas nas umidades relativas 50 e 85%.

<i>Temperatura</i>	<i>Vazão (L/h)</i>	<i>Causas de Variação</i>	<i>GL</i>	<i>SQ</i>	<i>QM</i>	<i>F_{calc}</i>
		Tratamentos	1	0,1470	0,1470	

Os testes com o leite submetido às vazões de ar de 400, 600 e 800L/h foram conduzidos com umidade relativa do ar igual a 50%, umidade do bagaço de cana igual a 4% (bu), e para as três técnicas de empacotamento. Na análise de variância dos dados, os tratamentos são as vazões de ar e os blocos os empacotamentos. Os resultados estão sintetizados nas Tabelas 4.27, 4.28 e 4.29.

Para a temperatura média integrada na superfície do leite, os empacotamentos não apresentaram influência significativa ao nível de significância de 1%, enquanto que o resultado para as vazões foram estatisticamente distintos já neste nível de significância. A diferença entre as vazões era esperada, pois a redução nesta variável faz com que o ar permaneça mais tempo no leite, acarretando um perfil de temperatura mais plano e uma temperatura média maior.

Tabela 4.27: Resultados da análise de variância das temperaturas entre as vazões de ar e empacotamentos

<i>Temperatura</i>	<i>Causas de Variação</i>	<i>GL</i>	<i>SQ</i>	<i>QM</i>	<i>F_{calc}</i>	<i>F_(0,01)</i>	<i>F_(0,05)</i>
TM	Blocos	2	0,0467	0,0233	3,50 NS	18	6,94
	Tratamentos	2	4,7267	2,3633	354,50*	18	6,94
	Resíduos	4	0,0267	0,0067			
TR	Blocos	2	0,0622	0,0311	11,20*	18	6,94
	Tratamentos	2	0,4422	0,2211	79,60**	18	6,94
	Resíduos	4	0,0111	0,0028			

Tabela 4.28: Resultados do Teste de Tukey para as médias de temperatura entre as vazões de ar

<i>Temperatura</i>	<i>Vazão (L/h)</i>	<i>Temperatura média (°C)</i>	<i>Comparação</i>
	800	55,33	C
	600	56,07	

Contudo, para a posição radial mais próxima da parede, a forma de empacotar o leito exerceu influência significativa na medida de temperatura, ao nível de 5% de probabilidade, sendo que a técnica E3 favoreceu o escoamento preferencial do ar próximo à parede, conferindo maior temperatura nesta região, em relação a E1 e E2. Provavelmente, o decaimento da porosidade a um valor médio constante, conforme há um afastamento da parede, depende da técnica de empacotamento empregado. No caso do bagaço de cana, a acomodação do material é pouco uniforme, devido à característica deformável do material, o que pode ter agravado esse efeito, contribuindo para a variação de temperatura nesta posição radial. Pela Tabela 4.28, pode-se inferir que este efeito é suprimido quando se considera a temperatura média em toda a superfície. Da análise entre as vazões, observa-se que, perto da parede, houve diferença na temperatura com significância de 1%, sendo que, pelo teste de Tukey, as médias de temperatura para 800 e 600L/h foram semelhantes.

Como os processos de fermentação normalmente utilizam baixas vazões, resolveu-se avaliar as temperaturas do leito incluindo-se também a vazão de 200L/h. A comparação com as outras vazões de ar está apresentada nas Tabelas 4.30 e 4.31, para o empacotamento E2. Nota-se que as medidas de temperaturas integradas na superfície do leito e na posição radial $r/R = 0,91$, diferem entre as vazões, mas que para as menores vazões as medidas não apresentam diferença significativa. Já para a posição próxima à parede do leito, no empacotamento E2, não há diferença nos resultados para as três vazões maiores, confirmando o que foi observado na Figura 4.26.

Tabela 4.30: Resultados da análise de variância das temperaturas entre as vazões de ar, para a técnica E2

<i>Temperatura</i>	<i>Causas de Variação</i>	<i>GL</i>	<i>SQ</i>	<i>QM</i>	<i>F_{calc}</i>
TM	Tratamentos	3	7,2958	2,4319	39,44**
	Resíduos	8	0,4933	0,0617	
TR	Tratamentos	3	1,4292	0,4764	5,77*
	Resíduos	8	0,6600	0,0825	
			$F_{(0,01)} = 7,59$		
			$F_{(0,05)} = 4,07$		

Tabela 4.31: Resultados do Teste de Tukey para as médias das temperaturas entre as vazões de ar, para a técnica E2

Temperatura	Vazão (L/h)	Temperatura média (°C)	Comparação
TM	800	55,43	C
	600	56,20	B
	400	57,13	A
	200	57,40	A
TR	800	57,47	B
	600	57,53	B
	400	57,90	AB
	200	58,33	A
		Dms _{TM} = 0,65	
		Dms _{TR} = 0,75	

4.4.2 Análise do perfil de umidade

As umidades avaliadas ao final dos ensaios ficaram em torno 3% (bu), para ambas umidades relativas trabalhadas, porém, havendo um perfil longitudinal no leito, que foi dividido em três seções para esta análise, conforme pode ser visto nas Tabelas 4.32, 4.33 e 4.34, onde 1 refere-se à seção do topo do leito, 2 à intermediária e 3 à da base.

A Tabela 4.33 mostra a análise de variância da umidade do meio para ar a 50 e a 85% de umidade relativa, onde os tratamentos são as umidades relativas e os blocos representam as seções em que o leito foi dividido. Os resultados da comparação de médias de umidade entre as seções podem ser vistos na Tabela 4.34.

Tabela 4.32: Umidade final do leito para empacotamento E2 e 400L/h

Seção	UR_{entrada} = 50%			UR_{entrada} = 85%		
	X _{bu} (%)	Média (%)		X _{bu} (%)	Média (%)	
1	2,51	2,08	2,30	2,51	3,25	2,88
2	2,07	2,84	2,46	1,94	3,30	2,62
3	2,13	3,32	2,73	3,82	5,16	4,49

Tabela 4.33: Análise de variância da umidade do leito a 50 e a 85% UR, para empacotamento E2 e 400L/h

Causas de Variação	GL	SQ	QM	F_{calc}	F_(0,01)	F_(0,05)
Blocos	2	3,2249	1,6125	35,00*	99,00	19,00
Tratamentos	1	0,3553	0,3553	7,71 NS	98,50	18,51
Resíduo	2	0,0921	0,0461			

Tabela 4.34: Teste de Tukey para comparação de médias de umidade nas seções do leito, para empacotamento E2 e 400L/h

Seções	X_{bu} (%)	Comparação
1	2,57	A
2	2,54	A
3	4,11	B
Dms = 1,26		

Note-se que não há diferença significativa entre as médias de umidade do bagaço de cana para as duas umidades relativas, como mostra a Tabela 4.33, o que se deve a pouca variação da umidade de equilíbrio do bagaço de cana com a atividade de água do ar, já mencionada anteriormente. Entre as seções, observa-se na Tabela 4.34 que a base do leito apresentou maior umidade que as seções superiores, com significância de 5%, explicado pelo fato do ar ter sua temperatura elevada e, conseqüentemente, sua umidade relativa reduzida durante a percolação no meio poroso.

4.5 Atividade enzimática em ambientes com a_w controlada

No teste de atividade enzimática realizado em potes com atividades de água controladas à 45°C, observou-se um crescimento do fungo somente na atividade de água mais alta, de 0,96, sendo o resultado obtido mostrado na Figura 4.27.

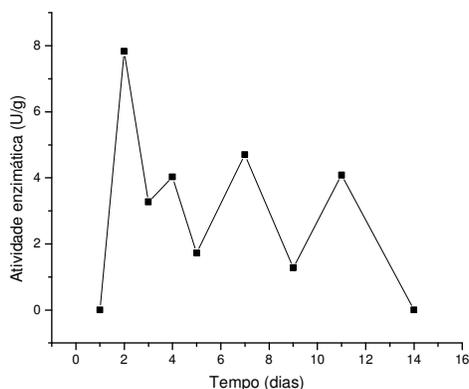


Figura 4.27: Atividade enzimática ao longo do tempo, para $a_w = 0,96$

Nota-se que ocorre uma elevação intensa no primeiro dia de fermentação, ocasionando um pico na produção da enzima no segundo dia. Após esse período, há uma oscilação na atividade enzimática entre 2 e 5U/g até o 11^o dia, quando a produção cai até zero, no último dia. Este perfil de produção da pectinase é similar ao observado na escala de frascos, no entanto a quantidade produzida neste teste foi cerca de dez vezes menor. Provavelmente, a baixa produção está relacionada à baixa umidade inicial do meio, que era em torno de 30% (bu), além dos potes serem mantidos fechados durante esse período de teste, o que pode ter comprometido a disponibilidade de ar para o microorganismo. Porém esse resultado mostra que este fungo cresce mesmo em ambientes não muito favoráveis ao seu desenvolvimento, mas à atividade de água ótima, neste caso, em torno de 0,96.

4.6 Reator

Inicialmente, foram realizados testes com ar com umidade relativa de 65% e 70% de umidade do meio poroso. Verificou-se que o período de 1 dia de fermentação fornecia melhores resultados de produtividade do fungo. Além da atividade de pectinase no meio ser mais elevada, era também mais homogênea ao longo do reator. Outra característica observada foi a menor secagem do meio, especialmente na base do leito de substrato, devido ao curto tempo do processo. Os valores obtidos de umidade e de atividade de enzimática no meio, em 1 dia de processo, estão exibidos conjuntamente na Figura 4.28, onde os valores de atividade enzimática oscilam em torno de 110 unidades por grama de substrato seco.

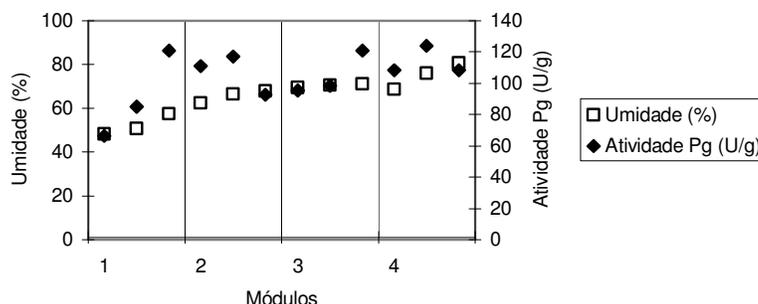


Figura 4.28: Umidade e atividade enzimática por módulo, para $a_w = 0,65$ e um dia de fermentação

A Figura 4.28 mostra que a umidade no primeiro módulo possui uma média próxima a 55% para um dia de fermentação. Para os ensaios feitos com 7 dias de fermentação, verificou-se que a umidade nesta mesma posição foi de 10,4%. Analisando-se as isotermas de sorção dos materiais e as temperaturas ao final deste processo, exibidas na Figura 4.29, constatou-se que a umidade de equilíbrio observada no ensaio fermentativo é compatível com o valor previsto pelas equações de Oswin (1946), de Halsey Modificado e de Halsey modificado pela autora, que prevêem uma umidade de equilíbrio de 11% para temperatura de 45°C e 65% de umidade relativa do ar.

Na Figura 4.29, T1 indica a temperatura de entrada do leito; T2, T3 e T4 as temperaturas de entrada dos módulos 2, 3 e 4, respectivamente, e T5 a temperatura na saída do módulo 4. Nesta figura percebe-se que as temperaturas ao longo do leito atingem um pico em torno de 48°C, mantêm-se constantes nesta faixa nas primeiras 24 horas e depois decaem. O termopar T1 está em contato com a parte inferior do leito e, como esta seca com a passagem do ar, o sensor indica uma temperatura inferior a 45°C, devido ao resfriamento causado pela secagem do substrato. À medida que o meio se aproxima da umidade de equilíbrio com o ar percolante, a temperatura registrada pelo sensor tende à temperatura de bulbo seco do ar, ou seja, 45°C, o que acontece após 48 horas de experimento.

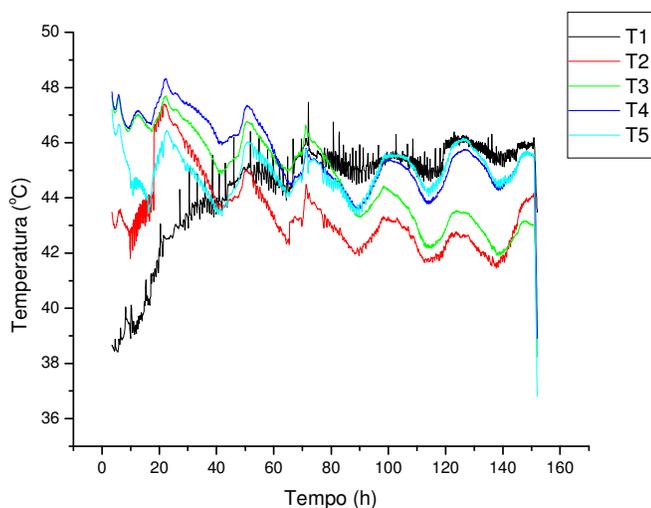


Figura 4.29: Temperaturas do sistema em função do tempo de fermentação, para $a_w = 0,65$ e 7 dias de fermentação

O sensor T2 marca uma temperatura semelhante a T3 e T4 no primeiro dia e, após esse período, decresce, possivelmente porque o substrato começa a secar no segundo módulo a partir deste momento. Já T5 se mantém próximo à temperatura da camisa durante os sete dias de fermentação e permanece inferior a T3 e a T4 nos três primeiros dias, provavelmente pelo fato do sensor T5 estar localizado entre o último módulo do reator e o acoplamento de saída, de forma que esse termopar apresenta uma temperatura média entre o módulo 4 e o acoplamento de saída do leite, recheado com esferas de vidro, que não é encamisado.

Pela Figura 4.29, pode-se inferir que a geração de calor na fase lag, que deve durar cerca de 10 horas, não é muito intensa e que a vazão de 120L/h é suficiente para manter as condições ideais de temperatura do meio. Todavia, resolveu-se variar esta condição operacional, com a finalidade de verificar como a vazão é capaz influir na distribuição de umidade e de temperatura. Decidiu-se ainda variar as condições de processo utilizando-se a atividade de água do ar a 0,95, pois, como foi exposto anteriormente, o fungo utilizado apresenta crescimento mais favorável nesta faixa de a_w , além de reduzir a taxa de secagem do leite. A Figura 4.30 apresenta a atividade de pectinase e a umidade ao longo do reator, para essa condição experimental. Neste caso, a produção média de enzima foi de 190 U/g, maior que na situação anterior, com a_w igual a 65%, além da distribuição de umidade ser mais uniforme nos módulos.

Para a_w equivalente a 0,95, os resultados obtidos estão resumidos na Tabela 4.35. Nota-se que tanto a atividade enzimática quanto a umidade se apresentou mais uniforme ao longo do reator para a menor vazão de aeração. Também se percebe que não há diferença entre as médias de atividade da pectinase para as duas temperaturas de entrada do ar à vazão de 60L/h. Observa-se ainda que a produção de pectinase foi menor na região menos úmida do reator (módulo 1) para as vazões 120 e 180L/h.

Já era esperado que o substrato secasse ao longo do tempo, havendo uma variação axial, porém, não que houvesse um acúmulo de umidade na parte superior do leite. A Tabela 4.35 mostra que esse acúmulo no último módulo tende a aumentar com a vazão de ar.

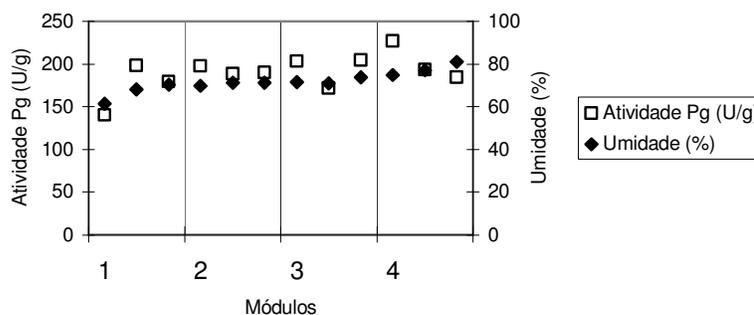


Figura 4.30: Umidade e atividade enzimática por módulo, para $a_w = 0,95$

Tabela 4.35: Resultados de atividade enzimática e de umidade em cada módulo do reator

ATIVIDADE ENZIMÁTICA (U/g)							
Vazão (L/h)	T_0 (°C)	Módulos				Média	Desvio-padrão
		1	2	3	4		
60	45	178,3	165,4	176,7	180,5	175,2	6,7
	40	177,2	180,3	171,8	169,8	174,8	4,8
120	45	167,0	207,95	183,48	207,6	191,5	20,0
	40	120,4	182,8	168,3	197,8	167,3	33,5
180	45	157,2	176,3	178,0	177,0	172,1	10,0
	40	146,3	194,6	206,7	228,0	193,9	34,6

UMIDADE (%)							
Vazão (L/h)	T_0 (°C)	Módulos				Média	Desvio-padrão
		1	2	3	4		
60	45	66,3	68,5	69,1	73,9	69,5	3,2
	40	64,2	68,5	69,0	72,4	68,5	3,4
120	45	63,0	69,8	70,7	77,0	70,1	5,7
	40	56,4	67,8	70,4	79,4	68,5	9,5
180	45	57,7	66,3	71,6	78,7	68,6	8,9
	40	55,7	63,2	70,0	78,7	66,9	9,8

Para entender melhor este fato, foi realizado um teste com os materiais empacotados sem inóculo, mantendo-se a umidade inicial do meio poroso em 70%, a fim de observar alguma relação entre os gradientes de temperatura estabelecidos no meio com reação e a migração de umidade. O resultado obtido também apresentou uma migração de água para o topo do leito, mas inferior à observada no processo de FES, como mostra a Tabela 4.36. Tal resultado reforça a idéia de que os gradientes de temperatura devidos ao calor metabólico favorecem a migração de umidade para o topo, mas não devem ser a única causa desse fenômeno.

Tabela 4.36: Umidade nos módulos do reator (% bu), para vazão de 180L/h e 0,95 de a_w (Umidade inicial do meio poroso 70%)

	1	2	3	4
Sem reação	58,4	64,5	70,9	74,1
Com reação	57,7	66,3	71,6	78,7

Como mencionado no *Capítulo 2*, os materiais celulósicos possuem uma elevada capacidade de retenção de água, suportando em média 70%, enquanto os amiláceos suportam até 60%, sem aparecimento de água visível. No presente trabalho, observou-se visualmente nos testes de umidificação do farelo de trigo a permanência de água líquida não retida pelo meio poroso em umidades acima de 65%. Como a condição ótima verificada nos ensaios fermentativos em escala de frascos era de 70% de umidade, esta condição também foi aplicada aos ensaios no biorreator, ou seja um teor que excede a capacidade de retenção de água pelo meio poroso. Deste modo, os materiais não absorveram totalmente a água adicionada, restando uma parcela não ligada à matriz porosa, o que poderia propiciar um arraste dessa água na forma líquida para cima, justificando o aumento da segregação de umidade com a vazão de ar.

Para avaliar a atividade enzimática, analisaram-se os dados estatisticamente, obtendo-se o resultado exposto na Tabela 4.37, onde o fator A é a vazão, o fator B é a temperatura de entrada do ar no leito e o fator AxB é a interação dos fatores A e B. Os blocos representam os módulos do reator. A Tabela 4.38 apresenta o resultado do teste de Tukey para comparação de médias de produção enzimática nos módulos, uma vez que a análise de variância apontou uma diferença significativa ao nível de 5% de probabilidade entre os mesmos. Nesta tabela, constata-se que no módulo inferior houve uma atividade de pectinase menor que nos demais, que, por sua vez, forneceram valores de produção semelhantes.

Apesar da Tabela 4.37 mostrar que não há diferença significativa entre os tratamentos, na Tabela 4.35 observa-se que há uma tendência de aumento da produção enzimática com o aumento da vazão. Porém, nota-se que para 120L/h houve uma produção maior em T_0 igual a 45°C, enquanto que para 180L/h a maior produção ocorreu com T_0 a 40°C.

O aumento da atividade enzimática com a vazão pode ser justificado, talvez, por uma maior remoção de CO_2 do sistema, pois se acredita que a quantidade de calor gerado no meio poroso foi semelhante para todas as condições experimentais,

uma vez que as temperaturas médias no reator, bem como as temperaturas máximas, foram próximas, como mostra a Tabela 4.39. Entretanto, a variação da produção de enzima com a temperatura de entrada do ar no leito não foi bem compreendida. Pode ser que este fato esteja relacionado com uma maior remoção de calor do meio para ar 180L/h e 40°C, embora isso não tenha sido constatado para ar a 120L/h e mesma temperatura.

Tabela 4.37: Análise de variância da produção de pectinase no reator

Causas de Variação	GL	SQ	QM	F	F_(0,01)	F_(0,05)
Fator A (vazão)	2	256,7475	128,3738	0,4286 NS	6,36	3,68
Fator B (temperatura)	1	5,5008	5,5008	0,0184 NS	8,68	4,54
Fator Ax B (Tratamentos)	2	2114,6880	1057,3440	3,5303 NS	6,36	3,68
Blocos (módulos)	3	4172,1227	1390,7076	4,6433 *	5,42	3,29
Resíduo	15	4492,6385	299,5092			

Tabela 4.38: Teste de Tukey para comparação de médias de atividade enzimática por módulo do reator

Módulos	Média (U/g)	Comparação
1	149,4	B
2	184,6	A
3	180,8	A
4	193,4	A
Dms = 30,0		

Tabela 4.39: Valores médios e máximos de temperatura durante o processo de FES, para $a_w = 0,95$

Vazão (L/h)	T₀ (°C)		T1 (°C)	T2 (°C)	T3 (°C)	T4 (°C)	T5 (°C)	Média (°C)
60	45	Média	42,7	46,5	46,6	46,7	44,6	45,4
		Máximo	44,0	47,8	47,9	48,2	45,6	46,7
	40	Média	41,3	46,1	46,3	46,3	43,6	44,7
		Máximo	42,2	47,1	47,2	47,3	44,8	45,7
120	45	Média	43,1	45,9	46,3	46,3	44,9	45,3
		Máximo	45,0	46,8	47,3	47,3	46,5	46,6
	40	Média	38,9	45,3	46,5	46,5	45,1	44,5
		Máximo	40,2	46,0	47,8	47,7	46,3	45,6
180	45	Média	43,7	45,9	46,5	46,7	45,8	45,7
		Máximo	44,9	47,1	47,8	48,1	47,3	47,0
	40	Média	42,4	44,9	46,1	46,4	45,9	45,1
		Máximo	43,6	46,5	47,0	47,3	46,9	46,3

Contudo, é difícil afirmar algo consistente a respeito das temperaturas, pois é preciso levar em conta que as medidas fornecidas pelos termopares não são totalmente confiáveis, devido à inserção radial, que pode promover uma expansão da área de transferência de calor da camisa para o sensor, o qual atua como uma aleta. Tal fenômeno compromete a exatidão da medida fornecida pelo termopar, de modo que os picos de temperatura devem ter sido maiores que os verificados nos ensaios.

Para avaliar a condição ótima de temperatura determinada em escala de frascos, foram realizados testes no fermentador utilizando-se as condições experimentais descritas na Tabela 4.40. A partir da comparação dos resultados, obtiveram-se os valores mostrados na Tabela 4.41, onde se observa que a temperatura 45°C pode também ser considerada ótima na escala de reator, pois ofereceu a maior produção de pectinase.

Tabela 4.40: Condições experimentais para vazão de 120L/h e a_w de 0,95

	<i>Exp. 1</i>	<i>Exp. 2</i>	<i>Exp. 3</i>
T_0 (°C)	40	45	50
T_c (°C)	40	45	50

Tabela 4.41: Resultados de produção enzimática para vazão de 120L/h e a_w de 0,95

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A partir das densidades aparente e *bulk*, determinou-se a porosidade dos materiais, sendo que para o bagaço de laranja e para o farelo de trigo a porosidade oscilou entre 0,5 e 0,7, com a umidade. Para o bagaço de cana, determinou-se a porosidade do meio utilizando-se as técnicas de empacotamento com simples despejo do material (E1), com pressão (E2) e com vibração do leito (E3). Pela análise dos resultados, constatou-se uma variação entre as porosidades de leito, de 0,7 a 0,9, de acordo com a técnica de empacotamento e com a umidade do bagaço, especialmente para umidades altas. Esses valores justificam a adoção do bagaço de cana como suporte aos outros para facilitar a aeração do substrato fermentativo e levou à condução dos testes de avaliação térmica em leito fixo sem reação utilizando-se, em princípio, somente este material.

No estudo das distribuições de temperatura no leito fixo, como os testes iniciais foram realizados com o bagaço de cana a 4% (bu), as variações entre os empacotamentos não causaram grande impacto nas medidas térmicas, ao se considerar a temperatura média integrada. Apesar de haver diferença significativa entre a técnica E3 em relação às outras, para esta umidade do meio, a alta porosidade do sistema pode ter minimizado esta influência nas temperaturas medidas. No entanto, ao se tomar a posição radial próxima da parede, a diferença dos empacotamentos quanto à porosidade, foi sentida nesta região, provavelmente pelo efeito de parede, causando diferença significativa na medida de temperatura para os métodos de recheio empregados. Possivelmente, haverá diferenças entre as medidas ao se considerar umidades mais elevadas no estudo térmico do leito, haja visto que os valores de porosidade entre os empacotamentos apresentaram diferenças crescentes com a umidade do meio. Todavia, foi observada uma influência da temperatura ambiente na medição dos termopares, por um efeito de aleta, de modo que a redução da vazão do ar percolante para 200L/h não provocou um aumento na temperatura média na superfície do leito, como era esperado.

As umidades do bagaço avaliadas ao final dos processos sem reação, não apresentaram diferença para as umidades relativas do ar a 50 e a 85%, fato

justificado pela baixa variação da umidade de equilíbrio do material para uma ampla faixa de atividade de água. A umidade média observada foi de 3% (bu), apresentando maior valor na base do leito, em torno de 4% (bu).

As equações discriminadas para descrever o comportamento higroscópico dos materiais foram de Oswin (1946), de Halsey Modificado (extraído de Osborn et al., 1989) e de Halsey modificado pela autora, para bagaço de cana, bagaço de lar),a

c)-9.49498(o)-6.56667(o)4..6623()-189.66735as

(E

- determinação dos parâmetros térmicos efetivos do leito fixo empacotado com bagaço de cana;
- testes de avaliação térmica de bagaço de cana, de laranja e farelo de trigo, conjuntamente, no leito fixo;
- elaborar estratégias que minimizem o efeito de aleta, devido à temperatura ambiente, nos termopares posicionados acima do leito de partículas;
- avaliação térmica e de umidade do meio composto por bagaço de cana, de laranja e farelo de trigo, durante a fermentação, utilizando-se a medição das temperaturas acima do leito, em diferentes posições radiais e angulares;
- determinação da cinética de geração de calor metabólico no processo fermentativo, pelo fungo *Thermomucor indicae-seudaticae* N 31, para que seja possível simular o processo através de modelos matemáticos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALAZARD, D.; RAIMBAULT, M. Comparative study of amylolytic enzyme production by *Aspergillus niger* in liquid and solid-state fermentation. **European Journal of Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 12, p. 113-117, 1981.

AOAC – Association of Official Analytical Chemists. **Official Methods of Analysis (1995)**. Supplement March, n. 39, p. 1-8, 1997.

ASHLEY, V. M., MITCHELL, D. A.; HOWES, T. Evaluating strategies for overcoming overheating problems during solid-state fermentation in packed beds bioreactors. **Biochemical Engineering Journal**, n. 3, p. 141-150, 1999.

BADHAN, A. K. et al. Production of multiple xylanolytic and cellulolytic enzymes by thermophilic fungus *Myceliophthora* sp. IMI 387099. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 504-510, 2007.

BATES, D. M.; WATTS, D. G. Relative curvature measures of nonlinearity. **Journal of the Royal Statistical Society Series B**, n. 42, p. 1-25, 1980.

BOX, M. J. Bias in nonlinear estimation. **Journal of the Royal Statistical Society Series B**, n. 33, p. 171-201, 1971.

BRUINS, M. E.; JANSSEN, A. E. M.; BOOM, R. M. Thermozyms and their applications. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 90, p. 155-185, 2001.

CHEN, C. S.; CLAYTON, J. T. The effect of temperature on sorption isotherms of biological materials. **Transactions of the ASAE**, v. 14, n. 5, p. 927-929, 1971.

CHOI, Y.; OKOS, M. R. Effects of temperature and composition on the thermal properties of foods. In: LE MAGUER, M.; JELEN, P. (Ed.). **Food Engineering and Process Applications**. UK: Elsevier App. Sci. Pub., 1986. v. 1, p. 93-101.

COBERLY, C.A.; MARSHALL Jr., W.R. Temperature gradients in gas streams flowing through fixed granular beds. **Chem. Eng. Progr.**, v. 47, n. 3, p. 141-150, 1951.

GIUDICI, R. **Modelagem de reator de oxidação de etileno**: estudo de parâmetros térmicos e estratégia de diluição de catalisador. 1990. 183p. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola Politécnica/USP, São Paulo, 1990.

GOEDEKEN, D. L.; SHAH, K. K.; TONG, C. H. True Thermal Conductivity Determination of Moist Porous Food Materials at Elevated Temperatures. **Journal of Food Science**, v. 63, n. 6, p. 1062-1063, 1998.

GREENSPAN, L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. **Journal of Research**, v. 81A, n. 1, p. 89-96, 1976.

HALSEY, G. Physical adsorption on non-uniform surfaces. **J. Chem. Physics**, v. 16, n. 10, p. 931-937, 1948.

HENDERSON, S. M. A basic concept of equilibrium moisture content. **Agric. Eng.**, v. 33, n. 2, p. 29-31, 1952.

HOLST, O. et al. Thermophiles and Fermentation Technology. **Comparative Biochemical and Physiology**, v. 118 A, p. 415-422, 1997.

HOOPER, F. C.; LEPPER, F. R. Transient heat flow apparatus for the determination of thermal conductivities. **Transactions American Society of Heat and Ventilating Engineers**, n. 56, p. 309-326, 1950.

INSULATION SOLUTIONS. 2004. **General purpose glass wool**: Industrial insulation blanket. URL: <www.insulationsolutions.com.au/pdf/GlassWool-GP.pdf>. Acessado em 05 jun. 2007.

JOINT DEPARTMENTS OF THE ARMY AND AIR FORCE USA. Calculation Methods for Determination of Depths of Freeze and Thaw in soils. **Technical Manual TM 5-852-6/AFR 88-19**. Washington, 1988. Volume 6.

KUSTERMAN, M. The effect of physical properties of grain on processing. *apud* RAHMAN, S. **Food properties handbook**. Boca Raton: CRC Press, 1995. 500p.

LEA, A. G. H. Enzymes in production of beverages and fruit juices. In: TUCKER, G. A.; WOODS, L. F. J. **Enzymes in Food Processing**, Blackie Academic & Professional, p. 223-249, 1998.

LEWICKI, P. P. A three parameter equation for food moisture sorption isotherms. **Journal of Food Process Engineering**, n. 21, p. 127-144, 1998.

MARTIN, N. **Isolamento de linhagens fúngicas termofílicas produtoras de pectinases termoestáveis**: Produção, caracterização e purificação parcial da poligalacturonase. 2006. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas), Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2006.

MARTINS, E. S. et al. Solid state production of thermostable pectinases by thermophilic *Thermoascus aurantiacus*. **Process Biochemistry**, v. 37, p. 949-954, 2002.

McLAUGHLIN, C. P.; MAGEE, T. R. A. The Determination of Sorption Isotherm and the Isosteric Heats of Sorption for Potatoes. **Journal of Food Engineering**, n. 35, p. 267-280, 1998.

McTAGGART, R. B.; UNDERWOOD, W. M. The thermal conductivity of several plastics, measured by an unsteady state method. **Chem. Eng. Prog. Symp. Series**, v. 56, n 3, p. 261-268, 1960.

MILLER, G. L. Use of dinitrosalicylic reagent for determination of reducing sugar. **Analytical Chemistry**, v. 31, p. 426-428, 1959.

MITCHELL, D. A. et al. New developments in solid-state fermentation. II. Rational approaches to the design, operation and scale up of bioreactors. **Process Biochemistry**, n. 35, p. 1211-1225, 2000.

ORIOL, E. et al. Water and water activity in the solid-state fermentation of cassava starch by *Aspergillus niger*. **Applied Microbiology and Biotechnology**, n. 27, p. 498-503, 1988.

OSBORN, G. S. et al. Predicting equilibrium moisture proportions of soybeans. **Transactions of the ASAE**, v. 32, n. 6, 2109-2113, 1989.

OSWIN, C. R. The kinetics of package life. III. The isotherm. **J. Chem. Ind.**, n. 65, p. 419-421, 1946.

PANDEY, A. Recent process developments in solid-state fermentation. **Process Biochemistry**, n. 27, p. 109-117, 1992.

PANDEY, A.; SOCCOL, C. R.; MITCHELL, D. A. New developments in solid state fermentation: I-bioprocesses and products. **Process Biochemistry**, n. 35, p. 1153-1169, 2000.

PELEG, M. Assessment of a semi-empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms. **J. Food Process Engineering**, n. 16, p. 21-37, 1993.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEY, J. O. **Perry's Chemical Engineer's Handbook**. United States: McGraw-Hill, 1997, 7th edition.

PRATT, A. W. Heat transmission in low conductivity materials. In: TYE, R. P. (Ed.). **Thermal conductivity**. London: Academic Press Inc. (London) LTD, 1969. v. 1, p. 301-405.

RAHMAN, S. **Food properties handbook**. Boca Raton: CRC Press, 1995. 500p.

RAIMBAULT, M. General and microbiological aspects of solid substrate fermentation. **EJB Electronic Journal of Biotechnology**, v.1, n.3, Issue of August 15, 1998.

RATKOWSKY, D. A. **Nonlinear regression modeling**. New York: Marcel Dekker Inc., 1983. 276p.

RIBEIRO, J. A. et al. The use of nonlinearity measures to discriminate the equilibrium moisture equations for *Bixa orellana* seeds. **Journal of Food Engineering**, n. 66, p. 63-68, 2005.

RÜEGG, M.; BLANC, B. Influence of water activity on the manufacture and aging of cheese. In: ROCKLAND, L. B.; STEWART, G. F. **Water activity: influences on food quality**. London, Academic Press Inc., 1981, p 791-811.

SAKIYAMA, T.; YANO, T. Effects of air and water contents on the effective thermal conductivity of air impregnated gels. **Agric. Biol. Chem.**, n. 54, p. 1375-1380, 1990.

SAUCEDO-CASTAÑEDA, G. et al. Heat transfer simulation in solid substrate fermentation. **Biotechnology and Bioengineering**, n. 35, p. 802-808, 1990.

SCHOUTEN, E. P. S.; WESTERTEP, K. R. Angular temperature variations in a wall-cooled packed-bed reactor. **AIChE Journal**, v. 42, n. 9, p. 2635-2644, 1996.

SHOJAOSADATI, S. A.; BABAEIPOUR, V. Citric acid production from apple pomace in multi-layer packed-bed solid-state bioreactor. **Process Biochemistry**, n. 37, p. 909-914, 2002.

SILVA, D. et al. Production of pectinase by solid-state fermentation with *Penicillium viridicatum* RFC3. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 2885-2889, 2005.

SOCCOL, C. R. **physiologie et métabolisme de *Rhizopus* en culture solide et submergée en relation avec la dégradation d'amidon et la production d'Acide L(+) Lactique**. 1992. 218 p. Thèse de Doctorat. Mention Génie enzymatique, Bioconversion et Microbiologie, Université de Technologie de Compiègne. Compiègne-France, 1992.

SWEAT, V. E. **Effects of temperature and time postmortem on the thermal conductivity of chicken meat**. 1971. 59p. Thesis (Doctorate in Philosophy). Purdue University, United States, 1971.

THOMÉO, J. C. **Análise experimental dos efeitos de entrada térmicos sobre os coeficientes de transferência de calor em leito fixo**. 1990. 117p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - PPG-EQ/UFSCar, São Carlos, 1990.

THOMÉO, J. C. **Transferência de calor em leito fixo: o modelo a dois parâmetros tradicional revisitado**. 1995. 146p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - PPG-EQ/UFSCar, São Carlos, 1995.

THOMÉO, J. C.; ROUILLER, C. O.; FREIRE, J. T. Experimental Analysis of Heat Transfer in Packed Beds with Air Flow. **Ind. Eng. Chem. Res.**, n. 43, p. 4140-4148, 2004.

THOMPSON, T. L.; PEART, R. M.; FOSTER, G. H. Mathematical simulation of corn drying - a new model. **Transactions of the ASAE**, n. 11, p. 582-586, 1968.

VAN DER HELD, E. F. M.; VAN DRUNEN, F. G. A method of measuring the thermal conductivity of liquids. **Physica**, v. 15, n. 10, p. 865, 1949.

VIELLE, C.; ZEIKUS, J. G. Hyperthermophilic enzymes: sources, uses and molecular mechanisms for thermostability. **Microbiology and Molecular Biology Reviews**, v. 65, n. 1, p. 1-43, 2001.

ZOTIN, F. M. Z. **O efeito parede em colunas de recheio**. 1985. 85p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - PPG-EQ/UFSCar, São Carlos, 1985.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)