

**UNICAMP**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

**Estudo Comparativo de Processos de Secagem de Sólidos Granulados com e Sem  
Assistência de Microondas**

**Michele Nehemy Berteli**

(Mestre em Engenharia de Alimentos)

Orientador: Prof. Dr. Antonio Marsaioli Jr.

Tese apresentada à faculdade de Engenharia de  
Alimentos da Universidade Estadual de  
Campinas para a obtenção do título de doutor  
em Engenharia de Alimentos

Campinas - 2005

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA F.E.A. – UNICAMP

B461e Berteli, Michele Nehemy  
Estudo comparativo de processos de secagem de sólidos  
granulados com e sem assistência de microondas / Michele  
Nehemy Berteli. – Campinas, SP: [s.n.], 2005.

Orientador: Antonio Marsaioli Junior  
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de  
Campinas.Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Secagem. 2. Microondas. 3. Convecção. I. Marsaioli  
Junior, Antonio. II. Universidade Estadual de Campinas.  
Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

(cars/fea)

Título em inglês: Comparative study of the drying processes of granulated solids with and  
without microwave

Palavras-chave em inglês (Keywords): Drying, Microwave, Convection

Titulação: Doutor em Engenharia de Alimentos

Banca examinadora: Antonio Marsaioli Junior

Francisco de Assis Machado Reis

Evandro Conforti

Florência Cecília Menegalli

Miriam Dupas Hubinger

Carlos Roberto Rocha

## **BANCA EXAMINADORA**

---

Professor Dr. Antonio Marsaioli Junior (Orientador)  
Departamento de Engenharia de Alimentos/FEA/UNICAMP

---

Professor Dr. Francisco de Assis Machado Reis  
Departamento de Química Orgânica/IQ/UNICAMP

---

Professor Dr. Evandro Conforti  
Departamento de Microondas e Óptica/FEEC/UNICAMP

---

Professora Dra. Miriam Dupas Hubinger  
Departamento de Engenharia de Alimentos/FEA/UNICAMP

---

Professora Dra. Florência Cecília Menegalli  
Departamento de Engenharia de Alimentos/FEA/UNICAMP

---

Dr. Carlos Roberto Rocha



Um bom poema  
leva anos  
cinco jogando bola  
mais cinco estudando sânscrito,  
seis carregando pedra,  
nove namorando a vizinha,  
sete levando porrada,  
quatro andando sozinho,  
três mudando de cidade,  
dez trocando de assunto  
uma eternidade, eu e você,  
caminhando junto

(Paulo Leminski)

Sempre a minha família, em especial  
aos meus pais, Édison e Dilu;  
Ao meu Paolo.



## **AGRADECIMENTOS**

Ao professor Marsaioli, pela orientação, dedicação, apoio e amizade dispensados durante todos esses anos.

Ao CNPq pelo financiamento deste estudo.

Aos professores Drs. Francisco de Assis Machado Reis e Evandro Conforti, às professoras Dras. Florência Menegalli e Miriam Dupas Hubinger e ao Dr. Calor Roberto Rocha, pelas valiosas correções e sugestões dadas.

A FURP, por todo suporte oferecido na realização deste trabalho, cedendo parte do material de estudo e todas informações solicitadas. Pela disponibilidade de todos durante o estágio realizado por uma semana nas dependências da fábrica, que muito contribuiu para minha melhor assimilação do processo.

À CAPES pelo financiamento de um estágio de doutorado realizado na França.

À École de Mines d'Albi Carmaux, pela oportunidade para a realização deste estágio e toda infraestrutura oferecida, em especial a Dra. Elizabeth Rodier, cujo apoio e orientação foram indispensáveis neste período.

À Unicamp por possibilitar a complementação da minha formação.

Aos meus queridos amigos e companheiros de laboratório Nádia e Flávio, por toda a amizade, carinho e ajuda, dentro como fora de nosso laboratório. .

À Helen, sempre presente comigo.

Aos meus eternos amigos, Luciano, Adriana, Patrícia, Márcio, Fernanda e Junko.

A todos que contribuirão para a realização deste trabalho.



## **SUMÁRIO**

<b>RESUMO.....</b>	<b>XIX</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>XXI</b>
<b>1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>5</b>
<b>2.1. Aquecimento por microondas.....</b>	<b>5</b>
<b>2.1.1. Fundamentos de microondas.....</b>	<b>5</b>
<b>2.1.2. Propriedades dielétricas dos materiais.....</b>	<b>8</b>
<b>2.2. Secagem.....</b>	<b>10</b>
<b>2.2.1. Mecanismos de secagem.....</b>	<b>11</b>
<b>2.2.2. Secagem a Microondas.....</b>	<b>17</b>
<b>2.3. Tecnologia do processamento de granulados por via úmida.....</b>	<b>24</b>
<b>2.3.1. Diagrama de fluxo da produção de comprimidos a partir de granulação por via úmida [Fonte FURP – Fundação para o Remédio Popular, 2001].....</b>	<b>25</b>
<b>2.3.2. Descrição do diagrama de fluxo.....</b>	<b>25</b>
<b>2.4. Características e importância dos excipientes.....</b>	<b>27</b>
<b>2.5. Comprimidos e suas características.....</b>	<b>28</b>
<b>3. OBJETIVOS.....</b>	<b>31</b>

<b>4.1. Matéria – prima .....</b>	<b>33</b>
<b>4.2. Metodologia .....</b>	<b>35</b>
<b>4.2.1. Caracterização dos pós-constituintes .....</b>	<b>35</b>
4.2.1.1. Determinações de densidade .....	35
4.2.1.2. Medidas calorimétricas.....	35
<b>4.2.2. Granulação .....</b>	<b>37</b>
<b>4.2.3. Caracterização do granulado.....</b>	<b>38</b>
4.2.3.1. Granulometria.....	38
4.2.3.2. Isoterma de sorção .....	38
4.2.3.3. Visualização por microscopia eletrônica por varredura (MEV).....	40
<b>4.2.4. Experimentos de secagem: diferentes equipamentos.....</b>	<b>42</b>
4.2.4.1. Secagem em secador de bandeja com e sem a aplicação de energia de microondas.....	42
4.2.4.2. Secagem em um secador de leito fluidizado com e sem a aplicação de microondas.....	46
4.2.4.3. Secagem a vácuo assistida a microondas .....	50
<b>4.2.5. Obtenção de comprimidos, visualização e comportamento em compressão .....</b>	<b>53</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>55</b>
<b>5.1. Caracterização dos pós-constituintes .....</b>	<b>55</b>
<b>5.2. Granulometria.....</b>	<b>55</b>
<b>5.3. Isoterma .....</b>	<b>57</b>

<b>5.4. Processos de secagem.....</b>	<b>58</b>
<b>5.4.1. Resultados dos experimentos realizados em secador de bandeja com e sem a aplicação da energia de microondas.....</b>	<b>58</b>
<b>5.4.2. Resultados dos experimentos realizados em leito fluidizado com e sem a aplicação da energia de microondas.....</b>	<b>64</b>
<b>5.4.3. Resultados dos experimentos realizados em um secador a vácuo com assistência da energia de microondas.....</b>	<b>66</b>
5.4.3.1. Cinética de Secagem.....	66
5.4.3.2. Temperatura.....	75
5.4.3.3. Potências absorvidas.....	77
<b>5.5. Comparações dos processos de secagem.....</b>	<b>80</b>
<b>5.6. Visualização por microscopia eletrônica de varredura dos granulados.....</b>	<b>86</b>
<b>5.7. Resultados da visualização e comportamento na compressão .....</b>	<b>93</b>
<b>5.8. Cálculo da potência absorvida em um guia de onda .....</b>	<b>96</b>
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>99</b>
<b>7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>101</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>103</b>
<b>APÊNDICES .....</b>	<b>109</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>113</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Diagrama de um sistema genérico de aquecimento por microondas [CONFORTI & TEJO, 1976, citado em MARSAIOLI, 1991] .....	7
Figura 2.2. Curva característica de uma isoterma de sorção [RAHMAN, 1995].....	12
Figura 2.3. Curva característica de taxa de secagem [STRUMILO; KUDRA, 1986].....	13
Figura 2.4: Taxa de secagem dielétrica em função da umidade do material [LYONS et al, 1972].....	16
Figura 2.5. Curva de temperatura na secagem de trigo apenas com a aplicação de microondas e em leito fluidizado, com e sem a aplicação de energia de microondas [KUDRA, 1989].....	21
Figura 2.6: Curva de umidade em função do tempo na secagem de trigo apenas com microondas e em leito fluidizado, com e sem a aplicação de energia de microondas [KUDRA, 1989].....	22
Figura 2.7: Curva de umidade em função do tempo na secagem de alumina apenas com microondas e em leito fluidizado, com e sem a aplicação de energia de microondas [KUDRA, 1989].....	23
Figura 4.1: Estrutura química – HCT.....	33
Figura 4.2: Célula de fluxo térmico – DSC .....	36
Figura 4.3: Esquema do princípio de um equipamento DVS.....	39
Figura 4.4: Forno elétrico doméstico adaptado .....	43
Figura 4.5: Forno doméstico de microondas com carga d'água adaptada.....	45
Figura 4.6: Secador com suporte de teflon – frequência 2450 MHz.....	47
Figura 4.7: Esquema do forno de microondas doméstico que alojou o secador de leito fluidizado. ....	49
Figura 4.8: Foto do forno de microondas doméstico que alojou o secador de leito fluidizado	49

Figura 4.9: Esquema do dispositivo experimental de secagem a vácuo com aplicação de energia de microondas.....	50
Figura 4.10: Foto da câmara de vácuo atravessada pelo guia de onda.....	52
Figura 4.11: Foto do equipamento de secagem a vácuo com aplicação de microondas.....	52
Figura 5.1: Porcentagem dos granulados em função da abertura média do tamis. ....	56
Figura 5.2: Valores das porcentagens inferiores ou iguais em função de cada abertura do tamis. ....	56
Figura 5.3: Isotermas de adsorção e dessorção do granulado HCT, temperatura =25°C. ....	57
Figura 5.4: Evolução da umidade no processo a ar quente e a ar quente assistido a microondas em função do tempo.....	62
Figura 5.5: Evolução da taxa de secagem para o processo a ar quente e ar quente assistido a microondas em função da umidade do produto.....	62
Figura 5.6: Evolução da taxa de secagem para o processo a ar quente e ar quente assistido a microondas em função do adimensional de umidade.....	63
Figura 5.7: Evolução da massa em função do tempo observado nos cinco ensaios realizados na pressão de 50mbar. ....	67
Figura 5.8: Evolução da umidade em função do tempo, observado nos cinco ensaios realizados na pressão de 50mbar. ....	67
Figura 5.9: Evolução das taxas de secagem em função da umidade, observada nos cinco ensaios realizados na pressão de 50mbar.....	69
Figura 5.10: Evolução da massa em função do tempo, observada nos cinco ensaios realizados na pressão de 75mbar . ....	70
Figura 5.11: Evolução da umidade em função do tempo, observada nos cinco ensaios realizados na pressão de 75mbar. ....	71
Figura 5.12: Evolução das taxas de secagem em função da umidade, observada nos cinco ensaios realizados na pressão de 75mbar.....	71
Figura 5.13: Evolução do adimensional de umidade em função do tempo, a 50 e 75mbar. ....	73

Figura 5.14: Evolução de taxa de secagem em função do tempo, pressão de 50 e 75mbar. ....	74
Figura 5.15: Evolução da taxa de secagem em função do adimensional de umidade, nas pressões de 50 e 75mbar. ....	74
Figura 5.16: Evolução da temperatura em função do tempo, na secagem a vácuo para as pressões de 50 e 75mbar. ....	76
Figura 5.17: Evolução da temperatura em função da umidade, na secagem a vácuo para as pressões de 50 e 75mbar. ....	76
Figura 5.18: Evolução da potência absorvida pelo material em função do adimensional de umidade nas pressões de 50 e 75mbar. ....	78
Figura 5.19: Evolução da razão da potência absorvida / quantidade de água disponível do produto, em função da umidade. ....	79
Figura 5.20: Evolução da razão da potência absorvida / quantidade de água disponível do produto, em função do adimensional de umidade. ....	79
Figura 5.21: Evolução do adimensional de umidade em função do tempo para os processos em um secador de bandeja com e sem a aplicação de energia de microondas e em um secador a vácuo e microondas. ....	81
Figura 5.22: Evolução da taxa de secagem para os processos em secador de bandeja com e sem a aplicação de energia de microondas e em um secador a vácuo e microondas. ....	81
Figura 5.23: Evolução da densidade de potência em função do adimensional de umidade durante a secagem a vácuo e microondas nas pressões de 50 e 75mbar. ....	83
Figura 5.24: Imagem do granulado úmido obtido no Centre de Poudres et Procédés. ....	86
Figura 5.25: Imagem obtida do granulado úmido (25 – 28% b.s.) e a proporção de elementos químicos na área demarcada – C = 72,14%; O = 26,17%; S = 1,11%; Cl = 0,58%. ....	87
Figura 5.26: Imagem obtida do granulado úmido (25 – 28% b.s.) e a proporção de elementos químicos na área demarcada – C= 68,05%; O = 12,90%; S = 13,69%; Cl = 5,36%. ....	87
Figura 5.27: Imagem obtida do granulado úmido (25 – 28% b.s.). ....	88

Figura 5.28: Imagem obtida a partir do granulado úmido (25 – 28% b.s.).....	89
Figura 5.29: Imagem obtida a partir do granulado úmido .....	90
Figura 5.30: Imagem obtida do granulado seco.....	91
Figura 5.31: Imagens obtidas do granulado seco (X = 2% b.s.).....	92
Figura 5.32: Imagem obtida no interior do comprimido e a proporção de elementos químicos na área clara: C= 57,43%; O = 16,36%; S = 16,36%; Cl = 6,79%; na área mais escura: C =72,48; O = 26,10%; S = 0,69; Cl = 0,38%.....	94
Figura 5.33: Imagens obtida no interior do comprimido .....	95

## Lista de símbolos

$a$ e $b$	dimensões do guia de onda
$a_w$	atividade se água
$A$	área
$c$	velocidade da luz
$C_p$	calor específico
$E$	campo elétrico
$E_o$	campo elétrico inicial
$E_{ins}$	campo elétrico local
$f$	frequência
HCT	hidroclorotiazida
$\dot{m}$	massa
$m_{sol}$	massa de sólidos
$M$	parâmetro geométrico
$P_{aca}$	potência absorvida pela carga d'água
$P_d$	densidade de potência
$P_{dis}$	potência disponível
$P_i$	potência incidente
$P_v$	potência volumétrica
$t$	tempo
$T$	temperatura
$T_e$	temperatura de entrada
$T_s$	temperatura de saída
$T_{x_{secagem}}$	taxa de secagem
$w$	corte da frequência angular
$w_c$	frequência de corte
$X$	umidade
$X_{b.s.}$	conteúdo de umidade em base seca
$X_{b.u.}$	conteúdo de umidade em base úmida
$X_{cr}$	umidade crítica
$X_{eq}$	umidade de equilíbrio

$\text{tang } \alpha$	tangente de perdas
$\lambda$	comprimento de onda
$\epsilon_0$	permissividade dielétrica do vácuo
$\epsilon'$	permissividade dielétrica
$\epsilon''$	fator de perda dielétrica
$\rho$	densidade

## RESUMO

A energia de microondas é uma fonte ímpar de energia porque gera calor dentro dos materiais dielétricos. Desta forma, processos de secagem assistidos a microondas podem ser uma alternativa, pois resultam em tempos de processamento mais curtos, maior rendimento e usualmente em uma qualidade do produto superior à encontrada com técnicas convencionais de secagem. O objetivo deste trabalho foi o de estudar as diversas cinéticas de secagem do granulado farmacêutico, que forma a base do medicamento Hidroclorotiazida (HCT), com umidade inicial em torno de 42% (b.s.) até sua umidade final de 3% (b.s.). A temperatura do granulado, para a preservação do princípio ativo (HCT), não deve ultrapassar o valor de 70 °C. Foram realizados experimentos, em escala laboratorial, em secadores de bandeja, um com convecção a ar quente, outro com aplicação de microondas combinado com convecção a ar quente (fornos domésticos adaptados). Foram também conduzidos experimentos de secagem a vácuo assistida a microondas, assim como de secagem com aplicação de microondas em um leito fluidizado, instalado no interior do forno de microondas adaptado, permitindo trabalhar com ou sem microondas. O processo de secagem a vácuo e microondas, quando comparado ao processo em secadores de bandeja, com e sem aplicação de microondas, foi o que apresentou menores tempos de secagem, tendo sido suas amostras submetidas à compressão para constatação das características físicas dos comprimidos, as quais resultaram adequadas. Entre todos os processos estudados, o tempo de secagem mais curto foi observado no leito fluidizado, porém não foi possível um estudo mais conclusivo dos parâmetros de secagem e da influência das microondas no processo devido à constatação da incompatibilidade entre as características físicas da amostra e elétricas do sistema aplicador de microondas.



## **ABSTRACT**

Microwave energy is an unusual source of energy because it generates heat inside dielectric materials. Thus, an alternative way of drying could be the use of microwaves as the energy source, resulting in shorter processing times with greater performance, usually producing a higher quality product when compared to those obtained by the conventional drying techniques. The objective of the present work was to study the drying kinetics of a pharmaceutical granule that is the basis of the drug hydrochlorothiazide (HCT), from the initial moisture content of about 42 % (d.b.) to the final moisture content of 3 % (d.b.). The product temperature was not allowed to exceed 70°C in order to preserve the effective drug principle (HCT). Experiments were carried out using bench scale driers of the tray type, one using hot air convection and the other applying microwaves combined with hot air convection (adapted domestic ovens). Other experiments were run in a microwave assisted vacuum drier, as well as drying with microwaves in a fluidized bed, which was installed inside an adapted microwave oven where it was possible to operate with or without microwaves. The microwave assisted vacuum process showed the shortest drying times when compared to the tray drier processes, with and without the application of microwaves. The samples from this process were submitted to compression in order to verify the physical characteristics of the corresponding tablets, which were shown to comply with the required specifications. Of all the processes studied, fluidized bed drying provided the shortest drying times, although it was not possible to carry out a more conclusive study of the drying parameters and of the influence of microwaves on the process, since incompatibility was found between the physical characteristics of the sample and the electrical features of the microwave application system.



## 1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A secagem é uma das mais importantes etapas da produção industrial, nas indústrias químicas, farmacêuticas ou de alimentos, seja do ponto de vista da qualidade do produto final ou sob o aspecto econômico da sua obtenção. Os processos de secagem têm evoluído consideravelmente ao longo dos anos, buscando as melhores condições de secagem que resultem em um menor tempo de processamento com o máximo de qualidade do produto final [MILATOVIC & MONDELLI, 1991].

Uma possibilidade para a secagem de pós e granulados é a secagem convectiva a ar quente ou sob um fluxo de gás inerte, combinada à aplicação de microondas sobre o produto. A penetração e o aquecimento de um produto por microondas são praticamente instantâneos, em contraste com os métodos convencionais de aquecimento, onde a transferência de calor da superfície ao interior do produto se passa de 10 a 20 vezes mais lentamente. O aquecimento dielétrico combinado com a convecção forçada convencional apresenta um efeito sinérgico, ou seja, a taxa de secagem é maior no caso onde os dois processos são combinados que no caso dos dois processos separados [SMITH, 1979]. O processo de secagem combinado com microondas pode apresentar as vantagens [SCHIFFMANN, 1987]:

- eficiência na conversão de energia: pois a energia é acoplada diretamente pelo material, não sendo parte desta gasta com o aquecimento do ar, das paredes do secador, transporte, etc e em muitos casos a energia é acoplada pelo solvente e não pelo substrato;
- menores espaços requeridos, devido a menores tempos de processamento;
- qualidade do produto pode ser maior, pois sem altas temperaturas na superfície do material, e assim com menores perfis de temperatura, problemas de endurecimento de

superfície e tensões internas podem ser eliminados; assim como alguns efeitos indesejáveis, como desnaturação protéica, gelatinização de amido.

Em um estudo de secagem assistida por microondas, realizado em granulados homeopáticos, a adição de microondas no processo por convecção permitiu um aumento na produção da ordem de 50 %, um controle mais fácil do processo e um ganho de espaço físico [ZAHOEUANI, 1986; PESSILIER, 1987, citado por THUERY, 1989].

A utilização de vácuo em processo de secagem por microondas apresenta um interesse sobretudo em produtos termosensíveis, tais como pós e granulados farmacêuticos e alimentares [SCHIFFMANN, 1987]. Com efeito, a utilização do vácuo diminui a temperatura de ebulição do solvente, permitindo que a secagem ocorra em temperaturas mais baixas, o que influi diretamente na melhoria da qualidade do produto final [PÉRÉ & RODIER, 2002].

Entretanto, um dos problemas de secagem por microondas está relacionado com a distribuição não uniforme do campo eletromagnético no interior do aplicador, o que pode induzir um aquecimento não uniforme do produto. Para a secagem de granulados sólidos, o aquecimento não uniforme pode ser praticamente uniformizado através da fluidização do material, desde que este apresente características para formar um leito agitado [KUDRA, 1989]. Uma outra alternativa é a utilização de aplicadores cilíndricos rotativos [MARSAIOLI, 1991], onde o movimento do produto no interior da cavidade permite uma distribuição mais uniforme do aquecimento.

Os padrões de qualidade e os elevados valores agregados de alguns produtos exigem e justificam secadores de construção mais sofisticada nas indústrias farmacêutica e alimentícia. A justificativa econômica de um sistema processador a microondas está baseada no fato de que muitos processos de aquecimentos tradicionais são tão ineficientes que uma parte ou todo o equipamento pode ser substituído por uma unidade a microondas mais eficiente,

cujos custos de capital podem ser repostos através da economia no uso da energia, devido à eliminação de estrangulamentos causados pelos processos convencionais de secagem [METAXAS, 1988].

Enfim, a comparação de diferentes processos de secagem não é tão evidente à priori. É necessário avaliar aspectos do processo, tais como rendimento energético e qualidade do produto final.

O objetivo deste trabalho foi estudar e avaliar a cinética em processos de secagem do granulados farmacêutico que forma a base do medicamento hidroclorotiazida, considerando processos de secagem assistidos a microondas fazendo-se uma comparação com processos convectivos.



## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. Aquecimento por microondas**

#### **2.1.1. Fundamentos de microondas**

Microondas são uma modalidade de radiação eletromagnética, situada no intervalo de frequências compreendido entre 300 MHz e 300 GHz, com comprimentos de ondas que se estendem entre 1 m e 1 mm, respectivamente. As bandas de frequências utilizadas para aplicações em eletrotermia são restritas, a fim de se evitar interferências nas bandas de frequência utilizadas em telecomunicações. As frequências mais usadas são de 915±25 MHz e de 2450±50 MHz, correspondendo aos comprimentos de ondas de 32,8 cm e 12,25 cm respectivamente, no vácuo. [SENISE, 1985].

Ondas eletromagnéticas são oscilações de campos elétricos e magnéticos associados que se propagam no espaço, regidas pelas equações de Maxwell, com velocidade no vácuo  $c = 3 \times 10^8$  m/s. Denominam-se [SMIT, 1987]:

- Comprimento de onda ( $\lambda$ ), a distância de um ponto de uma onda ao ponto correspondente da onda seguinte, por exemplo, de máximo positivo a máximo positivo;
- Frequência de emissão ( $f$ ), o número de ondas ou ciclos por segundos (1/ s ou Hz)

Conclui-se que o comprimento de onda  $\lambda$  corresponde à distância percorrida de  $3 \times 10^8$  m dividida pelo número de ondas  $f$ , ou seja:

$$\lambda = \frac{c}{f} \quad (2.1)$$

Um sistema genérico de microondas é composto por um conjunto de componentes que podem ser representados por (Figura 2.1) [CONFORTI & TEJO, 1976; MARSAIOLI, 1991]:

– *Geração de microondas*: a partir de um tubo oscilador (usualmente do tipo Magnetron), alimentado por um circuito eletrônico, capaz de converter a energia elétrica de frequência industrial (60Hz) em energia eletromagnética de microondas (por exemplo, 2450MHz);

– *Transmissão (guia de onda)*, o campo eletromagnético se propaga sob a forma de onda eletromagnética no interior de um guia de onda metálico. As seções podem ser retangulares ou circulares com dimensões dependentes do comprimento de onda. As múltiplas reflexões nas paredes do guia têm por resultante uma certa distribuição de campos elétricos e magnéticos no espaço interior e de correntes de condução na superfície das paredes, tendo-se uma distribuição do campo elétrico máxima no centro do guia e caindo até zero junto às paredes. O conjunto forma um modo de propagação guiada ou em monomodo. Os acoplamentos executados mediante atenuadores e tocos, permitem a transferência mais eficiente da energia de microondas para o aplicador.

– *Aplicação de microondas*, onde está o material dielétrico e se passa a interação “produto – microondas”. Distinguem-se dois tipos de aplicadores, em um caso, a interação ocorrerá em um guia de onda preenchido pelo dielétrico, e em um outro, a interação ocorrerá dentro de uma cavidade. No primeiro, o tipo de propagação é monomodal, ou seja, as ondas se propagam em um único sentido. Já a distribuição do campo elétrico dentro de uma cavidade ocorre a partir de uma propagação multimodal, ocasionada por inúmeras reflexões causadas pelas paredes metálicas da cavidade, o que gera um dos principais problemas associados com o aquecimento por microondas, a produção de zonas quentes e frias no produto. Isso ocorre

devido ao fenômeno de onda estacionária, onde uma onda refletida aparece e se superpõe a uma onda incidente. A relação entre as intensidades de campo elétrico máxima e mínima é denominada razão de onda estacionária (ROE). A onda refletida nos pontos em que chega em fase com a onda incidente, soma-se à mesma e aumenta o valor do campo elétrico; chegando defasada subtrai-se e diminui o campo elétrico. Isso resulta em uma distribuição não uniforme do campo elétrico dentro de um aplicador e conseqüentemente em um aquecimento não uniforme.

Uma parte deste aquecimento não uniforme é devida ao aplicador, em geral nas cavidades, causado pelos valores altos e baixos do campo elétrico, que são intrínsecos à sua estrutura geométrica. Porém, a geometria do material, assim como as propriedades dielétricas do material, também afetam a uniformidade do aquecimento.

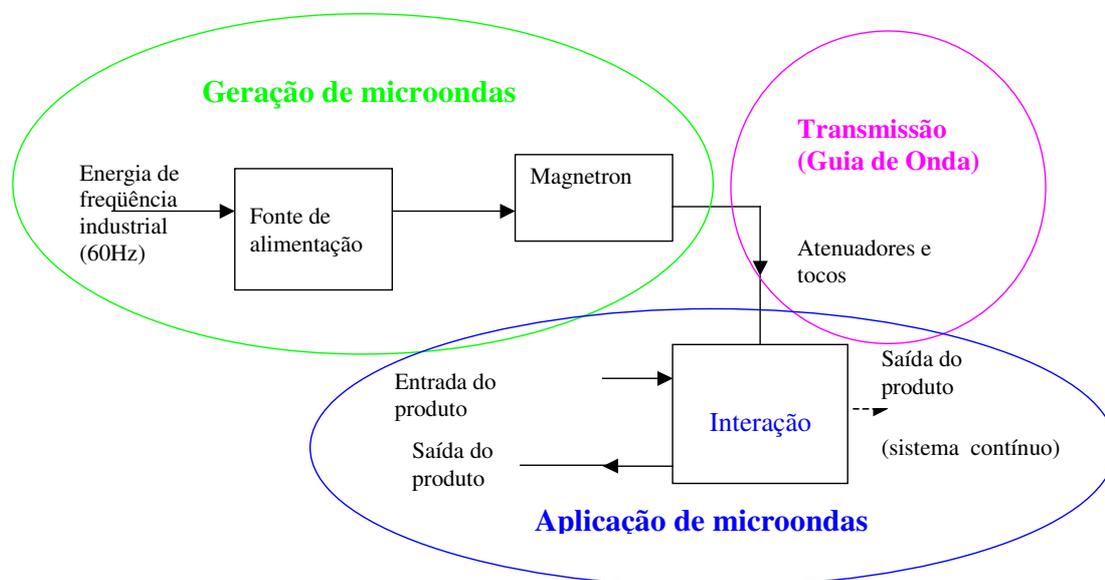


Figura 2.1. Diagrama de um sistema genérico de aquecimento por microondas [CONFORTI & TEJO, 1976, citado em MARSAIOLI, 1991]

A principal meta em pesquisas sobre propriedades elétricas dos materiais é determinar os mecanismos de interação entre os produtos e a energia eletromagnética de microondas. Essas

propriedades determinam a quantidade de energia acoplada em um produto, sua distribuição dentro do produto e, por conseqüência, o tempo e a frequência de microondas necessários para o aquecimento em processos de transferência de energia por radiação [MUDGET, 1996].

### **2.1.2. Propriedades dielétricas dos materiais**

Todos os materiais dielétricos têm em comum a capacidade de armazenar energia elétrica. Existem vários mecanismos em escala molecular e atômica para a conversão de energia de microondas em energia térmica. [BUFFLER, 1992]. Nos mecanismos de aquecimento de materiais biológicos por microondas, a migração iônica e a rotação dipolar são de maior importância [SHIFFMANN, 1987]. No primeiro mecanismo, os componentes ionizados colidem aleatoriamente com moléculas não ionizadas quando submetidos a um campo elétrico. A energia elétrica destes íons é convertida em calor durante as colisões. Já no mecanismo de aquecimento pela rotação dipolar, moléculas polares, como a água e outras moléculas que podem se tornar “dipolos induzidos” devido às tensões causadas pelo campo, são influenciadas pela rápida mudança de polaridade deste campo.

Os mecanismos de deslocamento de cargas ou polarização são diferentes devido ao tipo de dielétrico, a temperatura do dielétrico e à frequência do campo elétrico.

Os parâmetros que caracterizam os materiais dielétricos são:

- *Permissividade (ou constante dielétrica) relativa  $\epsilon'$* : avalia a capacidade de um material armazenar energia elétrica, de maneira reversível;
- *Fator (ou constante) de perda relativa  $\epsilon''$* : parâmetro dado pelas propriedades elétricas de dissipação de energia elétrica sob a forma de calor do material, desta forma, de maneira irreversível;

- *Tangente de perdas*: o coeficiente dos dois valores,

$$\tan \alpha = \epsilon'' / \epsilon' \quad (2.2)$$

Seu valor indica a capacidade do material de ser penetrado por um campo elétrico e de dissipar essa energia na forma de calor, ou seja, determinam a extensão da reflexão e transmissão de energia dentro do mesmo.

As aplicações de aquecimento por radiofrequência e por microondas na indústria, na sua maioria, são relativas à água. A água líquida apresenta, em comparação aos dielétricos freqüentes, os valores mais elevados de  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$ . Desta forma, pode-se dizer que os materiais com água são mais “fáceis de aquecer” por microondas.

As características do aquecimento dos materiais por microondas são relativas às suas propriedades dielétricas. Essas características dielétricas influenciam nas transferências internas dos materiais. Mas mesmo no caso da secagem por microondas, os fenômenos externos podem influenciar nas velocidades de secagem, daí o interesse pelos processos de secagem acoplados, tais como secagem por convecção e por microondas ou secagem a vácuo e microondas.

A absorção volumétrica máxima de potência e a elevação da temperatura durante o aquecimento por microondas são geralmente descritas pelas equações [GOLDBLITH, 1967]:

$$P_v = 2\pi * f * \epsilon_0 * E^2 * \epsilon'' \quad (2.3)$$

$$dT / dt = P_v / \rho * Cp \quad (2.4)$$

$P_v$  = potência por unidade de volume ( $W/m^3$ );

$f$  = freqüência (Hz);

$E$  = campo elétrico local (V/m);

$\epsilon_0$  = permissividade dielétrica do vácuo (ou do ar) =  $8,85 \cdot 10^{-12}$ (F/m);

$\epsilon''$  = fator de perda dielétrica relativa;

$\rho$  = densidade ( $\text{kg/m}^3$ );

$C_p$  = calor específico (J/kg\*K);

$T$  = temperatura (K);

$t$  = tempo (s).

Essas equações descrevem os efeitos do aquecimento volumétrico com precisão. Entretanto, a potência absorvida não é fácil de ser determinada devido ao desconhecimento do campo elétrico local e da evolução do fator de perdas com o tempo. A absorção da potência e a intensidade do campo no interior dos materiais variam com a profundidade de penetração. Essas condições variam também com a temperatura durante o aquecimento por radiação. Deste modo, o fator de perda dielétrica relativa  $\epsilon''$  varia com o tempo e de uma região à outra [GOLDBLITH, 1967].

## **2.2. Secagem**

A secagem é um processo que engloba os fenômenos de migração e evaporação ou vaporização de um solvente que é frequentemente a água. Nos processos de secagem, os mecanismos de transferência de massa e de calor podem ser os seguintes [AL-DURI & MC INTYRE, 1992]:

- transferência de massa, o solvente pode migrar sob um conjunto de efeitos:

1. *na interface*: de um gradiente de pressão de vapor do solvente na superfície do

produto (convecção);

2. *interna*: de um gradiente de pressão parcial gasosa, de um gradiente de concentração da fase gasosa (difusão), por capilaridade, ou ainda por gravidade;

- transferência de calor, que pode ocorrer por convecção, por condução e por radiação.

Durante a secagem é necessário um fornecimento de calor para evaporar a umidade do material e também deve haver um sorvedor de umidade para remover o vapor de água formado a partir da superfície do material a ser seco.

### **2.2.1. Mecanismos de secagem**

A secagem é um fenômeno complexo que depende das transferências de calor e de massa, as propriedades físicas do material, as misturas de ar e de vapor de água e a macro e micro estrutura do produto. Os parâmetros são múltiplos [TOLEDO, 1991] e dois dados de base são necessários ao dimensionamento de uma instalação: a isoterma de sorção de vapor de água, a fim de conhecer o comportamento do produto diante da umidade e a curva característica de secagem, refletindo as interações produto/processo.

Isotermas de sorção são curvas de equilíbrio apresentando a evolução do conteúdo de umidade de um material,  $X$ , em função da atividade de água do ambiente. Essa atividade é geralmente associada à umidade relativa, que é a relação da pressão de vapor em equilíbrio com o produto e a pressão de vapor de água pura à mesma temperatura [PARK; BIN; BROD, 2001]. O conhecimento dessas curvas de sorção é indispensável para determinar o teor de água final necessário para estabilizar o produto.

O conteúdo de umidade  $X$  é definido como sendo a relação de massa de água presente

no produto sobre a massa de sólidos secos. A Figura 2.2 apresenta uma curva de isoterma de sorção a uma dada temperatura.

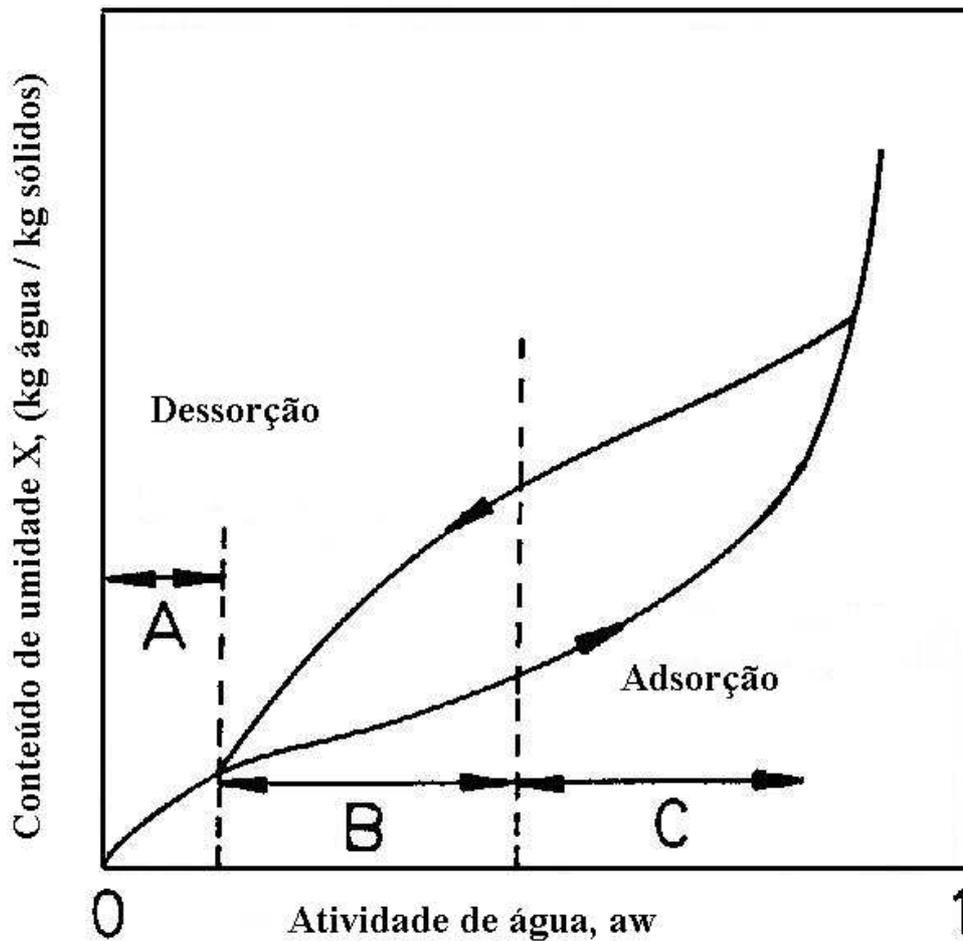


Figura 2.2. Curva característica de uma isoterma de sorção [RAHMAN, 1995]

Isotermas de sorção são curvas que traduzem a uma escala macroscópica a relação de equilíbrio entre o conteúdo de umidade do material e a pressão parcial de vapor de água do ambiente, a uma temperatura fixa. Distinguem-se três zonas na Figura 2.2:

- *Zona A*: a água está bem ligada ao material;
- *Zona B*: a água está menos ligada e presente usualmente em pequenos capilares;
- *Zona C*: a água é adsorvida e condensada em poros capilares ou ela é considerada como água não ligada quando a atividade é próxima de 1.

À diferença entre as isotermas de sorção quando determinadas durante a hidratação (adsorção) e quando determinadas durante a desidratação (dessorção) dá-se o nome de histerese. A histerese é observada, geralmente, em materiais porosos de grande higroscopicidade.

A Figura 2.3 representa a curva obtida a partir da densidade de taxa de evaporação em função da umidade do produto em base seca ( $X$ ). Por definição, taxa de secagem é a massa de água evaporada por unidade de área da superfície de contato produto/suporte e por unidade de tempo ( $\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$ ).

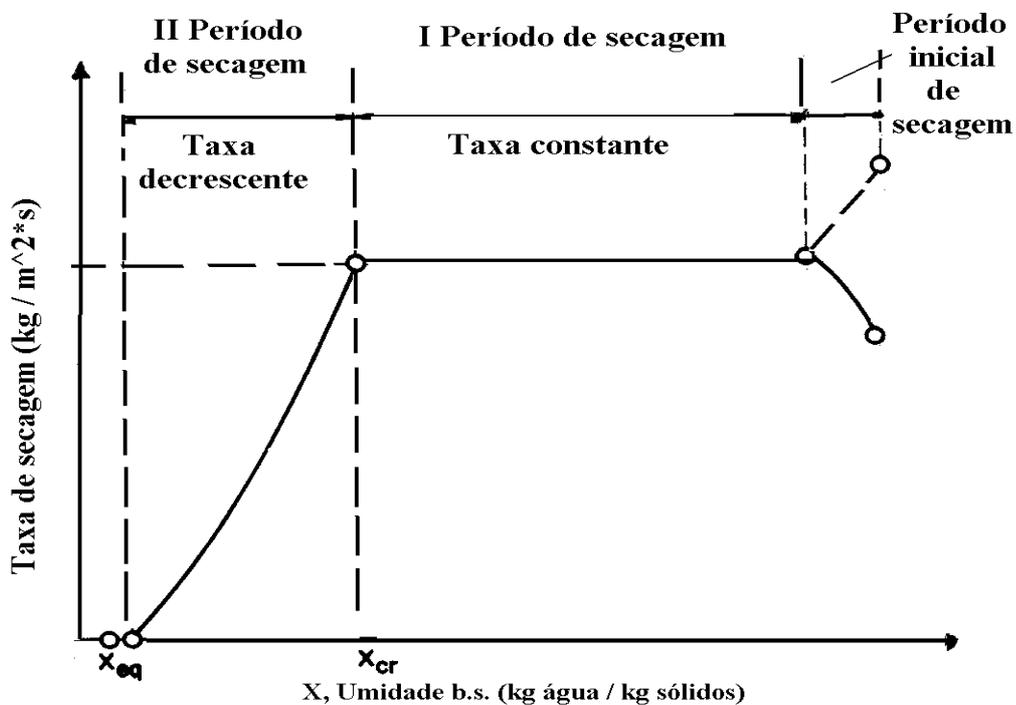


Figura 2.3. Curva característica de taxa de secagem [STRUMILO; KUDRA, 1986]

De acordo com Strumilo e Kudra [1986]; Alonso, [2001], no período inicial de secagem, ou período de se entrar em regime operacional, a temperatura do sistema é baixa e a pressão de vapor da água na superfície do produto é baixa e, por consequência, a transferência de massa e a taxa de secagem são pouco perceptíveis. Com a elevação da temperatura do produto ocorre um aumento da pressão e da taxa de secagem. Este fenômeno continua até que a transferência de calor compense exatamente a transferência de massa. Se a temperatura do ar for inferior a do produto, esta última diminuirá até atingir o mesmo estado de equilíbrio. Usualmente, em produtos alimentares, o período de secagem inicial é muito curto e pode ser negligenciado.

Em regime estacionário, a temperatura da superfície do produto é igual à temperatura de bulbo úmido do gás de secagem, implicando uma taxa constante de transferência de calor, o que resulta numa taxa de secagem constante. Durante este período, como no anterior, a quantidade de água disponível dentro do produto é bem grande, a água evapora-se como água não ligada. Esta etapa do processo é denominada período de taxa constante e o seu final é marcado por uma redução na taxa de secagem, ponto denominado de umidade crítica ( $X_{cr}$ ), onde as transferências internas começam a apresentar um papel mais importante. Em materiais biológicos é difícil a existência desse período, pois as condições de secagem são tais que as resistências às transferências de massa encontram-se essencialmente no interior do produto.

Após o período de taxa constante, a velocidade de secagem diminui continuamente ao longo de todo o ciclo de secagem restante. Este comportamento caracteriza uma nova etapa do processo, denominada período de taxa decrescente, que pode ser dividida em duas situações: a denominada de *estado funicular*, na qual a água presente na matriz sólida em estado não ligado, migra para a superfície pela ação dos capilares da matriz, a umidade é removida

continuamente, sendo gradualmente reduzida a partir da presença de bolsões de ar dispersos na fase líquida dentro dos poros, situação esta denominada de *estado pendular*.

O final do período de taxa decrescente é marcado pelo valor da umidade de equilíbrio ( $X_{eq}$ ) do produto nas condições do ar.

O caso específico da cinética de secagem dielétrica é também tratado por Strumillo e Kudra [1986], que mostram, através de uma revisão bibliográfica, que os principais mecanismos para a remoção de umidade por secagem dielétrica são similares aos métodos convencionais. Não obstante, a presença de uma fonte de calor interior provoca certos fenômenos, que nos processos de secagem menos intensivos não ocorrem. Através da secagem dielétrica é possível elevar a temperatura do material até o ponto de ebulição do líquido. Uma evaporação intensiva do líquido dentro do material úmido se desenvolve e, devido à resistência ao fluxo que resulta da estrutura do material, surge um gradiente de pressão interno. Isto se torna a principal força motora para a transferência de massa, especialmente durante o período de taxa de secagem constante. Como resultado da geração de calor interna é criado um gradiente de temperatura positivo dentro do material. Ele é responsável pelo movimento da umidade para a superfície do material, onde a temperatura é mais baixa (e a pressão de vapor menor), através de fluxos de líquidos e vapor. Em alguns casos a secagem dielétrica pode alterar completamente a distribuição de umidade do material que vai ser seco, por causa da complexa dependência dos parâmetros dielétricos (constante dielétrica e fator de perdas) e parâmetros físico-químicos (difusividade) sobre a temperatura e o teor de umidade. Em geral, os processos de secagem dielétrica podem ser divididos em quatro períodos, conforme Figura 2.4.

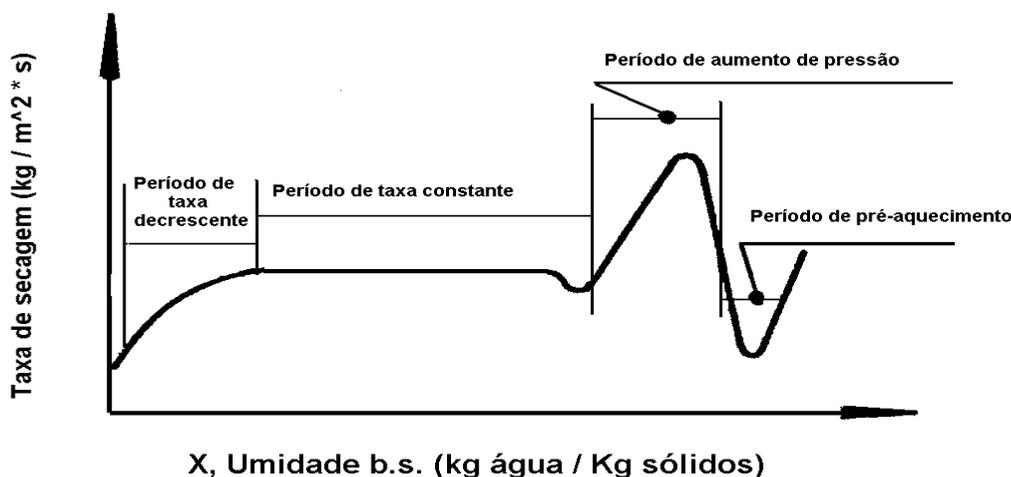


Figura 2.4: Taxa de secagem dielétrica em função da umidade do material [LYONS et al, 1972]

- *Período de aquecimento preliminar*: a temperatura do sólido úmido pode aumentar até o ponto de ebulição do líquido. Neste período não há perdas significativas de umidade e a pressão interna do material pode ser tomada como sendo igual à atmosférica;
- *Período de aumento de pressão*: a pressão sobe desde a atmosférica até uma pressão máxima determinada pela resistência ao fluxo e à entrada de potência. O vapor gerado interiormente ao material flui em direção à superfície;
- *Período de taxa de secagem constante* (para potência absorvida constante): a velocidade do fluxo de vapor dentro do material é determinada pela potência absorvida e pela resistência interna ao fluxo de vapor;

- *Período de taxa de secagem decrescente*: o decréscimo do teor de umidade do material resulta em um declínio da potência absorvida e da força motora do movimento da umidade. A temperatura do material poderá subir a teores de umidade reduzidos.

De acordo com Krisher e Kroll [1962], a secagem à vácuo pode ser distinta em duas situações diferentes:

- *secagem por evaporação*: o produto se encontra a uma temperatura inferior à temperatura de ebulição da água na pressão de trabalho do sistema. A evaporação ocorre na superfície e as transferências internas são então do tipo difusivas. Assim que esta superfície não é mais alimentada, a água migra essencialmente para a fase gasosa por difusão e por mecanismos de evaporação;

- *secagem por vaporização*: o produto se encontra a uma temperatura superior à temperatura de ebulição da água na pressão de trabalho do sistema. A mudança de fase se passa na temperatura de saturação do líquido. Neste caso, tem-se uma ebulição massiva que impulsiona uma forte elevação das transferências.

### **2.2.2. Secagem a Microondas**

A secagem convectiva por ar quente é freqüente nas aplicações industriais, entretanto, esse tipo de secagem apresenta algumas desvantagens. Como já discutido anteriormente, no capítulo 1, Introdução, o rendimento energético é menor e os tempos de processo são mais longos.

Pesquisas em secagem realizadas para diferentes produtos, demonstram que a aplicação de longos tempos de processo e temperaturas elevadas acarreta uma degradação substancial nos produtos secos, podendo interferir no sabor, na cor, nos nutrientes, acarretar encolhimento, bem como interferir na capacidade de re-hidratação. Nas últimas décadas, a tecnologia de aplicação

de microondas ofereceu uma alternativa para os processos de secagem, seja do aspecto de uma melhor eficiência energética comparada à secagem convectiva por ar quente, principalmente no período de taxa decrescente, ou de uma maior conservação na qualidade dos produtos, devido a tempos de processamento mais curtos [MASKAN, 2000].

Usualmente, a secagem por microondas não utiliza somente a energia eletromagnética, mas a utiliza combinada a um aquecimento convencional. Deste modo, o ar quente elimina a água livre na superfície enquanto que as microondas geram calor dentro do produto, ajudando a eliminar a água interna.

Alguns estudos sugerem a aplicação da energia de microondas em processos combinados com ar quente [GOKSU et al, 2004; FENG; CAVALLIERI; PLUMB, 2001; AL-DURI&MCINTYRE, 1992]. Outros sugerem um sistema duplo onde se trabalha com a secagem convencional e, a aplicação de microondas inicia-se a partir da umidade crítica, porque a eliminação da água do produto é mais lenta.

Em um estudo realizado com a secagem de maçãs e cogumelos, verificou-se que a aplicação das microondas permitiu uma redução no tempo de secagem em 2 vezes para as maçãs e 4 vezes no caso dos cogumelos [FUNEBO & OHLSSON, 1998]. Em outros estudos relacionados com a aplicação intermitente das microondas em processos de secagem, foram mostradas vantagens em relação à qualidade do produto final e a temperatura dos materiais [RAGHAVAN & SILVEIRA, 1999; RAGHAVAN & VENKATACHALAPHY, 1999, citado por CHUA; MUJUNDAR; CHOU, 2003].

Durante a secagem de maçãs, realizada em um equipamento por admissão de ar quente e microondas [ANDRÉS; BILBAO; FITO, 2004], foi observado que as potências de microondas representam um papel muito mais importante nas cinéticas de secagem em comparação às

diferentes temperaturas de ar utilizadas.

A utilização de processos de secagem combinados a vácuo e microondas apresenta também um grande interesse. A partir desse método é possível secar produtos termosensíveis a temperaturas relativamente baixas [PÉRE & RODIER, 2002].

A aplicação de microondas apresenta duas vantagens: a penetração instantânea no material e a absorção preferencial pelas moléculas de água. Entretanto, ela apresenta a desvantagem de uma distribuição não homogênea em uma cavidade, que pode gerar problemas de aquecimento não uniforme. Drouzas e Saravacos [1999] relatam seus estudos de secagem combinada com microondas e vácuo, realizados em um forno adaptado a um sistema a vácuo num modelo de gel experimental de pectina de 38% de umidade b.s., no qual foram necessários 4 minutos para o produto atingir 3% umidade b.s.. Em comparação, amostras similares do gel, secas por ar quente a 60°C e na pressão ambiente, em um equipamento de laboratório tipo túnel, demandaram mais de 8 horas para atingir 10% de umidade. Devido ao alto conteúdo de açúcar do gel, ocorreu um encolhimento em um colapso da estrutura do gel durante a secagem por ar quente, resultando em uma menor taxa de transporte (difusão). A evaporação da água das amostras foi acelerada principalmente pela absorção da energia de microondas pelas moléculas de água. As microondas criaram estruturas porosas no gel, fator que facilitou o transporte de vapor d'água, devido a diferença de pressões interna e externa. O mesmo produto, quando comparado com o processo de secagem assistida por microondas em pressão atmosférica, apresentou uma cor mais pronunciada, indesejável para o gel.

Em um estudo de secagem a vácuo e microondas, realizado com cenouras [CUI; XU; SUN, 2004], foi observada uma grande influência dos níveis de potências aplicados, nas curvas de cinética do produto. Já a variação da pressão de vácuo apresentou uma baixa influência nas cinéticas.

Para a secagem de materiais particulados, a geração do aquecimento não uniforme pode ser praticamente eliminada através da fluidização do material [KUDRA, 1989]. A fluidização de materiais apresenta as vantagens de uma boa mistura, altos coeficientes de transferências de calor e massa, aumento das taxas de secagem, resultando assim, em tempos de secagem mais curtos. A maior desvantagem de leitos fluidizados é a possibilidade de redução no tamanho das partículas devido ao atrito e a colisões entre elas.

Goksu, Sumnu, Esin [2004], estudaram o efeito das microondas na secagem em leito fluidizado de massa curta (“macaroni”). Os experimentos ocorreram em um leito fluidizado adaptado a um forno doméstico de microondas. Constataram que a média do tempo de secagem foi reduzida em aproximadamente 50% com a adição da energia de microondas no sistema.

Outro estudo, em um leito de jorro, avaliou a influência das microondas na secagem de maçã em pedaço [FENG et al, 2001]. Os experimentos foram realizados com ar quente a 70°C, com e sem a aplicação de microondas. A maçã seca no leito de jorro passou de um teor de umidade de 20% b.u. para 5% no intervalo de 85 minutos. Com a assistência de microondas o tempo foi reduzido para 25 minutos, no mesmo intervalo de umidade.

Kudra [1989] trabalhou com trigo e alumina durante a secagem em um leito fluidizado também adaptado a um forno doméstico de microondas. Foram estudados o efeito das microondas em um leito fixo, a secagem convectiva em um leito fluidizado e a secagem em leito fluidizado assistida a microondas. Na secagem do trigo apenas com microondas, em um tempo muito rápido o produto atingiu temperaturas acima de 200°C. Na secagem convectiva a temperatura do material ficou próxima da temperatura do ar de saída (exceto no início da secagem) e menor que a temperatura do ar de entrada. Entretanto, na secagem dielétrica em leito, a temperatura do material foi significativamente maior que a temperatura de entrada e de saída do ar no secador (Figura 2.5).

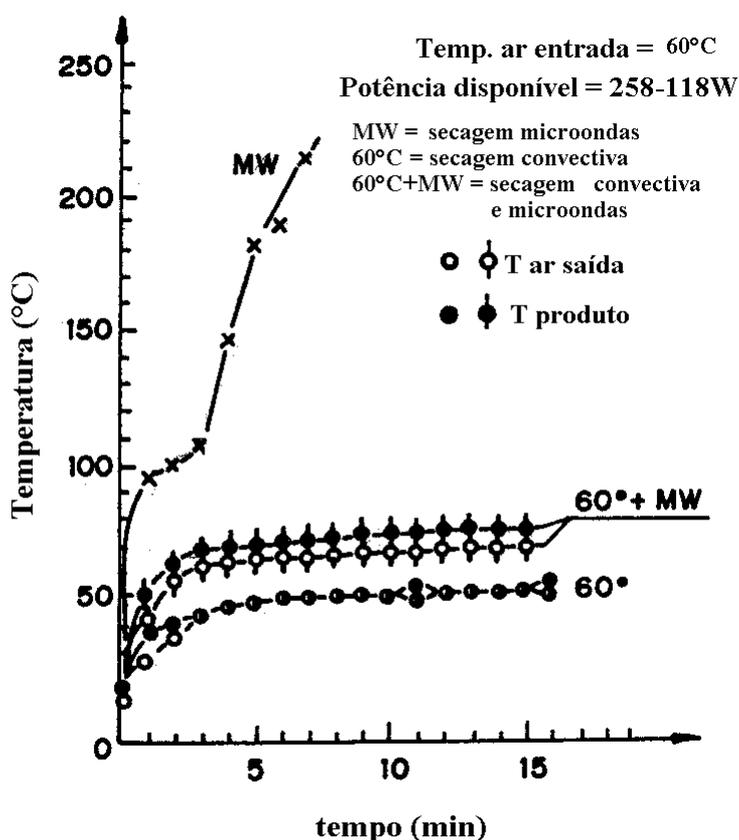


Figura 2.5. Curva de temperatura na secagem de trigo apenas com a aplicação de microondas e em leito fluidizado, com e sem a aplicação de energia de microondas [KUDRA, 1989].

O autor verificou também que o tempo de secagem no leito fluidizado para o trigo (material considerado por ele como de significativa resistência interna para o fluxo de massa), foi maior que a secagem convectiva assistida a microondas. Porém o tempo de secagem apenas com microondas foi o menor, mas apresentando temperaturas elevadíssimas para o produto

(Figura 2.5).

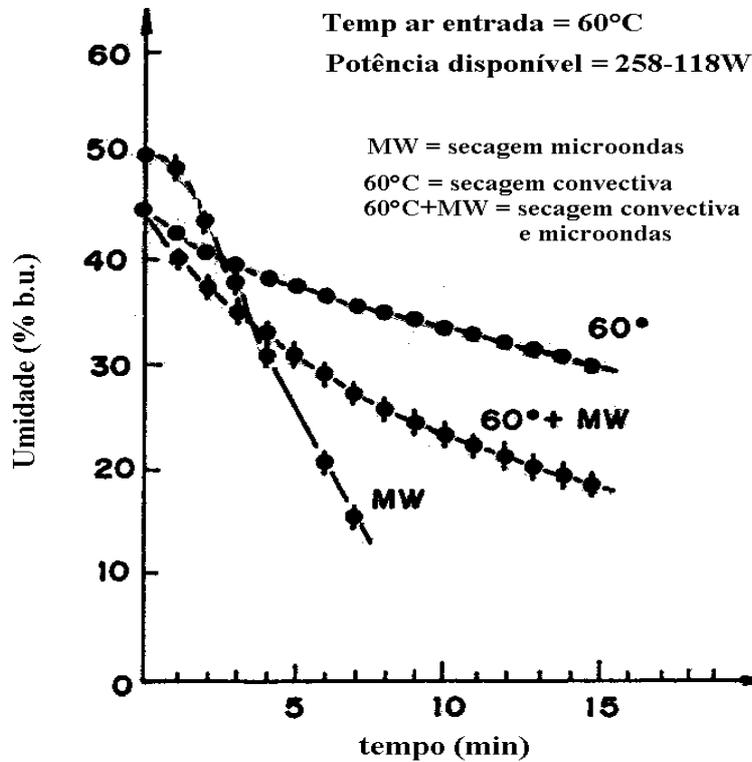


Figura 2.6: Curva de umidade em função do tempo na secagem de trigo apenas com microondas e em leito fluidizado, com e sem a aplicação de energia de microondas [KUDRA, 1989].

Na secagem da alumina, a temperatura do material foi menor que a temperatura do ar de saída do secador em ambos os processos, convectivo e convectivo combinado com o aquecimento dielétrico. A temperatura da alumina apenas com a aplicação de microondas, se manteve constante na faixa de 100°C. Já os tempos de secagem para a alumina (considerada pelo autor como material de baixa resistência interna) foram bem próximos tanto na secagem convectiva como na secagem convectiva assistida a microondas.

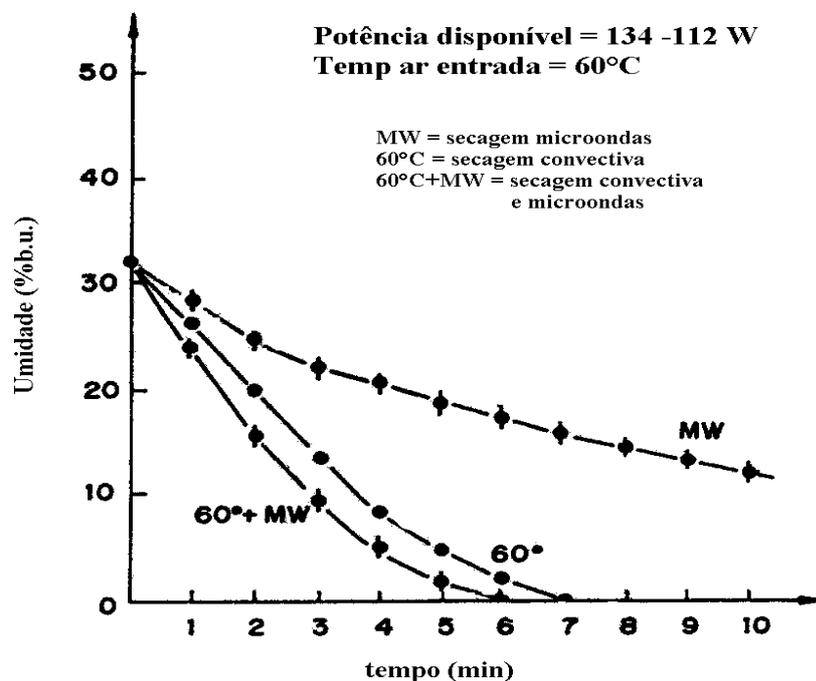


Figura 2.7: Curva de umidade em função do tempo na secagem de alumina apenas com microondas e em leito fluidizado, com e sem a aplicação de energia de microondas [KUDRA, 1989].

No entanto, neste trabalho não foi mencionada a quantidade de material usada no início da secagem e, como mostrado nas Figuras 2.6 e 2.7, os valores médios de potências disponíveis foram diferentes para os dois experimentos, sendo de 258 – 118W no caso do trigo e de 134 – 112W no caso da alumina. Estes valores foram determinados a partir da potência absorvida por uma carga d'água, com o forno operando em potência máxima de 720W. Deste modo não foi possível saber se as densidades de potência iniciais usadas para os dois materiais foram as mesmas. As umidades iniciais das amostras também foram diferentes e não apresentadas na forma de umidade adimensional. Esses fatores dificultaram traçar um paralelo entre os dois tipos de material estudados em um mesmo equipamento.

### **2.3. Tecnologia do processamento de granulados por via úmida**

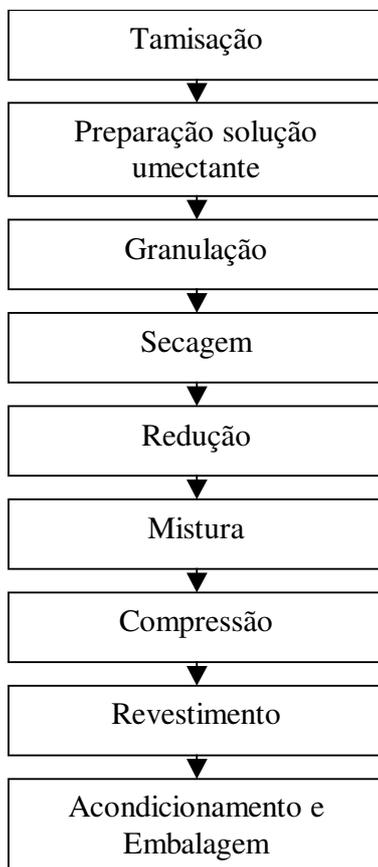
Há diferentes formas de granulação. A granulação por via úmida (processo clássico) é a mais comum na indústria farmacêutica.

Métodos de granulação úmida são operações de unidade central na indústria, onde partículas de pós são aglomeradas devido à interação entre elas, causada pela adição de um líquido de granulação, solvente [RANTANEN, et al. 1998].

Segundo Lê Hir [1997], essas interações acontecem por ligações interatômicas e intermoleculares, como força de Van der Waals e pontes de hidrogênio. Esta operação de granulação úmida faz parte do processo de inúmeras formas sólidas farmacêuticas.

Ainda segundo o autor, o granulado é um estágio intermediário muito freqüente na fabricação dos comprimidos, mas ele pode ser utilizado diretamente sob forma de multi-doses, ou divididos em doses unitárias, tais como, cápsulas gelatinosas rígidas, comprimidos ou “saquinhos”. Em comparação a uma simples mistura de pós, o granulado apresenta algumas vantagens: melhor conservação da homogeneidade; maior densidade; facilidade de escoamento; divisão mais homogênea para dosagens volumétricas; maior compressibilidade; porosidade superior que facilita a dissolução.

**2.3.1. Diagrama de fluxo da produção de comprimidos a partir de granulação por via úmida [Fonte FURP – Fundação para o Remédio Popular, 2001]**



**2.3.2. Descrição do diagrama de fluxo**

- *Tamisação*: preparação dos constituintes em pó (princípio ativo e excipientes), onde eles serão pesados e depois classificados em tamises;

- *Preparação da solução umectante*: realizada em tanques agitados. Essa solução pode ser à base de álcool ou água;

- *Granulação*: nesta etapa é feita a mistura da parte sólida com a solução umectante e então formado o grânulo; o grau de divisão dos sólidos, ou seja, sua granulometria, tem uma

importância muito grande na qualidade dos comprimidos, interferindo na uniformidade da dose, dureza, friabilidade, dissolução e na bio-disponibilidade dos princípios ativos pouco solúveis administrados sob a forma sólida, onde a sua dissolução no organismo depende essencialmente do seu grau de divisão.

- *Secagem*: onde o produto é seco até a umidade final desejada. A temperatura e o tempo de cada secagem, assim como a umidade final do produto, variam de acordo com o fármaco a ser processado; usualmente trabalha-se com estufas de circulação de ar e secadores de leitos fluidizados. De acordo com Lê Hir [1997], a secagem por microondas é uma alternativa que apresenta bons resultados, instalações não muito grandes e custo mais elevado;

- *Redução*: após a secagem o granulado passa por um compactador, onde o grânulo será submetido a tamises para obter novamente a homogeneidade;

- *Mistura*: serão adicionados mais excipientes ao medicamento sólido, para várias finalidades, como lubrificantes, conservantes, facilitador da compressão e da dissolução;

- *Compressão*: nessa etapa o produto é comprimido e adquire sua forma final. Em alguns medicamentos farmacêuticos o granulado é a forma final, nesse caso essa etapa é dispensável, seguindo direto para o acondicionamento;

- *Revestimento*: alguns medicamentos serão submetidos após a compressão ainda a um revestimento, visando conferir algumas características como polimento, cor, antiaderência, entre outras.

- *Acondicionamento e embalagem* do fármaco.

## **2.4. Características e importância dos excipientes**

Segundo Pifferi, Santoro, Pedrani [1999], a qualidade dos medicamentos não depende somente dos princípios ativos e dos processos de sua obtenção, mas também da atuação dos excipientes. O tradicional conceito de excipiente é o de uma substância inerte e veículo barato de um constituinte essencial para a formulação. Porém, a rápida evolução científica, as regulamentações e os fatores econômicos levaram a um novo interesse no papel e na funcionalidade dos excipientes. Assim, além de atuarem como forma para a dosagem necessária do princípio ativo, os excipientes executam importantes e específicas funções tecnológicas, particularmente em casos de formas de dosagens sólidas.

Os excipientes utilizados em farmácia são extremamente numerosos, o que é explicado, de uma parte, pela diversidade das características físicas e químicas dos princípios ativos, dos quais eles serão os auxiliares, e por outro lado, pela variedade dos papéis que devem desempenhar. Segundo Lê Hir [1997], os excipientes devem:

- *facilitar a administração do princípio ativo*, é o caso dos solventes das soluções injetáveis e orais, excipientes para pomadas, além daqueles que tornam o medicamento mais aceitável pelo paciente como aromatizantes, edulcorantes, corantes;
- *melhorar a eficácia do princípio ativo*, como em pomadas para facilitar a penetração do princípio ativo, liberação mais prolongada;
- *assegurar a estabilidade e conseqüentemente a conservação*, sendo os anti-sépticos, antifúngicos, antioxidantes, e também ácidos, bases e tampões que possibilitam o ajustamento do pH

Apenas a propriedade de inércia é comum a todos os excipientes, sendo ela necessária diante do princípio ativo, do material de acondicionamento, bem como do organismo.

## **2.5. Comprimidos e suas características**

Os comprimidos são preparações de consistência sólida, contendo uma unidade de um ou vários princípios ativos obtidos, aglomerando-se entre si. Destinam-se, na maioria dos casos, a serem absorvidos como se apresentam por via oral, porém alguns devem ser dissolvidos antes na água (comprimidos efervescentes), outros devem permanecer na boca por exercerem uma ação local ou possibilitarem a absorção direta do medicamento (comprimidos sublinguais). Alguns comprimidos podem ser colocados em outra cavidade natural ou introduzidos sob a pele (comprimidos de implantação). Outros são adaptados à preparação de soluções, injetáveis ou não [LÊ HIR, 1997].

O uso dos comprimidos começou a se generalizar no fim do século XIX. Atualmente, cerca da metade dos medicamentos é administrada sob essa forma.

A importância desta forma se explica pelas seguintes vantagens:

- uso fácil, os comprimidos são de volume reduzido e sólidos, o que facilita no acondicionamento e transporte;
- meio seco, favorável a uma boa conservação;
- forma conveniente para os princípios ativos pouco solúveis;
- fabricação industrial em grande escala, resultando em diminuição de custo;
- o sabor desagradável dos princípios ativos, menos perceptível que em meio líquido, pode ser mascarado pelo revestimento.

Ainda segundo Lê Hir (1997), esta forma farmacêutica apresenta poucas desvantagens:

- constitui uma forma concentrada e, se a desintegração não ocorrer rapidamente,

pode ser nocivo à mucosa intestinal;

- se o modo de fabricação não for perfeitamente estudado, o comprimido pode não se desintegrar no tubo digestivo;
- os princípios líquidos e as misturas deliquescentes, salvo em quantidades muito reduzidas, não podem ser utilizados como comprimido.

Entre os adjuvantes, substâncias que dão ao princípio ativo qualidades que lhe faltam, um dos mais importantes e presentes na etapa de compressão são os lubrificantes. Entre seus papéis pode-se citar:

- *poder deslizante*, melhoria da fluidez do granulado, portanto do preenchimento da câmara de compressão, qualidade importante para a regularidade do peso;
- *poder antiaderente*, diminuição da aderência do grão nos punções e nas matrizes;
- *poder antifricção*, redução das fricções entre as partículas durante a compressão garantindo uma transmissão melhor da força de compressão na massa do granulado.

Geralmente o lubrificante é adicionado ao granulado antes da compressão sob a forma de pó finíssimo, que se distribui na superfície das partículas.

Como lubrificantes que melhoram a fluidez do grânulo, pode-se citar o talco, os amidos, pós de silício, ácido esteárico, entre outros. Como lubrificantes de compressão, ou seja, antiaderentes e antifricções, o mais usado é o estearato de magnésio, mas podendo também ser usado o estearato de cálcio, zinco e alumínio, o ácido estearato, alguns óleos.



### **3. OBJETIVOS**

O objetivo do presente trabalho foi estudar e avaliar a cinética em processos de secagem do granulado que forma a base do medicamento hidroclorotiazida. O material apresentava uma umidade inicial na faixa de 42%b.s. (30% b.u.) e buscou-se atingir umidade final em torno de 3% b.s.. Foram considerados os processos de secagem assistidos a microondas fazendo-se uma comparação com processos convectivos. Buscou-se, assim, redução do tempo de secagem, sem perder o compromisso com a qualidade do produto.

Para a consecução dos objetivos propostos, este trabalho foi organizado nas seguintes etapas, em escala laboratorial:

- Levantamento das curvas de secagem e das taxas de secagem por convecção do granulado pelo método a ar quente em um secador de bandeja;
- Estudo das cinéticas de secagem combinada com ar quente e microondas em um aplicador doméstico adaptado a um sistema de ar quente;
- Estudo da secagem em um leito fluidizado;
- Estudo da secagem em um leito fluidizado com a aplicação de microondas;
- Estudo das cinéticas de secagem, temperatura e potência absorvida pelo produto em um secador a microondas e vácuo.



## 4. MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1. Matéria – prima

Trabalhou-se com o granulado que contém como princípio ativo a hidroclorotiazida (HCT), como excipientes o manitol e amido de milho e água deionizada como agente umectante [FURP, 2001].

A HCT é um diurético que foi sintetizado pelos laboratórios Ciba e descrito por De Stevens e colaboradores. em 1958. É definido como um pó branco cristalino ou praticamente branco, quase inodoro, levemente solúvel em água e solúvel em álcool e soluções alcalinas. Apresenta faixa de fusão de 266-270°C, com decomposição e sua fórmula estrutural conforme a Figura 4.1 [MINGOIA, 1967].

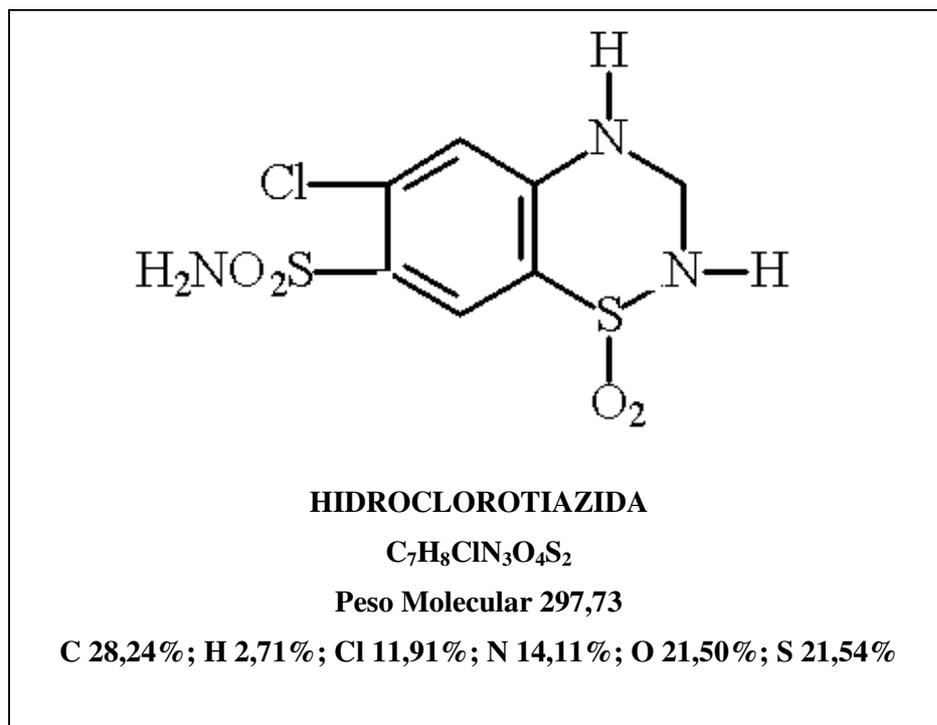


Figura 4.1: Estrutura química – HCT.

O manitol,  $C_6H_8(OH)_6$  é um monossacarídeo solúvel em água, encontrado na forma de pó cristalino branco, usado em medicina e como suplemento dietético [PARKER, 1994].

O uso de amidos como excipientes é muito difundido. São pós de cor branca, finíssimos, insípidos e inodoros, insolúveis em água fria, que gelatinizam em água, geralmente à temperatura acima de  $80^{\circ}C$ ., sendo utilizados sob a forma de pó e sob a forma de goma, com as finalidades de diluentes, lubrificantes, desagregantes entre outras [LÊ HIR, 1997].

De acordo com dados fornecidos pela FURP, o granulado HCT estudado apresenta a seguinte composição:

- princípio ativo: 30,2%;
- amido de milho: 41,9%;
- manitol: 27,9%.

O valor estabelecido para a temperatura máxima atingida pelo produto durante o processo de secagem foi de  $70^{\circ}C$ , em função do valor de temperatura já pré-estabelecido pela FURP.

Para as manipulações realizadas no Brasil, estes granulados foram fornecidos pela fábrica da FURP em Guarulhos-SP, após a etapa de granulação, sendo então transportados para o Laboratório de Microondas Aplicadas (LMA)/FEA/UNICAMP – Campinas - SP, onde foram realizados os ensaios de secagem convencional em leito fixo, em secadores de bandeja com e sem a aplicação de microondas e em um leito fluidizado com e sem a aplicação de microondas.

Como parte deste doutorado, foi realizado um estágio de pesquisa com duração de seis meses na École de Mines d'Albi – Carmaux.- França. O estágio teve como objetivo o estudo, ainda inédito no nosso laboratório, da secagem a vácuo assistida a microondas, bem como o contato com diferentes pesquisas na área de microondas.

Para os experimentos desenvolvidos na França, devido à impossibilidade de viajar com o produto fornecido pela FURP que já estava sendo estudado aqui, efetuou-se em laboratório a granulação dos pós-constituintes, conservando-se as mesmas proporções utilizadas pela indústria FURP, tentando reproduzir o mais próximo o granulado estudado no Brasil. A partir do granulado obtido na École de Mines, fez-se a caracterização do granulado, através da distribuição granulométrica, isoterma de sorção e análise por microscopia eletrônica de varredura. O granulado depois de caracterizado foi seco por processo a vácuo assistido a microondas e, posteriormente, submetido à compressão para constatação das características físicas dos comprimidos.

## **4.2. Metodologia**

### **4.2.1. Caracterização dos pós-constituintes**

#### **4.2.1.1. Determinações de densidade**

Determinaram-se os valores das densidades da HCT, do amido de milho e do manitol, em um picnômetro a hélio da marca *Micromeritics, AccuPyc 1130*, no Centre de Poudres et Procédés, na universidade de Albi. As medidas foram realizadas a partir dos pós, a uma temperatura aproximada de 27°C.

#### **4.2.1.2. Medidas calorimétricas**

Foram feitas medidas calorimétricas que permitem obter informações sobre uma eventual evolução de estrutura dos componentes do granulado durante o processo de secagem. Tais medidas, foram desenvolvidas em um equipamento de calorimetria diferencial por varredura DSC-7 ( Differential Scanning Calorimetry), *Perkin-Elmer*, no Centre de Poudres e Procédés, em Albi (Figura 4.2). O equipamento foi calibrado a partir da verificação do ponto de

fusão do elemento índio. A quantidade de amostra a ser analisada era de 3 a 5 mg. Para estas análises foi usada uma rampa de temperatura para o fluxo térmico do forno de 5 °C/min

O princípio do funcionamento deste equipamento está baseado nas mudanças de eventos físicos e químicos dos materiais. Segundo Battley [1995] a análise por calorimetria diferencial de varredura consiste em se colocar uma amostra e uma referência em duas células simétricas no interior de um forno. Em uma das células é colocada a amostra a ser analisada, a outra célula, de referência, fica vazia. Realiza-se uma rampa de temperatura para o fluxo térmico do forno. As duas células são aquecidas e a diferença de temperatura é medida. Toda mudança da capacidade calorífica da amostra, sendo esta detectada se a amostra absorve ou desprende calor, comparada com a referência, está relacionada com alguma modificação da amostra (fusão, transição de fase, polimorfismo...).

Foi escolhida uma faixa de temperatura de 20 a 80°C para esta análise, porque a temperatura de controle usada pela FURP, da qual o granulado não deve ultrapassar durante o processo de secagem, é de aproximadamente 70°C.

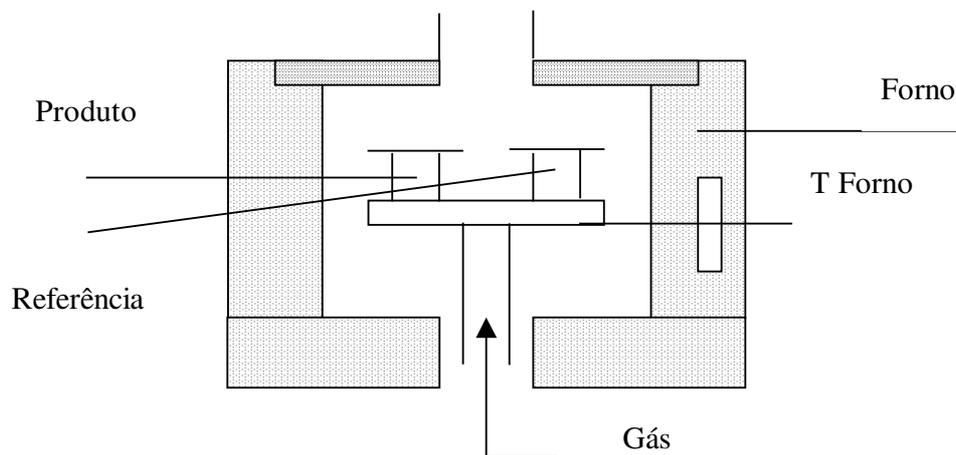


Figura 4.2: Célula de fluxo térmico – DSC

#### **4.2.2. Granulação**

Para os granulados estudados no Centre de Poudres et Procédés, Albi, realizou-se a granulação dos constituintes em pós, partir de um equipamento de laboratório da marca *Diosna-Mélangeur pharma P1/6* tipo Planetária, com as seguintes etapas e seus parâmetros operacionais:

– *Mistura*: etapa onde os constituintes em pós foram misturados, ainda sem a adição de água, com os seguintes parâmetros operacionais:

- velocidade de agitação do misturador: 360 rpm/min;
- tempo de mistura: 5 min;
- quantidade inicial de pós: 0,5kg.

- *Granulação Úmida*: nesta etapa ocorreu a granulação dos constituintes, a partir da adição do solvente, os parâmetros usados nesta etapa foram:

- velocidade do misturador: 360 rpm/min;
- velocidade do granulador: 1500 rpm/min;
- tempo de granulação: 10 min, com tempo máximo de 5 min de adição de água;
- vazão de água: 0,025 l/min;
- quantidade de água: 0,12 l.

Os granulados foram submetidos a um tamis de malha 2mm depois da granulação. A umidade inicial foi em torno de 20 – 22% b.s. (16 – 18 % b.u.).

### **4.2.3. Caracterização do granulado**

#### **4.2.3.1. Granulometria**

Estabeleceu-se por tamisação as distribuições granulométricas dos granulados úmidos estudados no Brasil e dos granulados estudados na França.

#### **4.2.3.2. Isoterma de sorção**

A determinação da curva de isoterma de sorção foi desenvolvida em um aparelho do tipo *Dynamic Vapor System (DVS)* SMS, UK [ARLABOSSE et al, 2003] (Figura 4.3), no Centre de Poudres et Procédés, Albi. Este equipamento é constituído de uma micro-balança do tipo *Cahn*, colocada em um sistema regulado termicamente, cuja variação vai da temperatura ambiente a 45°C. Um lado da balança é deixado vazio como referência enquanto que no outro lado é colocada a amostra a analisar. As referências e as amostras são colocadas em pratos de quartzo ou em pequenos vasos também de quartzo. Os dois lados da balança são submetidos a um fluxo de gás constituído por uma mistura de gás seco e inerte (nitrogênio) e de vapor de água saturado, na proporção desejada. Tal fluxo da mistura de gás é obtido e regulado com a ajuda de medidores precisos. Sondas *Rotronic* que medem a umidade e a temperatura são situadas bem abaixo dos recipientes contendo a amostra e a referência. A micro-balança é varrida por um fluxo de gás seco a fim de se evitar problemas de instabilidade nas medidas, gerados por acúmulo de umidade no local.

As precisões obtidas nos diferentes parâmetros são:

- regulagem de temperatura no sistema:  $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$ ;
- leitura de temperatura da amostra:  $\pm 0,2\text{C}$ ;

- sonda de umidade relativa:  $\pm 0,4\%$ ;
- peso da amostra:  $\pm 5\mu\text{g}$

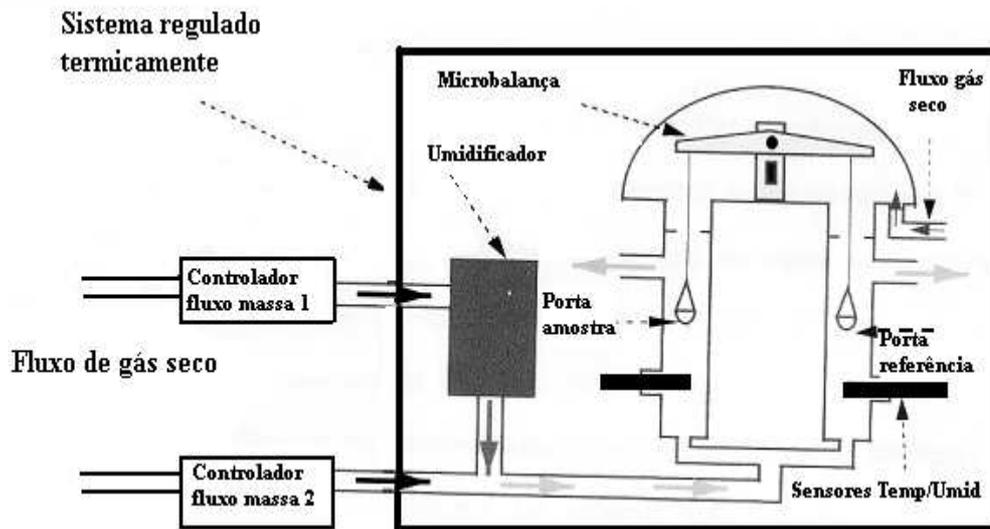


Figura 4.3: Esquema do princípio de um equipamento DVS.

Os porta - amostras vazios são colocados previamente limpos e secos no DVS. Ajusta-se a mistura para a obtenção da umidade relativa bem próxima de zero. Definem-se as umidades relativas desejadas em adsorção e/ou dessorção, definindo igualmente os critérios de equilíbrio: o valor  $dm/dt$  (variação da massa / variação tempo), em relação ao que se estima ser o tempo mínimo e máximo, passando por uma pequena rampa para testar o valor de  $dm/dt$ . O parâmetro  $dm/dt$  é expresso em porcentagem da massa inicial, devendo o valor de  $dm/dt$  ser considerado em função da massa inicial da amostra. A exemplo, poderá ser estimado  $0,002\%/min$  para uma amostra de 10 - 20mg e de  $0,0005\%/min$  para uma amostra de 100mg. Se a massa de amostra introduzida for de ordem de grandeza maior (gramas) será preciso utilizar um contrapeso, assim, o lado da referência e o lado da amostra estarão com massas da mesma ordem de grandeza. Os resultados são dados em termos de umidade em equilíbrio, em função da umidade relativa, na adsorção e na dessorção.

#### **4.2.3.3. Visualização por microscopia eletrônica por varredura (MEV)**

Os granulados úmido e seco a partir do processo de secagem a vácuo e assistido a microondas foram analisados por microscopia eletrônica de varredura em um aparelho modelo *XL30 E SEM FEG (FEI Company)*, no Centre de Materiaux, em Albi. O sistema de microscopia eletrônica por varredura destina-se basicamente ao exame da superfície de amostras, sendo que as superfícies internas das amostras também podem ser visualizadas desde que a amostra seja fraturada e exposta.

Esse tipo de equipamento é constituído por um canhão eletrônico, que através do aquecimento de um filamento, contido dentro de um cilindro metálico, libera elétrons. Esse filamento ainda é submetido a uma elevada voltagem, gerando um feixe de elétrons de fluxo contínuo que sai pelo orifício inferior do cilindro e segue pela coluna do instrumento. O feixe de elétrons é condensado por duas lentes eletrônicas que produzem um pincel extremamente delgado que bombardeia a superfície da amostra e esta, por sua vez, emite elétrons de diferentes níveis energéticos. O feixe de elétrons primário não incide fixamente em uma área da superfície da amostra. Através de um circuito auxiliar conhecido como varredura, ou seja, um campo magnético pulsátil, o feixe é obrigado a fazer uma varredura em “zig-zag” sobre a amostra, de maneira intermitente. Os elétrons emitidos pela superfície da amostra são atraídos e captados por detectores. Há diferentes tipos de detectores específicos para cada tipo de elétrons, de acordo com seu nível energético (secundários, retroespalhados, raio X). Cada elétron que incide sobre o detector produz um sinal luminoso que é amplificado e convertido em um sinal eletrônico, enviado então a um monitor para a visualização da imagem [KITAJIMA & LEITE, 1999].

Nos MEV convencionais, devido ao alto vácuo da câmara, apenas amostras secas, limpas e condutivas podem ser observadas diretamente. Amostras úmidas, como materiais biológicos, devem ser secas.

Em MEV de baixo vácuo, a câmara em que permanece a amostra pode ser mantida a pressões maiores, sem interferir no alto vácuo contido na coluna por onde passa o feixe de elétrons. As amostras podem estar semi-úmidas e sem cobertura metálica, o que permite exames rápidos das mesmas, sem processo preparativo. Vapor de água é introduzido na câmara da amostra para observar amostras úmidas ou outros gases, como CO<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub>.

Neste trabalho foi utilizado um MEV de baixo vácuo. Para as imagens do granulado úmido foi introduzido vapor de água na câmara e para as imagens obtidas do granulado seco trabalhou-se sem esta condição.

O detector usado para captar as imagens dos granulados foi um GSE (*Gaseous secondary electrons*), que obtém as imagens de superfície através de elétrons secundários, que são elétrons de baixa energia, obtidos através do choque dos elétrons primários. Na amostra, esses elétrons primários são retidos deslocando simultaneamente elétrons desta amostra. O detector GSE que gera imagens topográficas é adequado tanto para as imagens do granulado úmido (com vapor de água) como para o granulado seco.

O equipamento ainda é munido de um sistema de identificação dos elementos químicos que constituem a amostra analisada. A partir de uma área escolhida na imagem visualizada no monitor, é feita uma análise qualitativa dos elementos desta área, a partir de uma biblioteca eletrônica acoplada ao equipamento.

#### **4.2.4. Experimentos de secagem: diferentes equipamentos**

##### **4.2.4.1. Secagem em secador de bandeja com e sem a aplicação de energia de microondas**

As experiências foram realizadas em dois secadores distintos, sendo um destinado aos ensaios de secagem convectiva e outro aos ensaios de secagem a ar quente assistida por microondas.

A secagem convectiva do produto foi desenvolvida em um forno elétrico doméstico, *Layr* modelo *Ônix Economic 1.75*, adaptado a um sistema de admissão de ar quente e de extração de ar úmido durante o processo de secagem (Figura 4.4). O sistema compunha-se de um ventilador centrífugo, uma válvula de esfera para controle do fluxo de ar, cuja medida foi feita através de uma célula de fluxo laminar e de um manômetro “U”. Ainda como parte do sistema, um aquecedor por resistência elétrica com controle da temperatura foi colocado após a seção de medição do fluxo de ar, sendo a temperatura monitorada por um termopar e um registrador. Durante o trajeto do ar, após a sua passagem no aquecedor, até a entrada no forno, o sistema foi revestido por lã de vidro para isolamento térmico. Em oposição à entrada, foi conectada uma saída do ar quente. O ar passava em fluxo paralelo com uma bandeja de malha 0,15 mm de abertura, suportada por uma estrutura suspensa por uma balança, disposta dentro do secador. A leitura do peso do material a ser seco foi feita no tempo desejado.

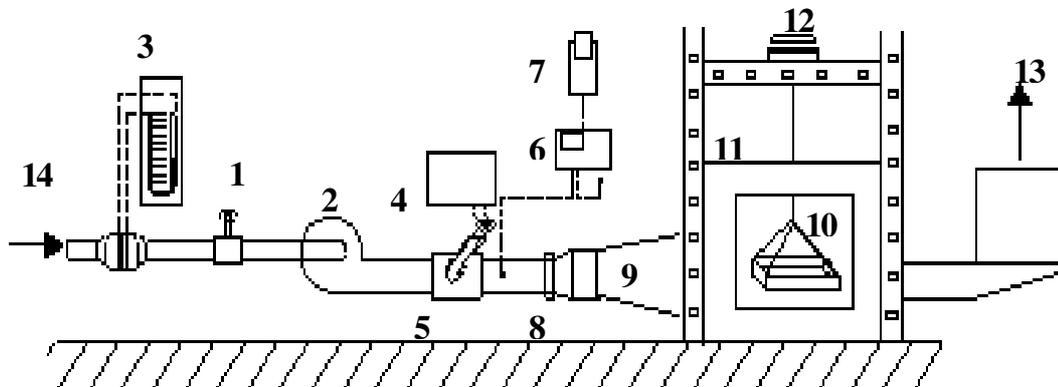


Figura 4.4: Forno elétrico doméstico adaptado: (1) válvula de esfera; (2) ventilador centrífugo; (3) medidor de vazão de ar; (4) controlador de temperatura; (5) aquecedor elétrico; (6) medidor de temperatura; (7) registrador de temperatura; (8) abraçadeira de conexão; (9) difusor de ar; (10) bandeja; (11) forno; (12) balança; (13) exaustão do ar; (14) ar de entrada.

As condições do ar de entrada foram  $70 \pm 1$  °C de temperatura e  $2,5 \text{ m}^3/\text{min}$  de vazão de ar, correspondendo a uma velocidade média estipulada de 1 m/s. As condições do ar de entrada foram  $70 \pm 1$  °C de temperatura e  $2,5 \text{ m}^3/\text{min}$  de vazão de ar, correspondendo a uma velocidade média estipulada de 1 m/s. A velocidade média foi obtida a partir da média das velocidades calculadas na entrada do forno e no centro do forno. A quantidade inicial de produto foi aproximadamente 280 g, com umidade inicial na faixa de 42 % (b.s). A leitura da massa do produto foi realizada em um intervalo de 10 minutos durante o processo de secagem. No mesmo intervalo de tempo, verificou-se a temperatura média do produto com um termômetro de infravermelho da marca *Raytek – ST60 Proplus*, através da abertura da porta do forno. A umidade do produto foi determinada em um analisador de umidade/sólidos a microondas *CEM SMART System 5*. O experimento foi realizado em triplicata e depois calculada a sua média.

Os experimentos realizados para o estudo da secagem com ar quente assistida a microondas foram desenvolvidos em um forno de microondas doméstico (*Brastemp* modelo *BMV38A*), cavidade com volume de 38 litros, com 900 W de potência nominal máxima e frequência de 2450 MHz (Figura 4.5). Para isso, foram removidos da porta do forno os vidros interno e externo de proteção, permanecendo a tela metálica que retém as microondas dentro da cavidade de aplicação, não permitindo seu escape. Desta forma foi possível admitir ar dentro da cavidade do forno através de um difusor de ar. O difusor foi interligado a um sistema gerador de ar quente, o mesmo aplicado ao forno para secagem convectiva; na parte de trás do forno foi aplicado um outro ventilador como meio auxiliar da exaustão do ar de dentro da cavidade de aplicação. Dentro do forno adaptou-se um sistema composto por uma serpentina de vidro ligada a uma mangueira de teflon, permitindo a passagem de água no aplicador simultaneamente com a secagem do produto. Devido a essa carga d'água possibilitou-se trabalhar com intervalos maiores de potência de microondas, uma vez que parte da energia de microondas era absorvida pela água e parte pelo produto a ser seco. Através da vazão da carga d'água e do seu gradiente de temperatura, medidos na entrada e na saída do forno foi possível calcular a potência acoplada pela carga d'água.

Os níveis de potência efetiva ( $P_i$ ) foram determinados pelo método da *Commission Électronique Internationale* – CEI – IEC 60705 (Anexo 1). Os valores da energia absorvida pela carga d'água ( $P_{aca}$ ) foram calculados pela equação (4.1) e o valor da potência disponível para o produto ( $P_{dis}$ ) foi calculado pela equação (4.2):

$$P_{aca} = \dot{m} * C_p * (T_s - T_e) \quad (4.1)$$

$$P_{dis} = P_i - P_{aca} \quad (4.2)$$

Sendo:  $\dot{m}$  = vazão mássica de água (kg/s);

$C_p$  = calor específico da água (J/kg°C)

$T_s$  e  $T_e$  = temperaturas de entrada e saída da água, respectivamente (°C).



Figura 4.5: Forno doméstico de microondas com carga d'água adaptada – (1) serpentina de vidro e mangueiras de teflon, suportadas em uma estrutura de teflon; (2) bomba peristáltica; (3) difusor de ar quente sobre a porta do forno (4) bombonas de água; (5) controlador de vazão da bomba.

As amostras de granulado úmido foram pesadas, cerca de 300 g com 42 % b.s. de umidade inicial, e colocados em um cesto de teflon revestido por uma malha de nylon de abertura de 0,15 mm., o qual foi transportado para dentro da cavidade de microondas. Em seguida a porta do forno conectada foi ao sistema de ar quente, a 70 °C e vazão de 2,5 m<sup>3</sup>/min correspondendo a uma velocidade média estimada de 0,8 m/s [SILVA, 2003]. Os níveis de potência foram estabelecidos a partir da limitação da potência para não obter temperaturas no produto acima do valor de 70°C. Os três níveis de potência incidente ( $P_i$ ) estudados foram 103,9 W; 198,9 W e 290,2 W.

Durante a secagem, o cesto era retirado do forno e então pesado a cada ciclo de 5 minutos sendo a temperatura média do produto acompanhada pelo medidor de temperatura por infravermelho, imediatamente após a retirada do cesto do forno para a pesagem. Determinou-se a umidade do produto em um analisador de umidade/sólidos a microondas *CEM SMART System 5*. A densidade de potência ( $P_d$ ) para cada manipulação foi calculada a partir do valor da  $P_{dis}$ , sendo de 51,6 W; 99,1 W e 145,7 W, dividindo pela quantidade inicial de produto (0,3 kg), correspondendo a 171,8 W/kg; 330,3 W/kg e 484,9 W/kg, respectivamente.

#### **4.2.4.2. Secagem em um secador de leite fluidizado com e sem a aplicação de microondas**

Para a realização dos experimentos em um secador de leite fluidizado, primeiramente construiu-se uma peça cônica suportada por três pés de teflon (secador). No fundo do secador foi colocada uma tela de nylon para reter o material dentro do secador. Uma outra peça de ligação com uma mangueira foi conectada no fundo do secador para a admissão do ar. O espaço disponível entre a tela de retenção do material e a entrada do ar proveniente da mangueira, foi preenchido com esferas de vidros para se evitar caminhos preferenciais percorridos pelo ar. Uma outra peça, formada por um aro de teflon revestido por uma tela de nylon, foi colocada na parte superior do secador evitando-se assim perdas de material decorrentes do leite fluidizado.

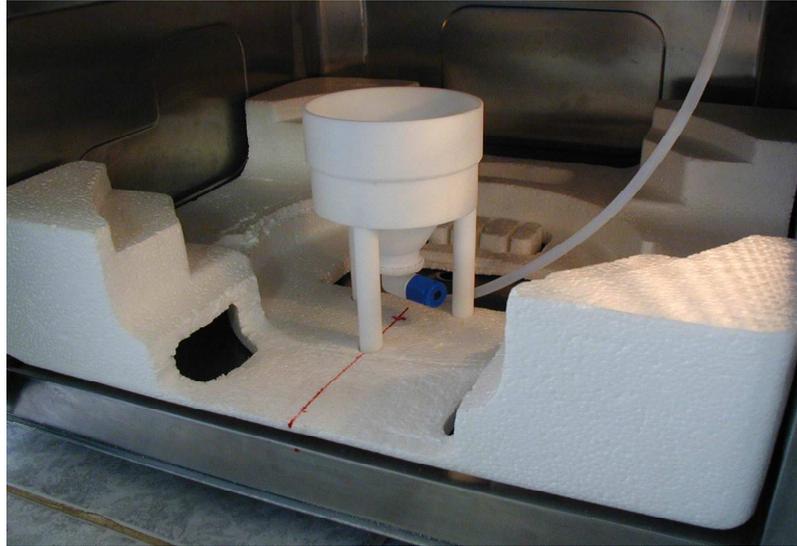


Figura 4.6: Secador com suporte de teflon montado no forno de microondas

Ainda como parte do conjunto acoplou-se um sistema de admissão de ar quente composto por um compressor de ar, cuja vazão era controlada por um rotâmetro, ligado a um aquecedor de resistência elétrica, o mesmo já descrito anteriormente no item 4.2.4.1, durante a secagem em secadores de bandeja, com e sem a aplicação de microondas. O leito fluidizado foi colocado dentro de um forno de microondas doméstico (*Brastemp* modelo *BMV38A*), cavidade com volume de 38 litros, com 900 W de potência nominal máxima e frequência de 2450MHz (o mesmo usado e adaptado para o desenvolvido dos experimentos de secagem em secador de bandeja com a aplicação de microondas, item 4.2.4.1). Foram feitos furos na superfície do forno de modo a permitir a passagem da mangueira de ar. Seu material era teflon, e uma parte dela sanfonada, para facilitar a manipulação do leito dentro do forno, lembrando que todas as conexões também eram de teflon. Uma carga d'água foi colocada dentro da cavidade de microondas.

Uma vazão de trabalho de 3,5 – 4,0 m<sup>3</sup>/h foi adotada, testando-se a quantidade inicial de material de modo a obter uma boa formação de leito. A quantidade inicial de material foi definida de 6 g. Entretanto, a partir da umidade de 42 % b.s. do granulado não foi possível

conseguir o leito. A amostra foi então seca até sua umidade de 33,3% b.s., possibilitando assim a formação do leito. A temperatura do ar de entrada foi de 50 – 55 °C e não de 70 °C, devido a limitações do sistema de admissão de ar. A velocidade média estimada, correspondendo ao cálculo das velocidades na área da base inferior e área superior do leito foi de 1,1 m/s. A secagem no leito fluidizado se passou com e sem a aplicação de energia de microondas. Na secagem a partir da aplicação de microondas foram usados dois níveis de potência disponível, a saber, 28,1 W e 47,2 W. O cálculo da potência disponível para o produto também foi feito a partir da potência absorvida pela carga d'água. Cada condição de experimento foi realizada com cinco repetições.

O tempo de cada experimento foi determinado experimentalmente para se obter umidade final na faixa de 3 %. Mediu-se a temperatura do produto no final da secagem através de um termômetro de infravermelho da marca *Raytek – ST60 Proplus* e a umidade do mesmo foi determinada em um analisador de umidade/sólidos a microondas *CEM SMART System 5*.

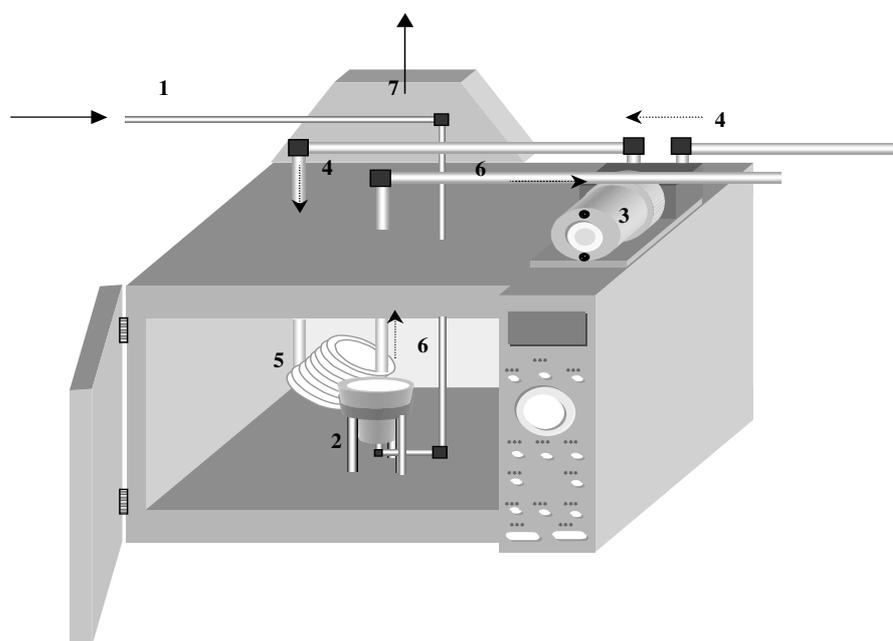


Figura 4.7: Esquema do forno de microondas doméstico que alojou o secador de leite fluidizado: (1) Entrada de ar quente; (2) secador; (3) bomba peristáltica; (4) entrada de água; (5) serpentina; (6) saída de água; (7) exaustão do ar.



Figura 4.8: Foto do forno de microondas doméstico alojando o secador de leite fluidizado

#### 4.2.4.3. Secagem a vácuo assistida a microondas

Os experimentos de secagem a vácuo e microondas foram realizados em um equipamento composto de um sistema a vácuo cilíndrico de 100 litros de volume aproximadamente, no Centre de Proudres et Procédés, Albi (Figura 4.9). Um guia de onda horizontal atravessava o sistema, na sua quase totalidade à pressão atmosférica, com exceção do tubo de quartzo vertical, no qual estava a pressão reduzida e que é percorrido pelas microondas.

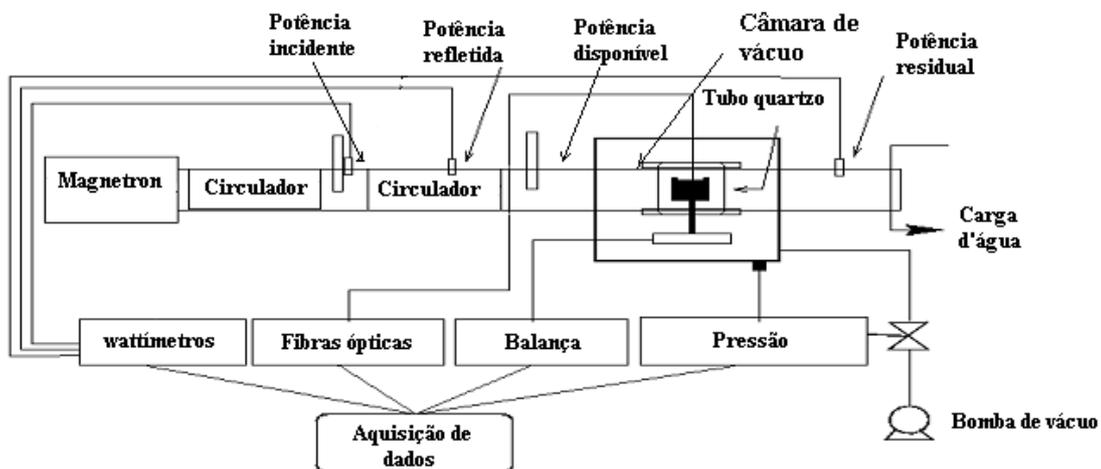


Figura 4.9: Esquema do dispositivo experimental de secagem a vácuo com aplicação de energia de microondas.

As microondas foram geradas pelo magnetron a uma extremidade do guia, com frequência de 2450MHz. Quatro tocos de ajuste de impedância foram dispostos no guia, de tal maneira a regular a potência fornecida para a amostra. O primeiro toco refletia uma grande parte da potência fornecida do gerador para o primeiro circulador. Os três outros tocos permitiam regular finamente a potência fornecida à amostra. O gerador fornecia uma potência fixa de 800W e a potência fornecida para a amostra poderia variar entre 10 e 100W. Os ensaios estudados foram realizados com uma potência já calibrada de 20W. Uma carga de água estava presente na outra extremidade do guia de onda. Desta forma, as microondas não absorvidas

pela amostra, foram absorvidas pela carga da água, não havendo retorno da energia de microondas para o produto, trabalhando-se em monomodo. Três wattímetros mediam as potências incidente, refletida e residual. A potência absorvida pela amostra podia então ser calculada através da diferença entre as três potências, incidente, a refletida e residual. O porta-amostra foi fabricado em teflon, com diâmetro de 20 mm e profundidade de 10 mm, sendo este suportado pelo prato de uma balança de precisão, cuja parte eletrônica permanecia fora do sistema.

No decorrer da secagem os dados da massa da amostra, da potência de microondas e da pressão foram registrados continuamente por um sistema de aquisição de dados.

Para o estudo das cinéticas de secagem e os valores de potência absorvida pela HCT, os experimentos foram desenvolvidos com 20W de potência disponível, dois níveis de pressão absoluta,  $50 \pm 5$  mbar e  $75 \pm 5$  mbar, para uma quantidade de produto aproximada de 1,4 g com umidade inicial média de 21% b.s.. Efetuaram-se cinco repetições para os dois valores de pressão.

Para o estudo dos valores de temperatura, as amostras foram colocadas dentro do secador e mantidas por tempos diferentes e então as respectivas temperaturas foram verificadas através de um termopar do tipo *Testo 925*, no final de cada experimento. Trabalhou-se com seis tempos diferentes e para cada tempo, foram realizados ensaios em triplicatas para os dois valores de pressão de trabalho.

A umidade final do produto foi determinada no final de cada experimento por um analisador de umidade por infravermelho *Mettler LJ16*.

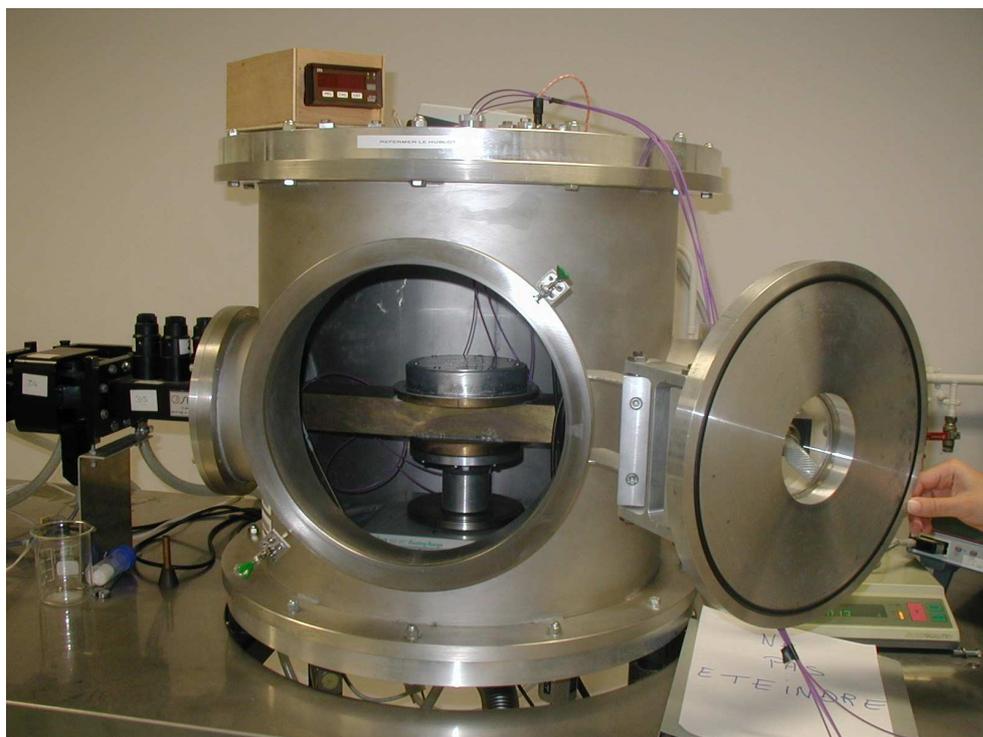


Figura 4.10: Foto da câmara de vácuo atravessada pelo guia de onda



Figura 4.11: Foto do equipamento de secagem a vácuo com aplicação de microondas

#### **4.2.5. Obtenção de comprimidos, visualização e comportamento em compressão**

Experimentos de compressão no granulado seco pelo processo a vácuo e microondas foram realizados através de uma prensa *Onstron 5567*, no Centre de Poudres et Procédés, em Albi.

Baseou-se o sistema de compressão desta prensa uniaxial no movimento de um molde de metal superior, enquanto o molde inferior era fixo. A prensa era munida de um captor de força, podendo ir até 30kN. As matrizes utilizadas eram de geometria cilíndrica em aço inoxidável ou em cobre tratado e com diferentes diâmetros e alturas. A velocidade de compressão ia de 0 a 55mm/min.

Os parâmetros de compressão foram baseados nos parâmetros utilizados pela FURP. A força de compressão foi estimada a partir da relação da força de compressão e do valor adimensional entre a altura e o diâmetro do comprimido obtido pela FURP e a altura e diâmetro do comprimido obtido pela prensa laboratorial. Trabalhou-se com a força de 25kN, velocidade de compressão de 15mm/min para os comprimidos secos à pressão absoluta de 75mbar e com velocidade de 5mm/min para os comprimidos secos à pressão absoluta de 50mbar. Os granulados foram comprimidos com e sem a adição de lubrificantes, sendo eles talco e estearato de magnésio na proporção de 5%.

Obtiveram-se imagens dos comprimidos por microscopia eletrônica de varredura a partir de um detector BSE (*Electron Backscattering*), que obtém as imagens através de elétrons retroespalhados, que são elétrons do feixe ricocheteados na superfície da amostra. Esses elétrons espalhados fornecem imagens geradas a partir de contraste químico, ou seja, elementos de número atômico maior aparecem mais brilhantes que os de número atômico menor.



## **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1. Caracterização dos pós-constituintes**

✓ Densidade: os resultados são apresentados abaixo:

- HCT: 1,692 g/cm<sup>3</sup>;
- amido de milho: 1,521 g/cm<sup>3</sup>;
- manitol: 1,486 g/cm<sup>3</sup>.

✓ Medidas calorimétricas:

As medidas para os três componentes do granulado mostraram que nenhuma modificação foi observada na faixa de temperatura de 20 a 80°C. O gráfico da medida realizada para o amido de milho apresentou uma derivação do fluxo de calor em função da temperatura, que foi provavelmente devida à evaporação de água presente na amostra do amido (os três gráficos encontram-se no Apêndice 1).

### **5.2. Granulometria**

Os gráficos a seguir mostram a distribuição granulométrica do granulado estudado no Brasil, cedido pela FURP, e do granulado estudado na França. Tem-se no eixo das ordenadas a porcentagem mássica do granulado em função do diâmetro médio em diferencial na Figura 5.1 e em valores acumulados na Figura 5.2. Pôde-se observar que o granulado fornecido pela FURP apresenta uma distribuição diferente, em função de diâmetros maiores do granulado em relação aos diâmetros do granulado produzido em Albi. O primeiro apresentava uma distribuição bimodal, com um modo próximo de 2,5mm e o outro no diâmetro próximo de 0,5mm. Por outro lado, o granulado de Albi apresentava uma distribuição mais pronunciada no tamis de 0,5mm.

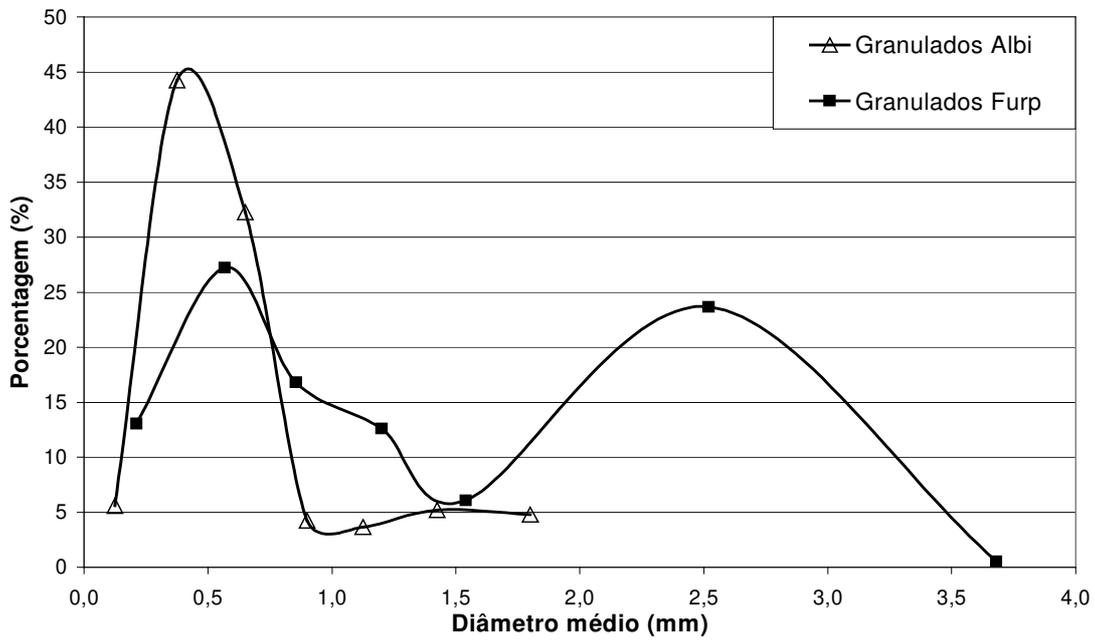


Figura 5.1: Porcentagem dos granulados em função da abertura média do tamis.

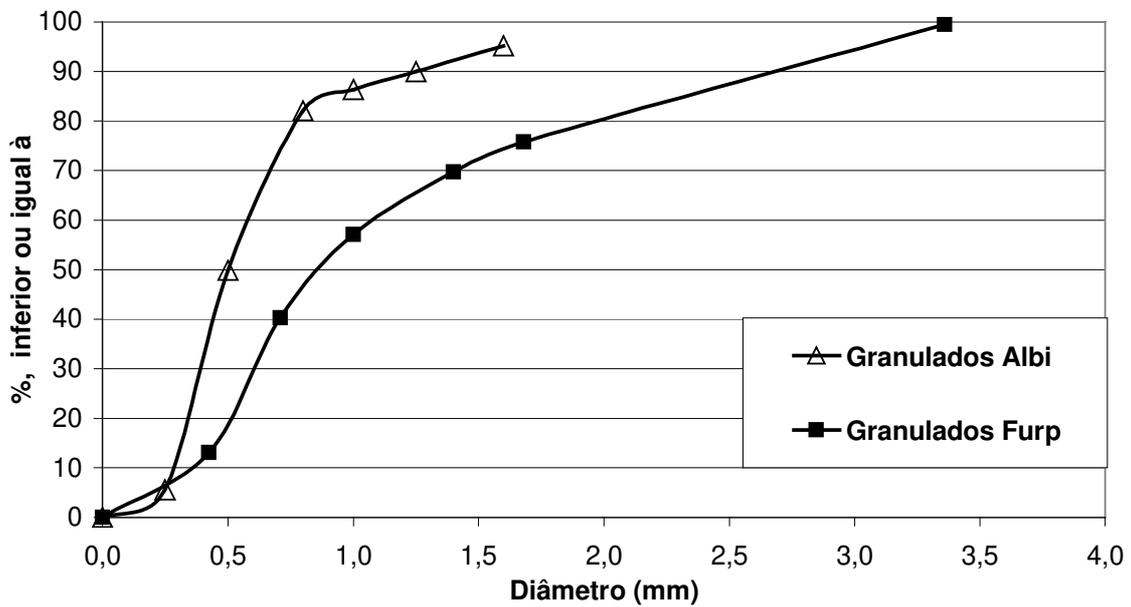


Figura 5.2: Valores das porcentagens inferiores ou iguais em função de cada abertura do tamis.

Um outro fator que pode ser observado além de uma distribuição mais uniforme do granulado de Albi em relação ao granulado da FURP, diz respeito à umidade do produto atingida na etapa de granulação. O granulado obtido pelo processo de granulação em Albi, apresentava umidade em torno de 20 – 22% b.s., já para o granulado cedido pela FURP, este valor era em torno de 42%, mesmo mantendo as mesmas proporções cedidas pela FURP.

### 5.3. Isoterma

A Figura 5.3 apresenta a curva de sorção do granulado obtido e estudado em Albi, tendo sido as análises efetuadas na temperatura de 25°C.

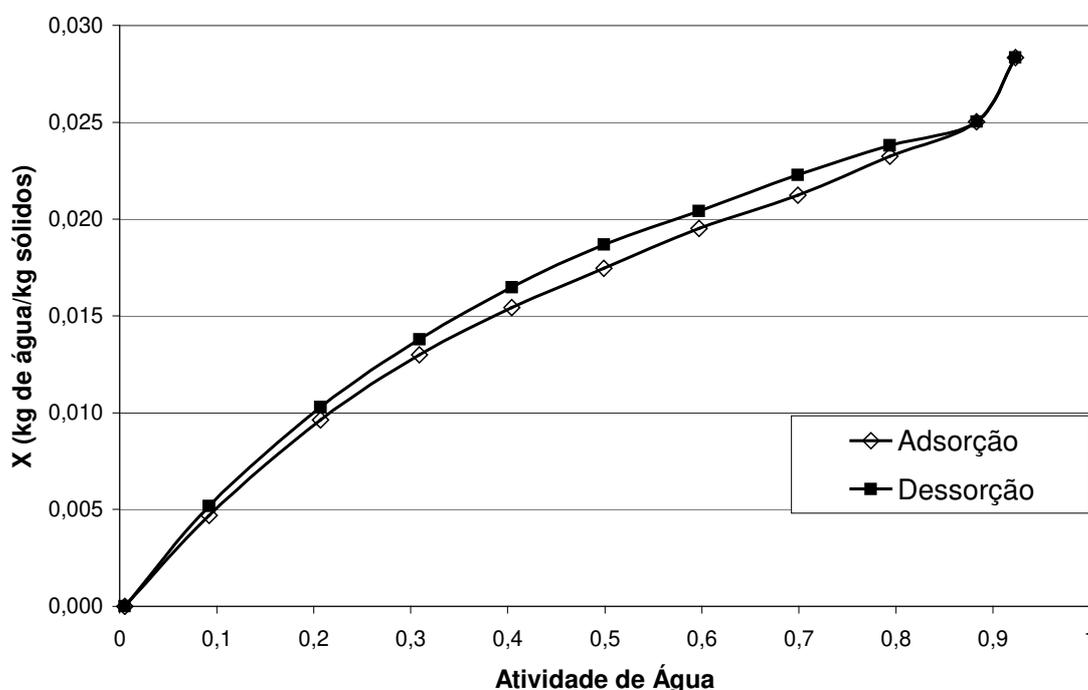


Figura 5.3: Isotermas de adsorção e dessorção do granulado HCT, temperatura =25°C.

Através da figura, foi possível observar que o granulado se encontra em equilíbrio sob condições de umidade relativa alta, apresentando baixos teores de água. A curva se mostrou atípica se comparada com as curvas de sorção do amido de milho ou de açúcares [IGLESIAS & CHIRIFE, 1982], onde, por exemplo, para o amido de milho, o produto encontra-se em equilíbrio

com a atividade de água próxima de 0,9, com um teor de água na faixa de 0,25kg de água / kg sólidos.

Desta forma, a fim de verificar esse resultado, o produto foi posto em uma placa de petri aberta sob condição ambiente. A temperatura média era de 27°C e a umidade relativa se encontrava na faixa de 66 – 70%. O material foi colocado na placa de petri com umidade de 30% b.u. (42% b.s.) e depois de 24 horas a sua umidade era de 3% b.u., ou seja, realmente o granulado apresenta a característica de ceder água para o meio ambiente.

Durante o processo de granulação, as partículas de pós são aglomeradas devido a interações entre elas. Deste modo, talvez durante o processo de granulação da HCT, com o amido e o manitol, possa ter ocorrido alguma interação entre os constituintes, acarretando ao granulado a característica de ceder água ao meio ambiente.

Através da isoterma pode-se dizer que o granulado apresenta praticamente água levemente ligada, provavelmente esta se encontrava ligada com o manitol, que é solúvel em água. Porém o comportamento da curva para umidades acima de 3% (b.s.) não pôde ser observado.

#### **5.4. Processos de secagem**

##### **5.4.1. Resultados dos experimentos realizados em secador de bandeja com e sem a aplicação da energia de microondas**

Neste item estão apresentados os resultados obtidos em um secador de bandeja convectivo e os resultados obtidos em um secador de bandeja destinado à secagem convectiva assistida a microondas.

Na secagem convectiva realizada a 70°C e com velocidade média estimada de 1m/s, o tempo de secagem foi de 4h (240min). O produto foi seco até a umidade média de 3% b.s. A

temperatura do produto medida ao longo do processo de secagem variou de 40 a 55°C, não sendo possível traçar a evolução da temperatura ao longo do experimento, pois esta não foi medida em um determinado ponto, mas sim, obteve-se a temperatura média da bandeja.

Durante a secagem convectiva, pôde-se observar que praticamente nas primeiras três horas a faixa de temperatura do produto foi de 40 a 50°C. Esta diferença de temperatura era observada durante uma mesma leitura. Após este período a faixa de temperatura lida no produto por toda a bandeja mudou para 45 a 55°C. Viu-se que tais dados não permitiam traçar a evolução da temperatura.

A curva de secagem do produto está apresentada na Figura 5.4, a taxa de secagem por área em função da umidade do material na Figura 5.5 e a taxa de secagem por área em função do adimensional de temperatura na Figura 5.6.

A taxa de secagem por área foi calculada a partir da equação:

$$Tx_{secagem} = -\frac{m_{sol} * dX}{A dt} \quad (5.1)$$

onde: - -  $m_{sol}$  é a massa de sólidos do produto (kg sólidos secos);

-  $A$ , a área de contato da bandeja com o produto, igual a 0,0598m<sup>2</sup> para a secagem convectiva e 0,0637m<sup>2</sup>, para a secagem a microondas;

-  $dX/dt$ , a variação do teor de água no instante  $t$ .

Assim, obtém-se a expressão  $Tx_{secagem}$  a partir da quantidade de água evaporada em função do tempo em uma determinada área.

Os resultados da temperatura e do tempo de processo de secagem convectiva assistida a microondas são mostrados na Tabela 1.

Para os resultados obtidos a partir da secagem do granulado em secador de bandeja a ar quente assistida a microondas, a temperatura do produto foi o fator limitante para a escolha dos níveis de potência estudados.

Até 290,2 W a temperatura máxima do produto não ultrapassou 70°C, sendo esse o valor máximo desejado. Já com 395 W, o produto atingiu temperaturas de 90°C, alterando a sua aparência, ficando grudado, muito enrijecido e com odor de queimado.

Tabela 1. Potência de microondas: incidente, absorvida pela carga de água, disponível para o produto; densidade de potência; temperatura máxima do produto; tempo de secagem.

<b>Teste com microondas #</b>	<b>P<sub>i</sub> (W)</b>	<b>P<sub>aca</sub>(W)</b>	<b>P<sub>dis</sub> (W)</b>	<b>P<sub>d</sub> inicial (W/kg)</b>	<b>Temp. máxima produto (°C)</b>	<b>Tempo (min)</b>
1	103,9	52,2	51,6	171,8	45	150
2	198,9	99,7	99,1	330,3	56	75
3	290,2	144,5	145,7	484,9	65	45

Estão representados na Tabela 1 os valores de temperatura máxima medidos ao longo dos ensaios para cada nível de potência. Não foi possível acompanhar a evolução da temperatura ao longo dos experimentos de secagem, pois essa não foi medida em um determinado ponto, mas sim em todo o cesto, durante os intervalos de tempo entre cada pesagem. Devido às áreas mais quentes e ou mais frias, é difícil traçar a tendência da temperatura do produto no decorrer da secagem, porém é possível controlar a temperatura máxima atingida pelo produto.

As Figuras 5.4, 5.5, 5.6 apresentam as curvas características de secagem para o processo convectivo assistido a microondas juntamente com as curvas do processo convectivo, do produto a partir de 42% b.s. de umidade inicial até a umidade final de 3%b.s.

Pôde-se observar que a aplicação da energia de microondas no processo convectivo a ar quente em um secador de bandeja apresenta resultado positivo em termos de tempo de processo. O produto tratado com potência disponível de 145,7W (teste 3) apresentou o tempo de secagem correspondente a 45 minutos, em contraste com o tempo de 4 horas do processo convectivo a ar quente, o que representa uma diminuição de aproximadamente 5 vezes.

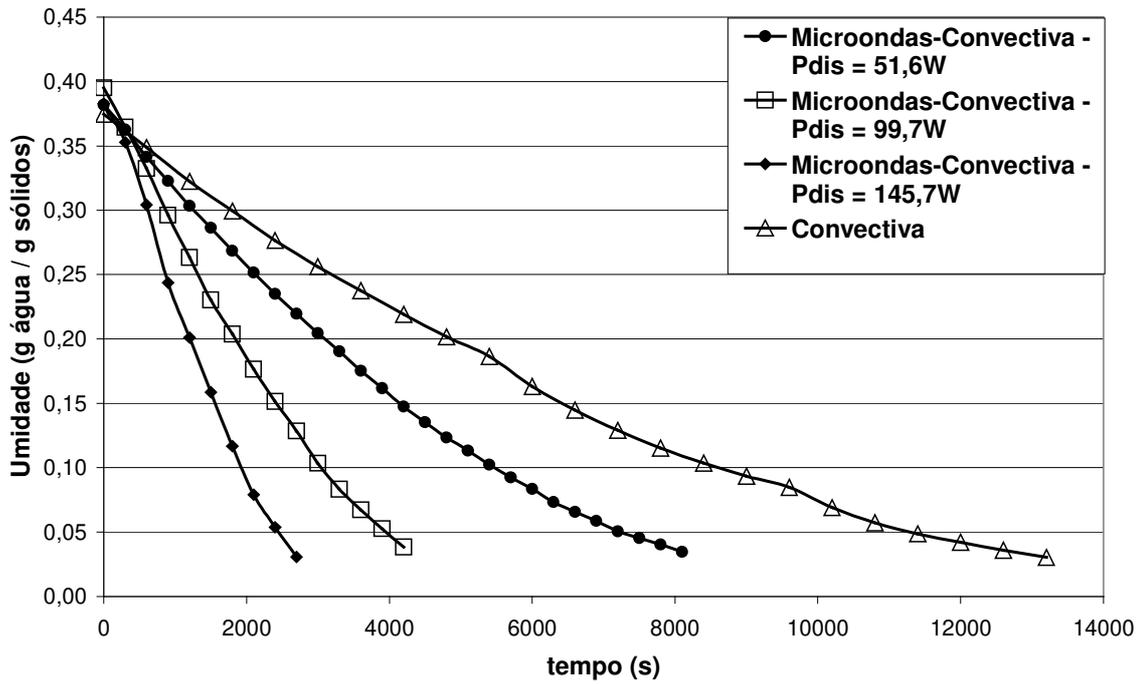


Figura 5.4: Evolução da umidade no processo a ar quente e a ar quente assistido a microondas em função do tempo.

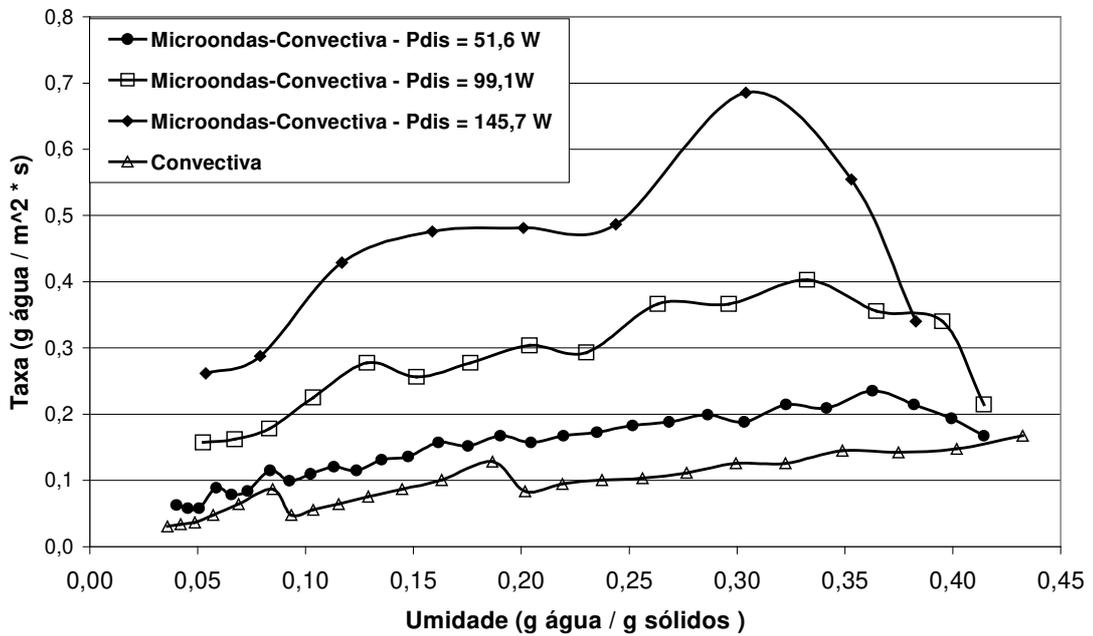


Figura 5.5: Evolução da taxa de secagem para o processo a ar quente e ar quente assistido a microondas em função da umidade do produto.

A partir dos valores da umidade inicial do material, da umidade a um instante e da umidade de equilíbrio, traçou-se a Figura 23 em função da taxa de secagem. A umidade de equilíbrio do granulado foi determinada experimentalmente até seu peso constante em uma estufa com circulação forçada a 70°C. Seu valor é de 0,36% b.s.

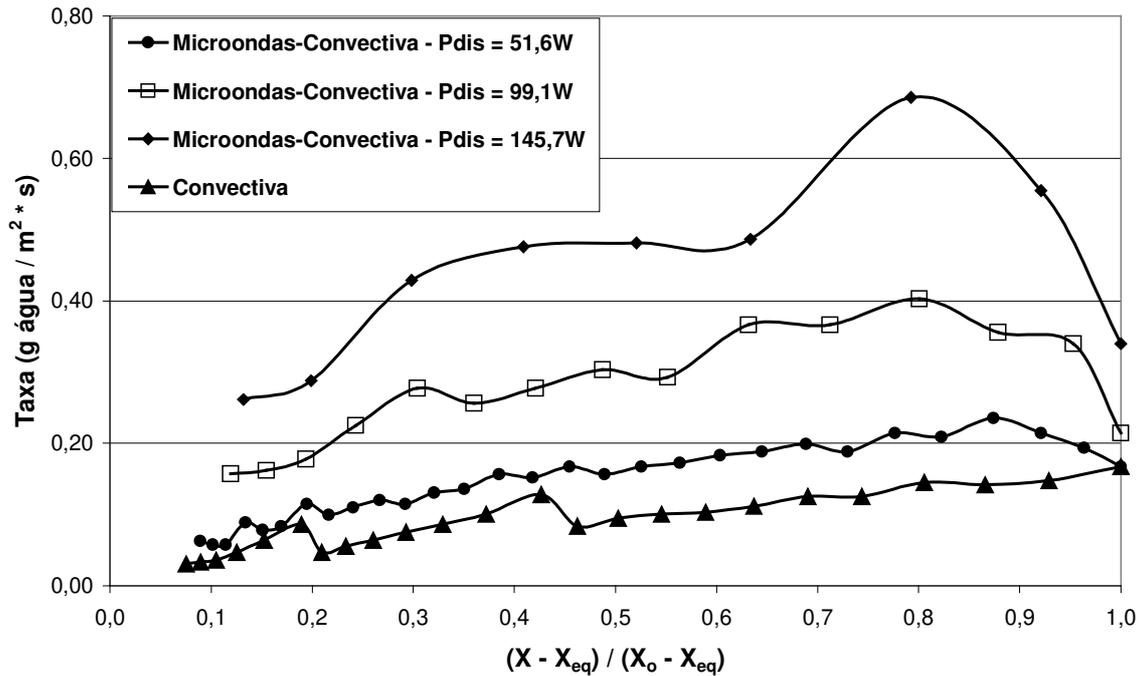


Figura 5.6: Evolução da taxa de secagem para o processo a ar quente e ar quente assistido a microondas em função do adimensional de umidade.

Observou-se nos gráficos de taxa de secagem, que as curvas correspondentes às secagens convectiva e convectiva assistida a microondas, apresentaram uma evolução linear decrescente, com exceção da curva do experimento a ar quente e microondas com  $P_{dis}$  igual a 145,7W. Neste caso, a curva mostrou um pico acentuado no início da secagem e na seqüência voltou a apresentar uma evolução decrescente. Isto é característico do aquecimento por microondas, onde devido a maior quantidade de água disponível no produto, gera-se uma pressão interna grande ocasionando uma “expulsão” da água, de acordo com acoplamento de energia do produto, conforme já discutido anteriormente (Figura 2.4), onde na curva

característica de taxa de secagem dielétrica tem-se um período de aumento de pressão [LYONS et al, 1972].

#### **5.4.2. Resultados dos experimentos realizados em leite fluidizado com e sem a aplicação da energia de microondas**

Os experimentos de secagem em um leite fluidizado realizaram-se sem a aplicação de microondas, com aplicação de microondas à potência disponível para o material de 28,1W e à potência disponível de 47,2W, com cinco repetições para cada. Todos os ensaios foram desenvolvidos de maneira que o produto atingisse umidade final em torno de 3% b.s. Os resultados da temperatura e da umidade do produto estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Temperatura final e umidade final do produto depois da secagem em um leite fluidizado com e sem a aplicação de microondas.

	<b>P<sub>dis</sub></b> <b>(W)</b>	<b>Temperatura final produto</b> <b>(°C)</b>					<b>Umidade final produto</b> <b>(% b.s.)</b>				
<b>Leito fluidizado</b>	--	30	32	35	37	31	3,70	3,68	3,91	2,90	3,09
<b>Leito fluid. + Microondas</b>	28,1	29	31	38	35	33	4,00	3,93	2,95	3,03	3,41
<b>Leito fluid. + Microondas</b>	47,2	38	34	37	32	38	3,22	3,22	3,82	3,19	2,46

Os experimentos tiveram o mesmo tempo de duração de 2,5 minutos, não tendo sido diferentes os resultados obtidos pela secagem em leite fluidizado com e sem a aplicação de microondas.

A fim de verificar se estava havendo acoplamento de energia pelo material dentro da cavidade, durante os ensaios realizados, alguns testes foram feitos sem a passagem de ar,

apenas com a emissão de microondas, verificando-se a temperatura e a umidade do produto em intervalos diferentes de tempo (Tabela 3).

Tabela 3: Valores de temperatura e umidade em diferentes tempos em um leito fixo com aplicação de microondas

	$P_{dis} = 28,1W$			$P_{dis} = 47,2W$		
	2,5min	5,0min	10min	2,5min	5,0min	10min
<b>Temperatura final (°C)</b>	27	34	33	37	47	50
<b>Umidade final (% b.u)</b>	23,70	23,39	23,01	23,16	22,37	20,45

Notou-se que os valores de temperatura aumentaram com o tempo de exposição crescente do material ao campo eletromagnético e a umidade diminuiu. Essa tendência foi um pouco maior para a potência maior. Entretanto, esta diferença é muito sutil. Praticamente entre cinco e dez minutos de exposição a microondas, não causa grande diferença de umidade e de temperatura para uma mesma potência disponível, conforme apresentado na tabela acima. E mesmo comparando-se entre os dois valores de potência, essa diferença também é pequena, Considerando-se que a massa de material foi 6 gramas, expô-la durante 10 minutos a microondas e obter redução de umidade de menos de 5% é muito pouco. Deste modo, conclui-se que não houve um bom acoplamento da energia disponível de microondas pelo produto, sendo esta refletida para o magnetron, pois as temperaturas de entrada e de saída da carga d'água se mantiveram constante. Este fato pode ser confirmado se analisarmos um gráfico de potência absorvida versus volume de material [MUDGET, 1982] (Anexo 2), que mostra que praticamente não ocorre acoplamento para pequenos volumes dentro de um forno.

Deste modo, verificou-se que o equipamento usado não apresentou condições adequadas, não permitindo uma verdadeira avaliação da influência das microondas na secagem em leito fluidizado do granulado composto pela HCT.

#### **5.4.3. Resultados dos experimentos realizados em um secador a vácuo com assistência da energia de microondas**

Serão apresentados neste item os resultados obtidos pela secagem a vácuo e microondas do granulado, realizados no Centre de Poudres et Procédés, Albi. Os experimentos foram realizados a 20W de potência incidente, 1,4g de material e a partir de dois níveis de pressão absoluta, 50 e 75mbar.

##### **5.4.3.1. Cinética de Secagem**

Os valores da massa do material foram registrados por aquisição de dados num intervalo de 5 segundos. Os experimentos foram realizados em cinco repetições. Os gráficos de massa do produto em função do tempo, de curva de secagem e de taxa de secagem nos experimentos realizados na pressão de 50mbar são apresentados a seguir. O produto encontrava-se com umidade inicial entre 21 – 25% b.s.

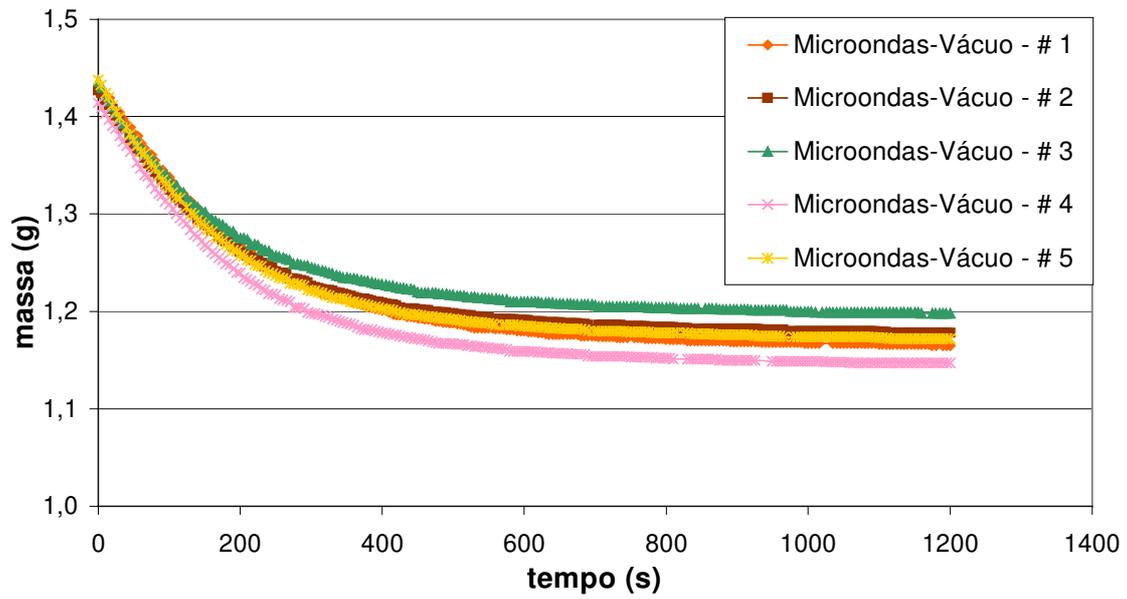


Figura 5.7: Evolução da massa em função do tempo observado nos cinco ensaios realizados na pressão de 50mbar.

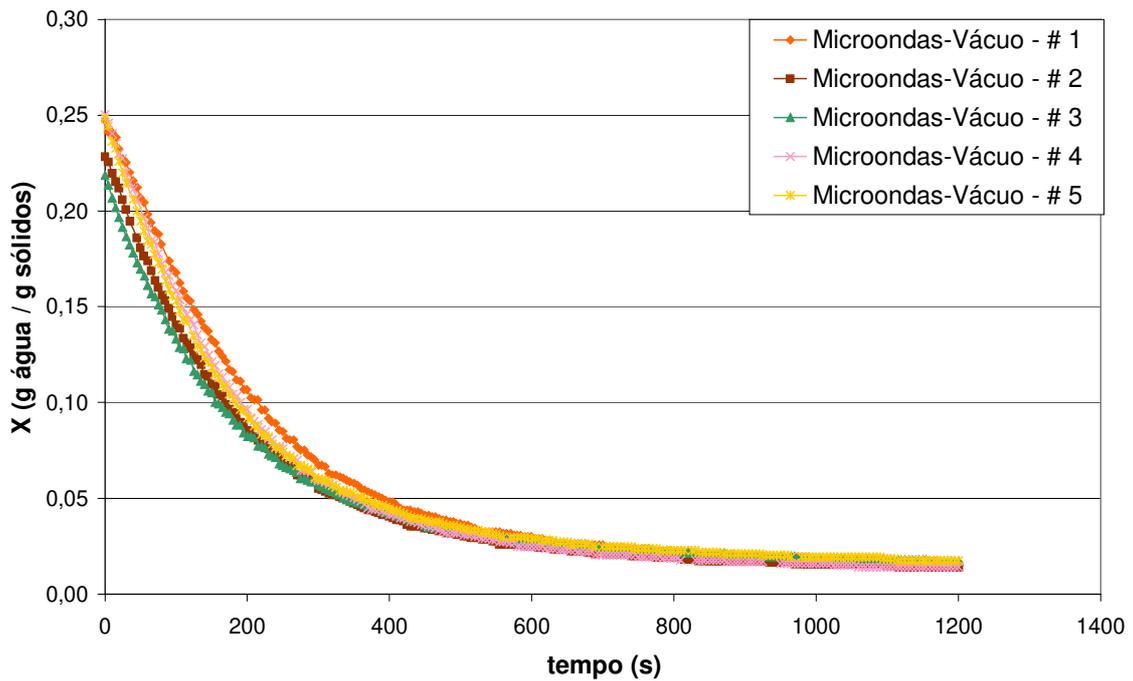


Figura 5.8: Evolução da umidade em função do tempo, observado nos cinco ensaios realizados na pressão de 50mbar.

A partir da Figura 5.8 pôde-se observar que no início da secagem foi eliminada a maior parte de água, o que se passou até o tempo médio de 400s (7 minutos). O granulado nesse período de 7 minutos partiu de uma umidade inicial entre 21 a 25% b.s. para uma umidade média de 4%, sendo que nos últimos 800s (13min) o granulado perdeu menos de 2,5%. No final dos 1200s o produto apresentou um teor de água de 1,6% b.s. A umidade final desejada de 3% foi obtida no tempo médio de 550s (9min). A partir da isoterma de sorção constatou-se que o material possui água não fortemente ligada, com o teor de umidade acima de 3%. Esse fato pode explicar a maior facilidade de secagem até este valor de umidade.

Para traçar as curvas características de taxa de secagem em função da umidade  $X$  do granulado HCT em base seca, foram calculados os valores de  $Tx_{secagem}$  em cada ponto. A derivada de  $X$  em função do tempo foi calculada entre dois pontos consecutivos. As curvas características foram então traçadas a partir da média de 10 pontos consecutivos, de modo a deixar a curva mais visível. A área de contato do porta – amostra com o produto é de  $0,000314m^2$ .

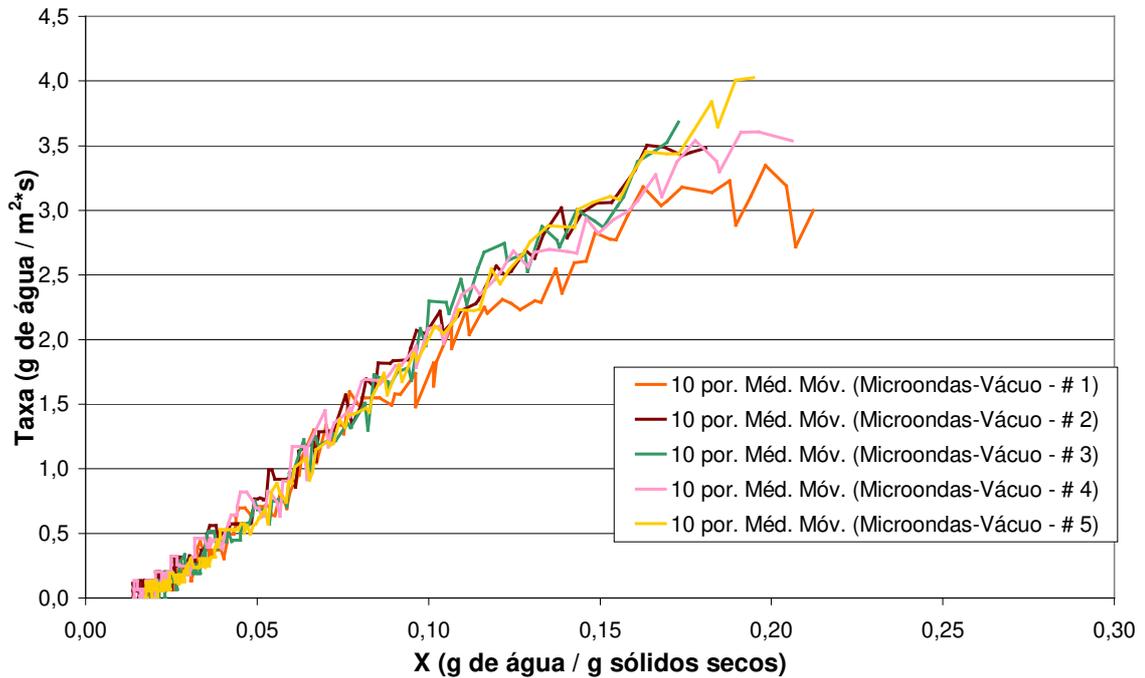


Figura 5.9: Evolução das taxas de secagem em função da umidade, observada nos cinco ensaios realizados na pressão de 50mbar.

Pôde-se notar que a evolução da taxa em função do X é linear decrescente. Calculando-se a constante de migração  $k_{50}$  em  $s^{-1}$ , tem-se:

$$\frac{dX}{dt} = k_m \cdot X, \text{ sendo } k_{50\text{média}} = 4,891s^{-1}$$

Os mesmos gráficos foram traçados para os experimentos realizados na pressão absoluta de 75mbar. Realizaram-se com cinco repetições e o material estava com umidade inicial entre 25 – 28% b.s. A umidade inicial do granulado submetido ao processo a uma pressão de 75mbar era ligeiramente maior em comparação à do granulado dos experimentos realizados na pressão de 50mbar (21 a 25% b.s.).

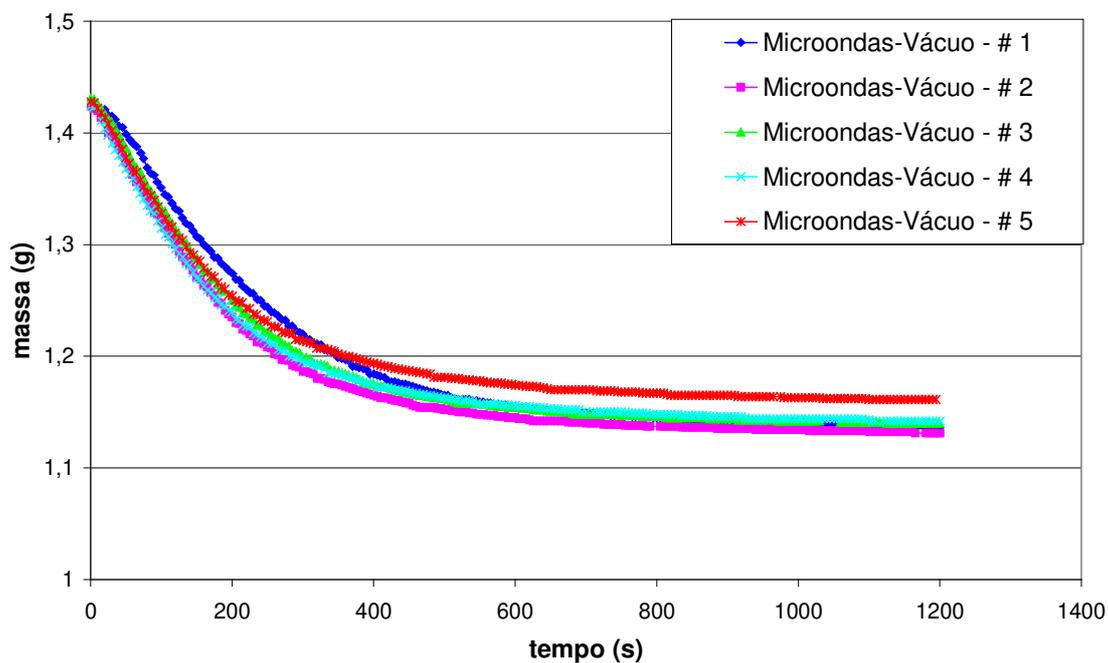


Figura 5.10: Evolução da massa em função do tempo, observada nos cinco ensaios realizados na pressão de 75mbar .

Pela Figura 5.11 observou-se que nos primeiros 500s (8min), o produto atingiu umidade em torno de 4%b.s..No final dos 1200s o produto apresentou um teor de água de 2,0% b.s. A umidade final desejada de 3% foi obtida no tempo médio de 650s (11min).

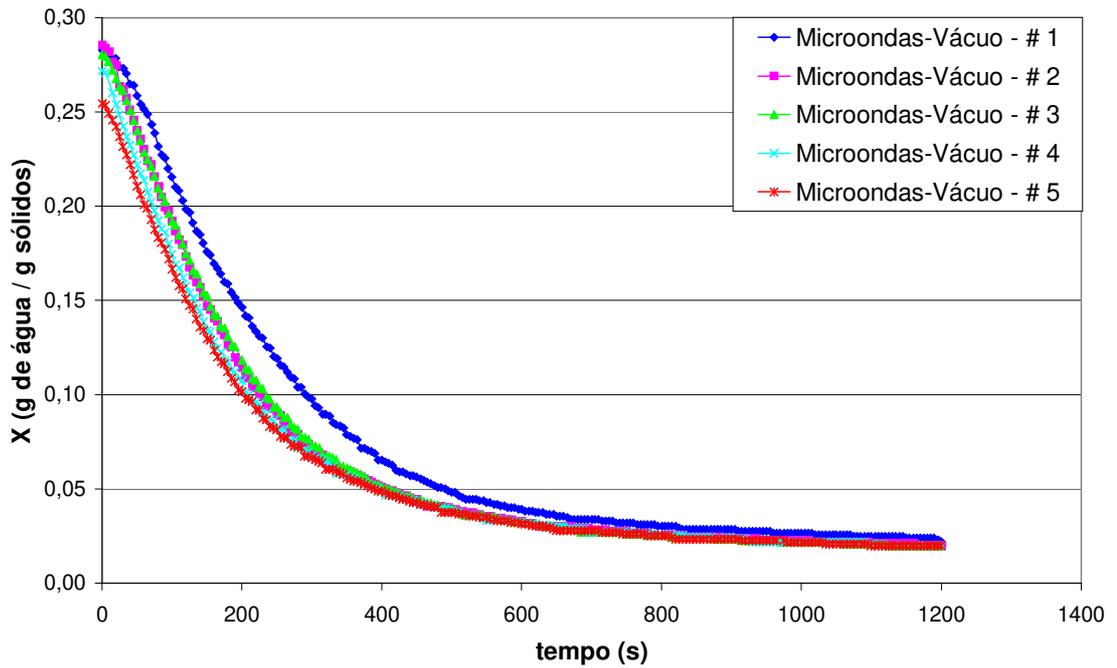


Figura 5.11: Evolução da umidade em função do tempo, observada nos cinco ensaios realizados na pressão de 75mbar.

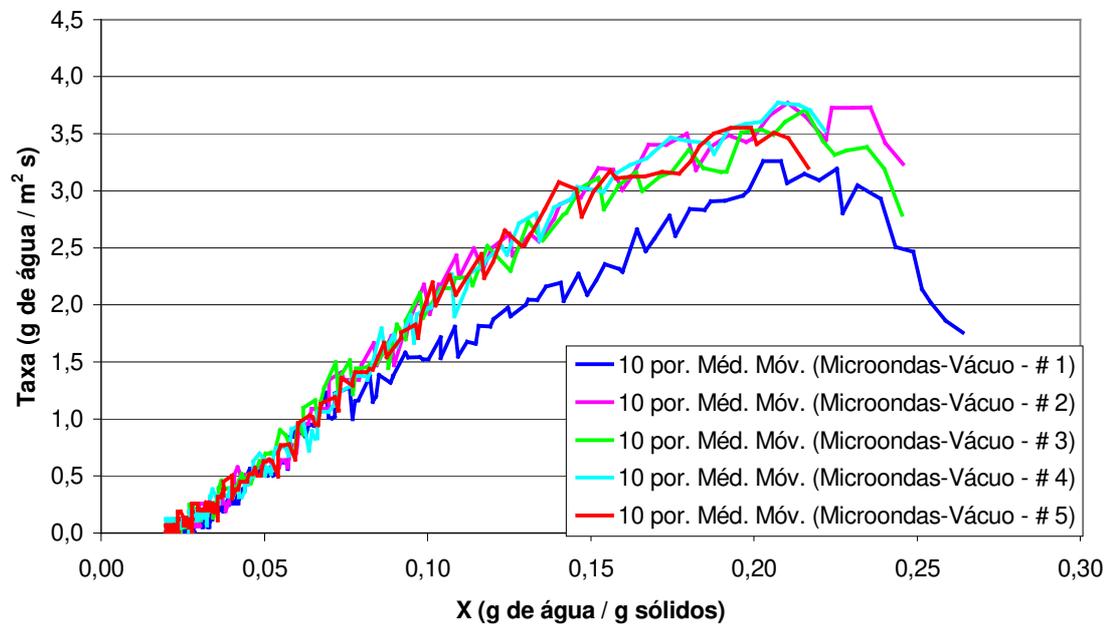


Figura 5.12: Evolução das taxas de secagem em função da umidade, observada nos cinco ensaios realizados na pressão de 75mbar.

Observou-se pela Figura 5.12 uma taxa crescente inicial. Nos experimentos realizados a pressão absoluta de 75mbar, a umidade inicial do material estava ligeiramente maior que na pressão de 50mbar. E a energia unitária requerida para evaporação é menor em um vácuo menor, o valor da entalpia de vaporização da água na pressão de 50mbar é de 2423,8kJ/kg e na pressão de 75mbar é de 2406,1kJ/kg. . Provavelmente a taxa de secagem inicial crescente para a pressão de 75 mbar comparada à pressão de 50 mbar ocorreu devido à este maior teor de água, com a mesma disponibilidade de energia.

Após o período inicial, a evolução da taxa de secagem é globalmente linear decrescente até o final da secagem, sendo a constante de migração  $k_{75m\acute{e}dia} = 5,398 \text{ s}^{-1}$ .

Os resultados obtidos para as duas pressões apresentaram boa reprodutibilidade. Estão apresentadas as médias dos cinco ensaios para cada pressão a fim de se verificar a influência da pressão na cinética de secagem do granulado. A Figura 5.13 representa a curva de secagem a partir das médias e foi traçada com o eixo da ordenada em adimensional,  $(X - X_{eq}) / (X_o - X_{ea})$ . As umidades de equilíbrio usadas para esses cálculos foram correspondentes às umidades finais alcançadas nos experimentos realizados às pressões de 50 e 75mbar, sendo elas respectivamente 1,6 e 2,0%. As curvas foram traçadas a partir da mesma umidade inicial.

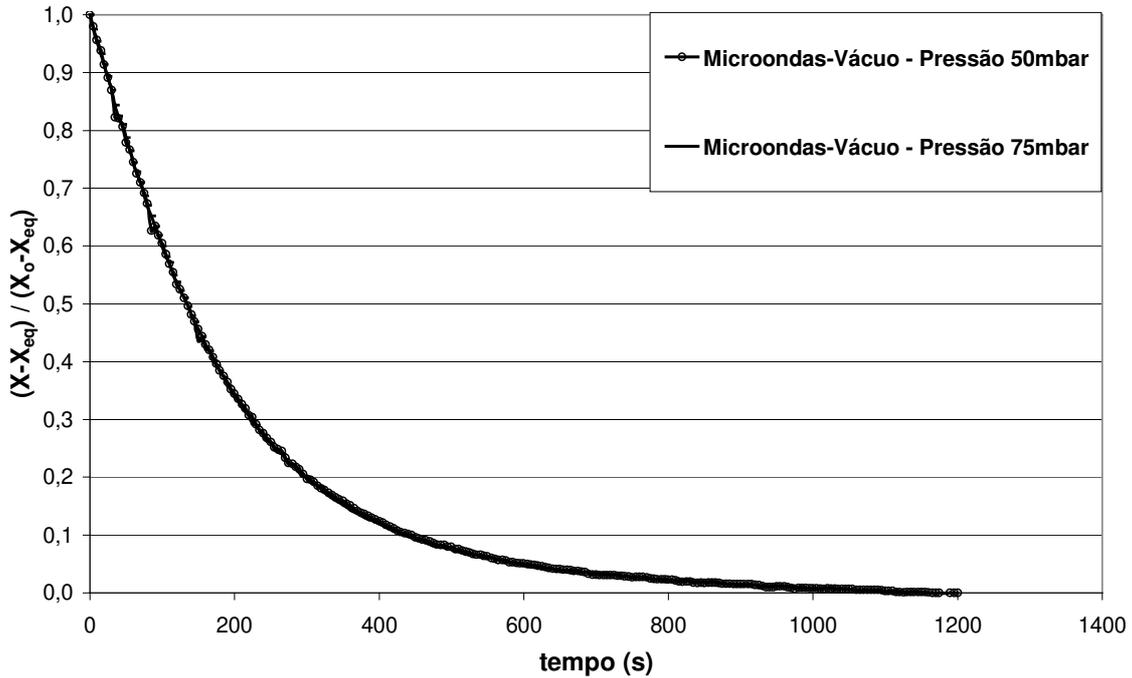


Figura 5.13: Evolução do adimensional de umidade em função do tempo, a 50 e 75mbar.

De acordo com o gráfico acima, pôde-se observar que a evolução de perda de água em função do tempo foi igual para as duas pressões.

As Figuras 5.14 e 5.15 representam a curva de taxa de secagem a partir das médias dos cinco experimentos em função do tempo e adimensional de umidade respectivamente. Para deixar as curvas mais “limpas”, foram traçadas a média entre dez pontos consecutivos. As taxa de secagem foram semelhantes para as duas pressões.

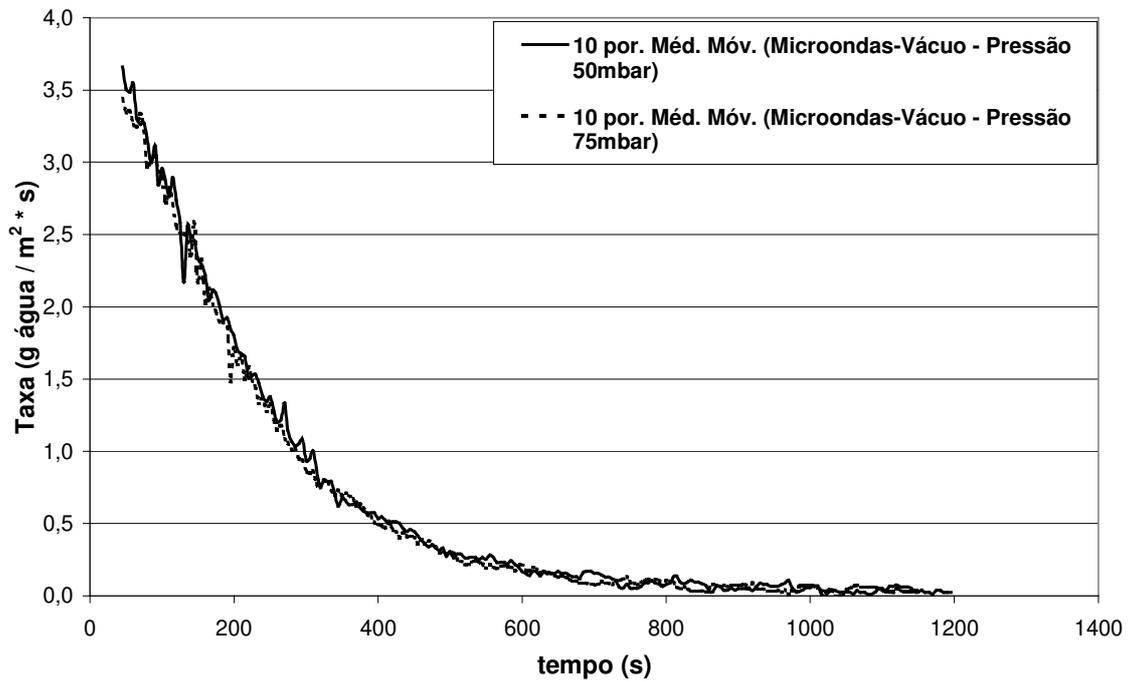


Figura 5.14: Evolução de taxa de secagem em função do tempo, pressão de 50 e 75mbar.

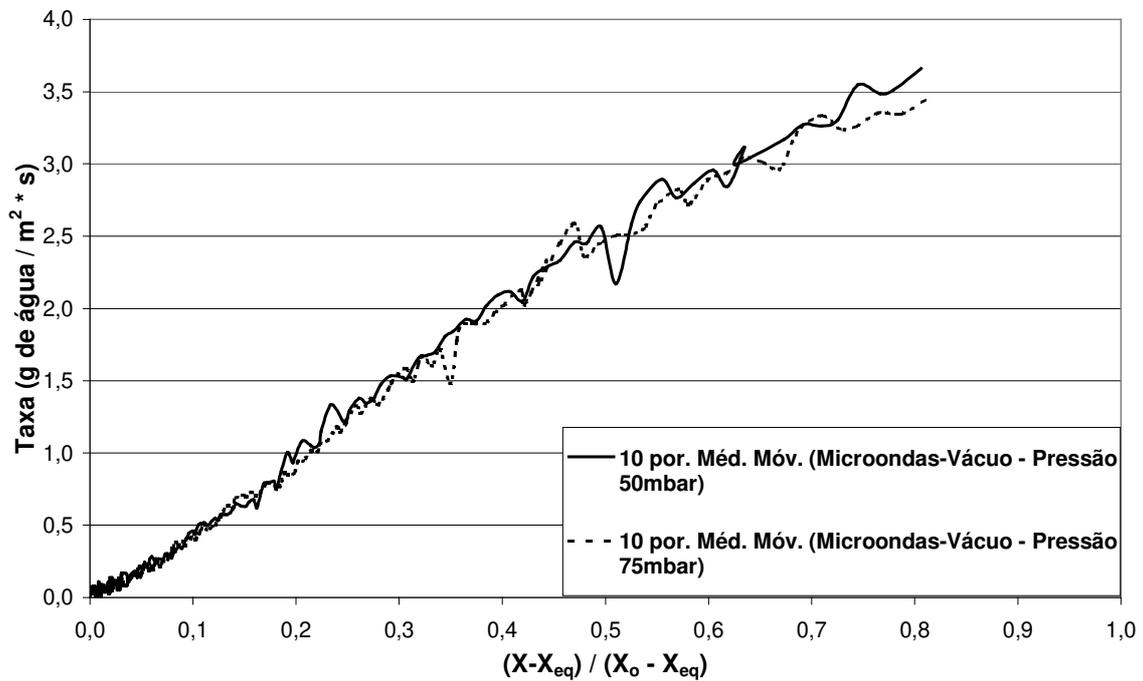


Figura 5.15: Evolução da taxa de secagem em função do adimensional de umidade, nas pressões de 50 e 75mbar.

#### **5.4.3.2. Temperatura**

As Figuras 5.16 e 5.17 apresentam as evoluções da temperatura da amostra durante a secagem a vácuo e microondas em função do tempo e da umidade, respectivamente nas pressões 50 e 75mbar. Os resultados foram obtidos por um termopar, com desligamento do sistema, realizando-se a leitura em seis intervalos de tempo. Para cada leitura da temperatura, iniciava-se um novo experimento. Os gráficos a seguir apresentam a média dos ensaios realizados em triplicatas para cada intervalo de tempo, nas duas pressões de trabalho.

São mostradas também nas figuras as temperaturas de ebulição da água nas pressões de 50 e 75mbar, sendo elas respectivamente 32,88°C e 40,16°C. Observou-se que, na pressão de 75mbar, a temperatura do produto foi inferior à temperatura de ebulição da água até bem próximo do final da secagem. Deste modo, pode-se dizer que a secagem do granulado para as duas pressões fez-se em um regime de evaporação. Já na pressão de 50mbar, nos nove primeiros minutos (540s) a temperatura do produto era inferior à temperatura de ebulição da água, nos onze minutos restantes a temperatura do produto foi superior. Entretanto, a umidade do produto atingia valores próximos de 2%, ou seja, restava pouca água no material, os outros constituintes do granulado passaram a absorver microondas e com isso aumentou a temperatura do produto. Salienta-se que a temperatura não era uniforme dentro do porta-amostra e que foram registrados os valores máximos das temperaturas para cada intervalo de tempo estudado.

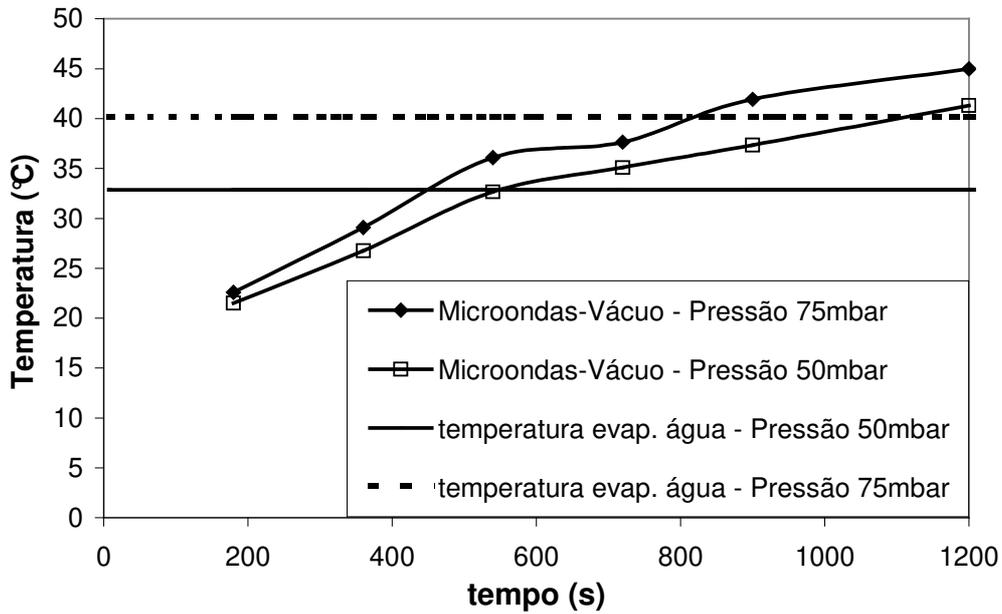


Figura 5.16: Evolução da temperatura em função do tempo, na secagem a vácuo para as pressões de 50 e 75mbar.

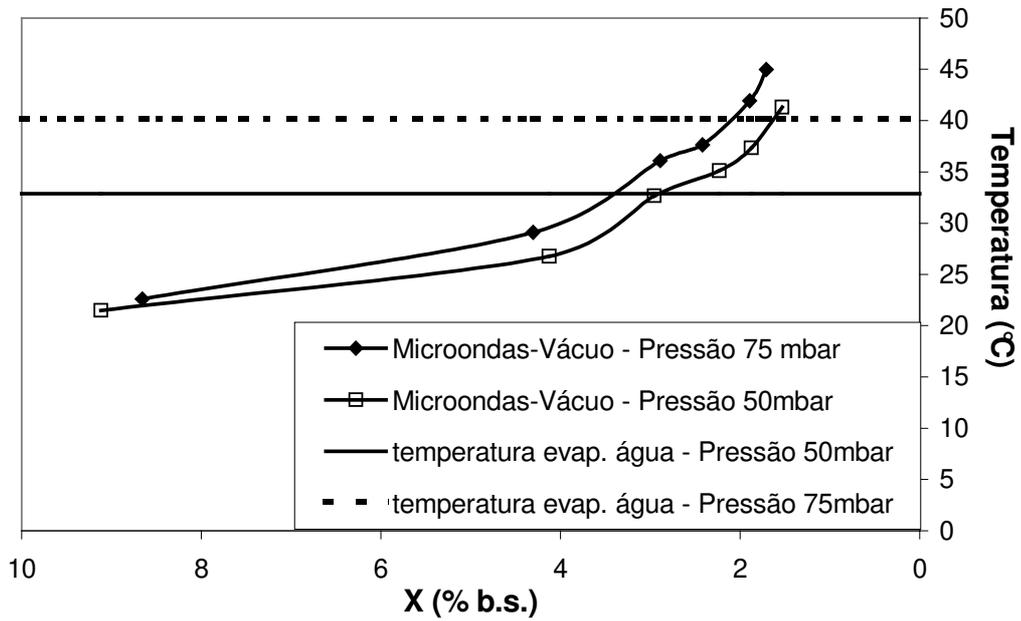


Figura 5.17: Evolução da temperatura em função da umidade, na secagem a vácuo para as pressões de 50 e 75mbar.

### **5.4.3.3. Potências absorvidas**

Durante a secagem a vácuo e microondas, o aparelho utilizado foi disponibilizado equipado com um sistema de monitoramento e registro da potência de microondas, originalmente expressa pelo valor obtido da diferença da potência incidente menos a refletida e menos a residual, o que resultava no valor da potência absorvida pelo material. Entretanto, ao tentar monitorar a potência absorvida, o valor obtido diretamente das medidas de potência incidente, refletida e residual e calculado pela diferenças dos valores destas três pelo programa computacional, estava acumulando erro experimental, o que impediu a sua utilização. Recorreu-se, então, ao expediente de monitorar a potência residual sob duas condições: com o porta-amostra vazio e cheio. Operando com o porta-amostra vazio, verificou-se que a potência residual era estável na faixa dos 20W (potência disponível para o produto). Operando com o porta-amostra preenchido por material, o valor da potência residual varia com o tempo em função da potência absorvida pelo material. Pela diferença das potências residuais do porta-amostra vazio e cheio, calculou-se a potência absorvida pelo material.

Os comportamentos das curvas da Figura 5.18 mostram um maior consumo de potência pela amostra em um vácuo menor.

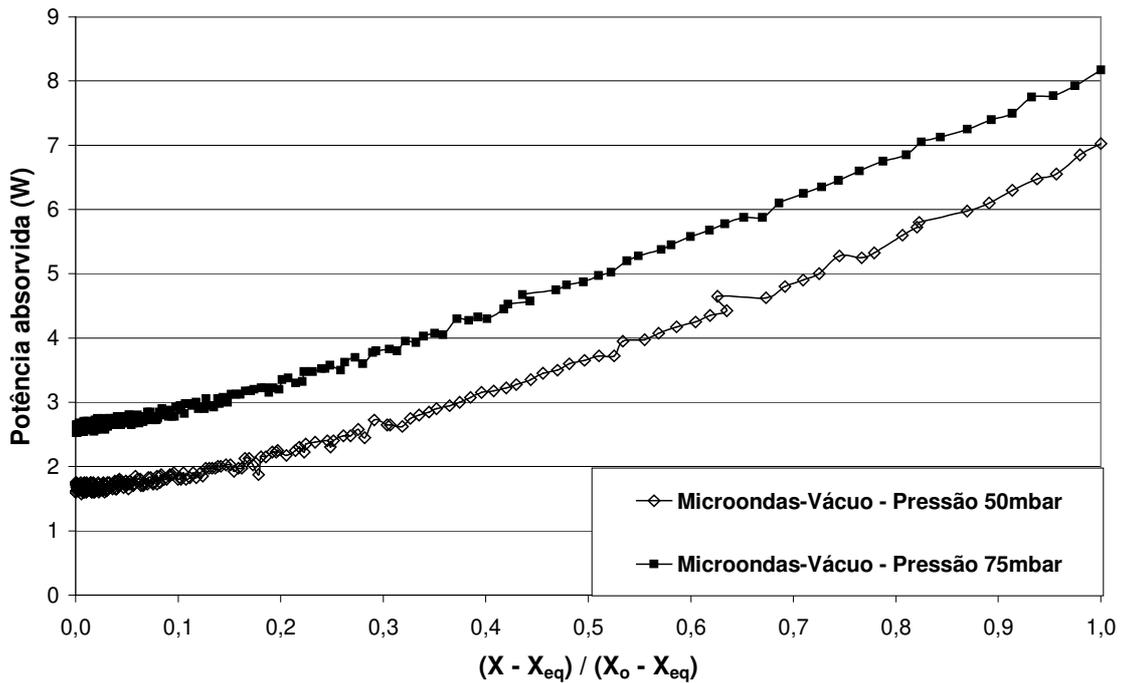


Figura 5.18: Evolução da potência absorvida pelo material em função do adimensional de umidade nas pressões de 50 e 75mbar.

Notou-se uma maior absorção de potência nos experimentos realizados em um vácuo menor, ou seja, na pressão absoluta de 75mbar. O fato da potência no experimento a 50 mbar ter sido menor pode ser provavelmente explicado pela vaporização da umidade ter recebido um impulso adicional pelo maior diferencial de pressão compensando a menor potência absorvida e mantendo praticamente iguais as taxas de secagem sob as duas pressões (50 e 75 mbar).

A Figura 5.19 apresenta a razão da potência absorvida e da água disponível no produto traçada em função dos valores reais de umidade. De acordo com o gráfico, pode-se dizer que para a água ligeiramente ligada, a potência absorvida por unidade de massa de água do produto é constante. Restando pouca água internamente ao produto, sendo esta água mais fortemente ligada, a potência absorvida por unidade de massa de água aumenta de maneira drástica, sendo também absorvida pelos outros componentes do granulado. Na Figura 5.20 pode-se observar o gráfico com os valores do adimensional de umidade.

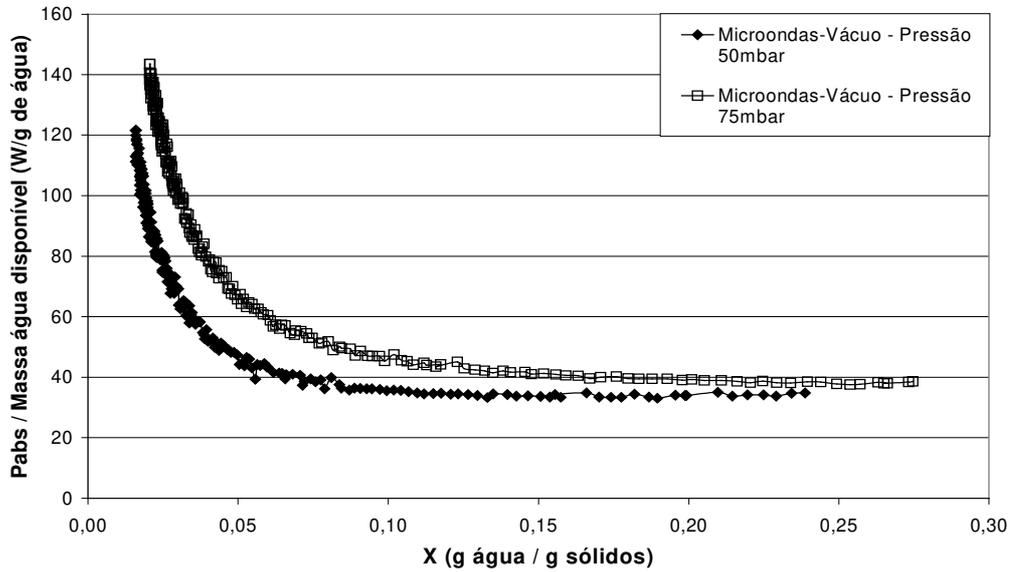


Figura 5.19: Evolução da razão da potência absorvida / quantidade de água disponível do produto, em função da umidade.

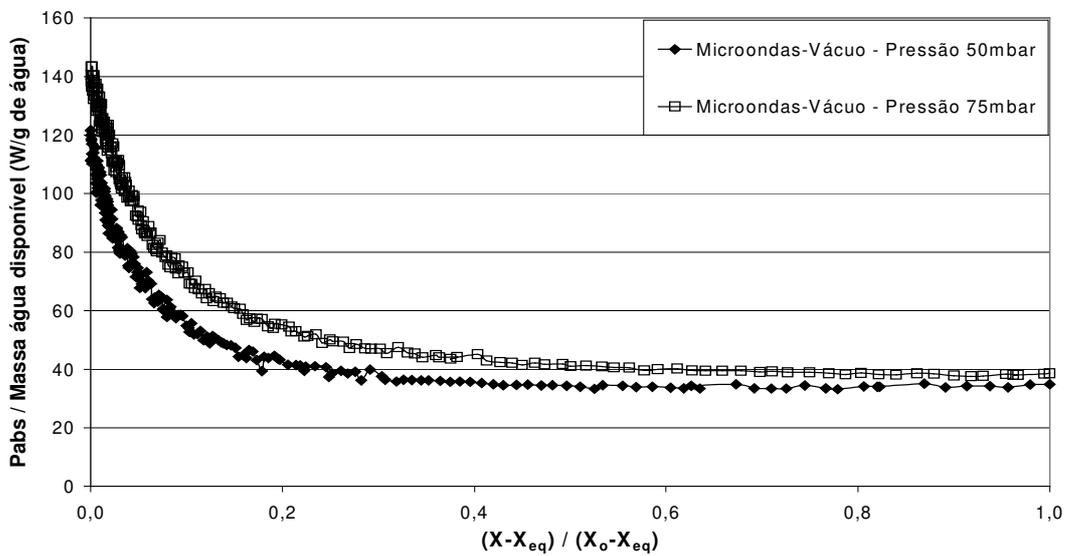


Figura 5.20: Evolução da razão da potência absorvida / quantidade de água disponível do produto, em função do adimensional de umidade.

### **5.5. Comparações dos processos de secagem**

Fez-se uma comparação entre os processos a ar quente com e sem a aplicação de microondas em um secador a bandeja e o processo a vácuo e microondas. A relação entre a quantidade de material inicial e a área de contato do porta-amostra com o produto para a secagem a vácuo e microondas, a secagem convectiva assistida a microondas e a secagem convectiva sem microondas foram de  $4522,3\text{g/m}^2$ ,  $4709,6\text{g/m}^2$  e  $4682,3\text{g/m}^2$  respectivamente, ou seja, os valores são da mesma ordem de grandeza.

O tempo obtido no processo convectivo assistido a microondas no experimento que apresentou maior taxa de secagem (teste # 3,  $P_{dis} = 145,7\text{W}$  – Tabela 1 – pg 70) foi de 45 minutos, para secar o produto num intervalo de umidade médio de 42 a 3% b.s..No processo a vácuo e microondas, o tempo foi de 20 minutos para secar o produto no intervalo médio de umidade de 25 a 1,6 – 2,0% b.s.. Comparando-se com os mesmos intervalos de umidade, tem-se:

- no processo a vácuo e microondas: umidade de 25 a 3%, tempo necessário = 9 minutos;
- no processo convectivo assistido a microondas: umidade de 25 a 3%, tempo necessário = 30 minutos;
- no processo convectivo: igualmente para o intervalo de 25 a 3% , tempo necessário = 205 minutos.

Comparando os dois últimos processos com o processo a vácuo e microondas, este último apresentou uma diminuição média de 3 vezes em relação a secagem convectiva assistida a microondas em um secador de bandeja e de 22 vezes em relação a secagem convectiva em um secador de bandeja.

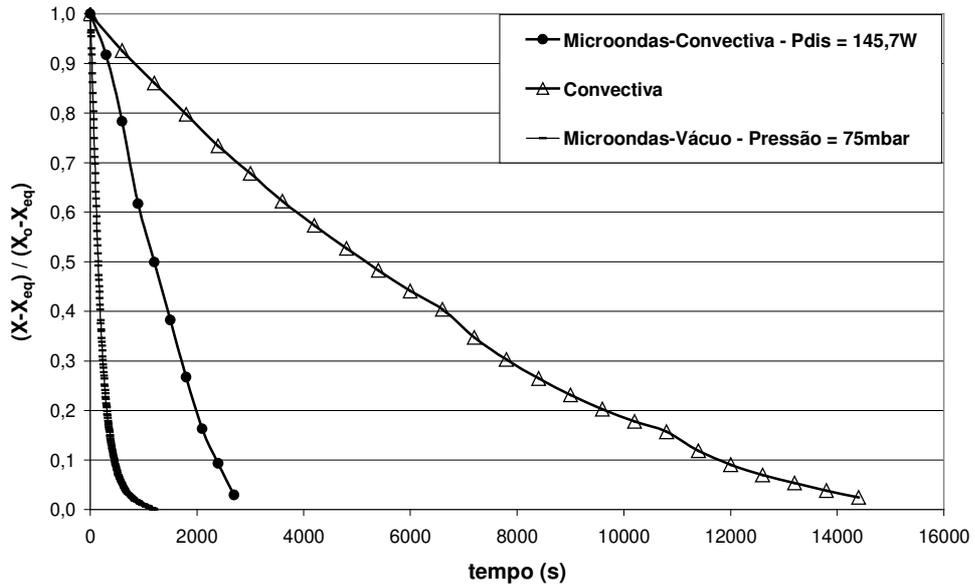


Figura 5.21: Evolução do adimensional de umidade em função do tempo para os processos em um secador de bandeja com e sem a aplicação de energia de microondas e em um secador a vácuo e microondas.

As taxas de secagem para os três processos estão apresentadas na Figura 5.22.

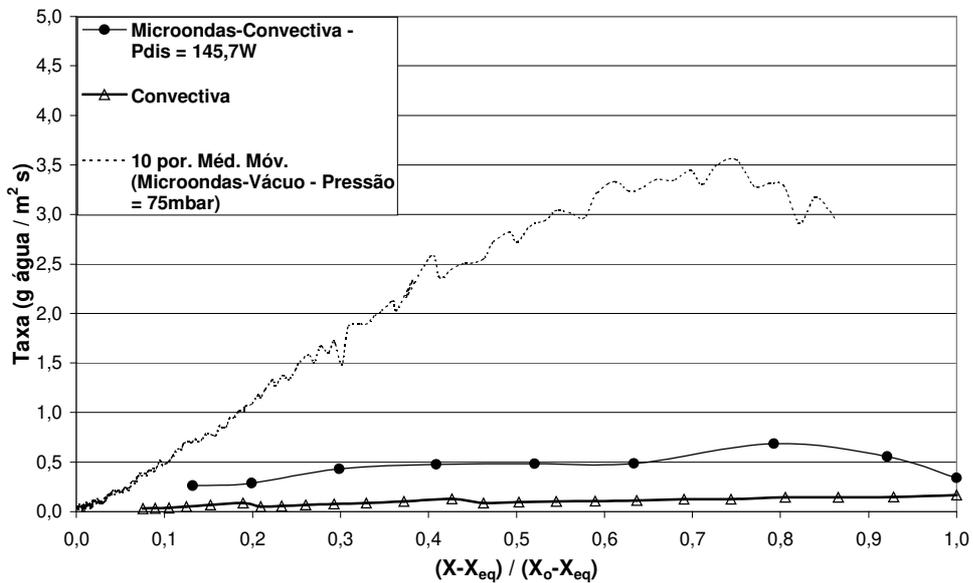


Figura 5.22: Evolução da taxa de secagem para os processos em secador de bandeja com e sem a aplicação de energia de microondas e em um secador a vácuo e microondas.

Em relação aos níveis de potência disponíveis, foi trabalhado no processo a ar quente e microondas ( $P_{dis} = 145,7$  – teste # 3) com a densidade de potência inicial de 494,9W/kg e para o processo a vácuo e microondas com 4929,6W/kg para os experimentos a 50mbar e 6690,1W/kg na pressão de 75mbar. É necessário salientar o fato que a configuração das ondas em um guia de onda (configuração monomodal) é diferente da configuração em uma cavidade (configuração multimodal). Deste modo, a potência real absorvida pelo produto durante o processo convectivo assistido a microondas é difícil de ser avaliada e, portanto, não foi disponibilizado neste trabalho.

A grande diferença entre os valores de taxa de secagem é devida provavelmente à também grande diferença entre as densidades de potência dos dois processos estudados com a aplicação de energia de microondas. As microondas podem gerar além da migração capilar e difusional, uma taxa devida às pressões gasosas dentro do produto [LIONS, 1972; PÉRÉ, 1999]. Além disso, o vácuo auxiliou nas transferências de massa. Isto porque, fez-se um experimento no secador a vácuo e microondas, porém fazendo-se uso apenas do vácuo. O tempo correspondente ao processo a vácuo, sem a aplicação de microondas foi de 2 horas, em contraste com 4 horas no processo convectivo.

Um outro fator a observar é a temperatura. O produto tratado em um processo a ar quente assistido a microondas a uma densidade de potência inicial de 484,9W/kg (teste #3) apresentou a temperatura máxima de 65°C e o produto tratado a vácuo e microondas a uma densidade de potência inicial de 6690,1W/kg apresentou a temperatura máxima de 45°C. A aplicação do vácuo permitiu trabalhar com densidades de potências mais elevadas, porém com temperaturas do produto mais baixas. Os valores de densidade de potência obtidos durante o processo de secagem a vácuo e microondas estão apresentados na Figura 5.23.

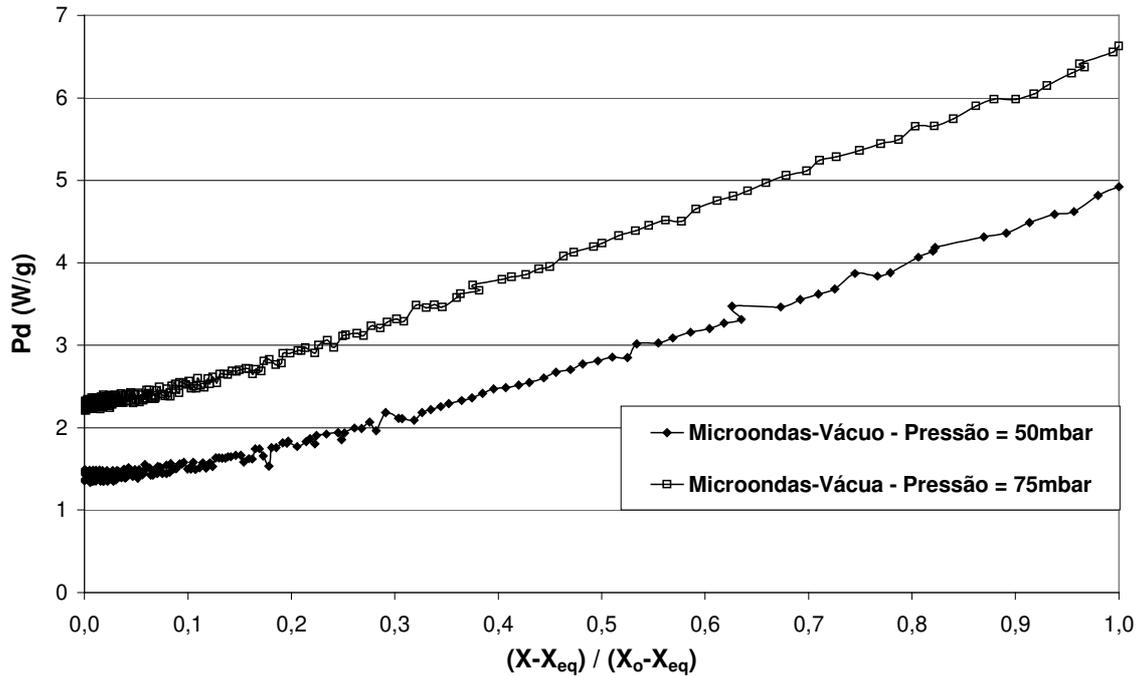


Figura 5.23: Evolução da densidade de potência em função do adimensional de umidade durante a secagem a vácuo e microondas nas pressões de 50 e 75mbar.

O tempo observado no leito fluidizado para secar o produto com umidade inicial de aproximadamente 33% b.s. até um teor médio de 3% foi de 2,5 minutos. As temperaturas do produto depois do processo se encontraram baixas, devido à grande taxa de evaporação de água. Desta forma nota-se que o processo pode ser muito interessante para a secagem do granulado.

Entretanto, verificou-se que o equipamento não apresentou condições adequadas para a obtenção de resultados mais conclusivos a respeito da aplicação das microondas durante o processo de secagem e nem para o estudo do leito fluidizado.

Foi observado que este material apresentou dificuldades na formação do leito e que ocorreu perda de finos durante sua fluidização. Porém, provavelmente a partir de um granulado de distribuição granulométrica mais uniforme, como o do granulado estudado na École de Mines d'Albi, a fluidização do produto pudesse ocorrer melhor. Primeiro, devido à distribuição

mais uniforme, sem tanta diferença entre os tamanhos do granulado, poderia ser mais fácil controlar o início da fluidização e não haver muita perda de finos como foi verificado durante os ensaios e segundo, devido à umidade inicial menor do produto.

Outro fator a ser discutido é em relação ao processo de secagem convectiva a ar quente obtido na FURP. O processo nesta fábrica é desenvolvido em estufa com circulação forçada de ar quente a 70 °C e o tempo gasto com a etapa de secagem é de aproximadamente sete horas. Este tempo pode ainda ser superior dependendo da etapa anterior de granulação. Nem sempre os granulados obtidos após a granulação apresentam o mesmo teor de umidade, isto ocorre em função dos pós-constituintes, amido de milho, manitol e princípio ativo, que não são obtidos sempre dentro de um mesmo padrão. Desta forma, a quantidade de adição de água ideal é determinada em cada granulação pela experiência e percepção do funcionário encarregado desta etapa. Vê-se, portanto, a importância do conhecimento dos parâmetros de secagem que resultem em menores tempos, mantendo a qualidade do produto, mas também a importância da caracterização do material a ser seco.

Neste trabalho, foram estudados e podem ser propostos três processos para a secagem do granulado farmacêutico Hidroclorotiazida. Primeiro, o processo convectivo a ar quente, cujo tempo de processamento foi de 4 horas para secar o produto de 42 a 3% de umidade (b.s.), a temperatura do produto foi mantida abaixo do nível requerido de 70 °C, preservando assim o princípio ativo. Outro processo estudado foi à secagem convectiva a ar quente assistida a microondas, cujo tempo para secar o produto no mesmo intervalo de umidade do primeiro foi de 45 minutos e a temperatura do produto foi igualmente mantida abaixo do nível requerido de 70 °C. Destes dois processos estudados, como o granulado foi

cedido pela FURP, o produto apresenta as características de compressão já previamente estabelecidas. O último processo proposto neste trabalho é o referente à secagem a vácuo assistida a microondas. Neste caso o produto foi granulado em laboratório, o tempo do processo de secagem foi de 20 minutos, as temperaturas obtidas estavam dentro do nível desejado. Entretanto a umidade inicial estava na faixa de 25% b.s., o que representa um ganho de energia gasta na secagem. O fato da menor umidade e conseqüentemente grânulos de diâmetro menores, não influenciaram nas condições para a compressão, que se mostraram adequadas, como será discutido no próximo item 5.7.

Neste caso, nas propostas para os processos assistidos a microondas, verificou-se viabilidade técnica em escala laboratorial, havendo a necessidade de um estudo de viabilidade econômica a partir de uma ampliação de escala.

### 5.6. Visualização por microscopia eletrônica de varredura dos granulados

A Figura 5.24 mostra a imagem dos grânulos úmidos (25 - 28%b.s.) obtidos em Albi, pela metodologia de microscopia eletrônica de varredura, conforme descrito anteriormente no capítulo 4, item 4.2.3.3.. Na mesma figura são esclarecidos indicadores referentes ao equipamento, que permanecem os mesmos para as demais imagens.

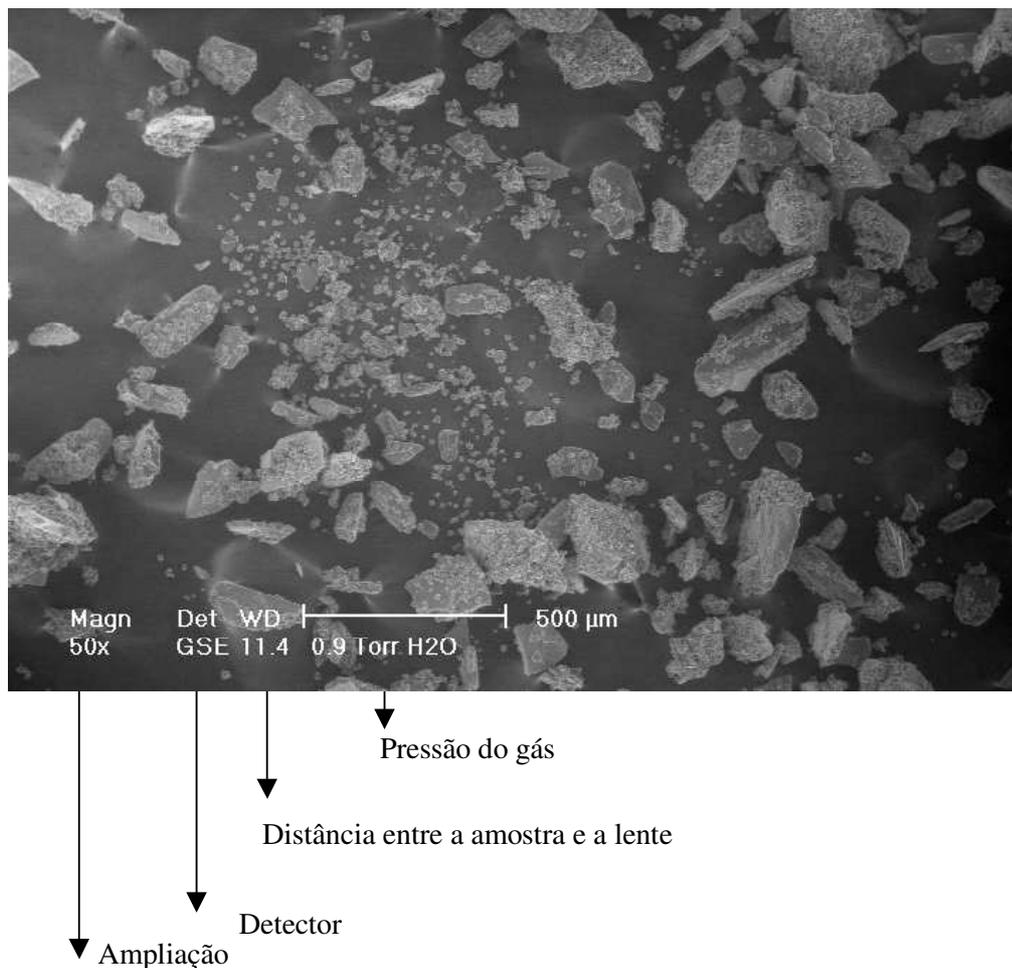


Figura 5.24: Imagem do granulado úmido obtido no Centre de Poudres et Procédés.

Através de uma biblioteca eletrônica acoplada ao microscópio eletrônico de varredura foi possível uma identificação dos elementos químicos que constituem uma determinada área

da amostra. Nas duas imagens a seguir, esta identificação foi realizada nas áreas marcadas pelo círculo.

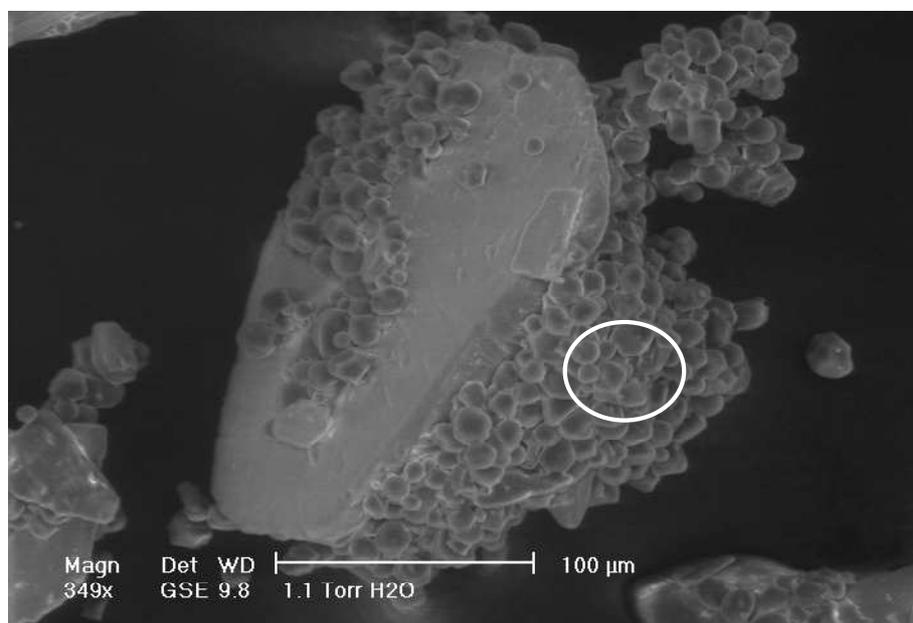


Figura 5.25: Imagem obtida do granulado úmido (25 – 28% b.s.) e a proporção de elementos químicos na área demarcada – C = 72,14%; O = 26,17%; S = 1,11%; Cl = 0,58%.

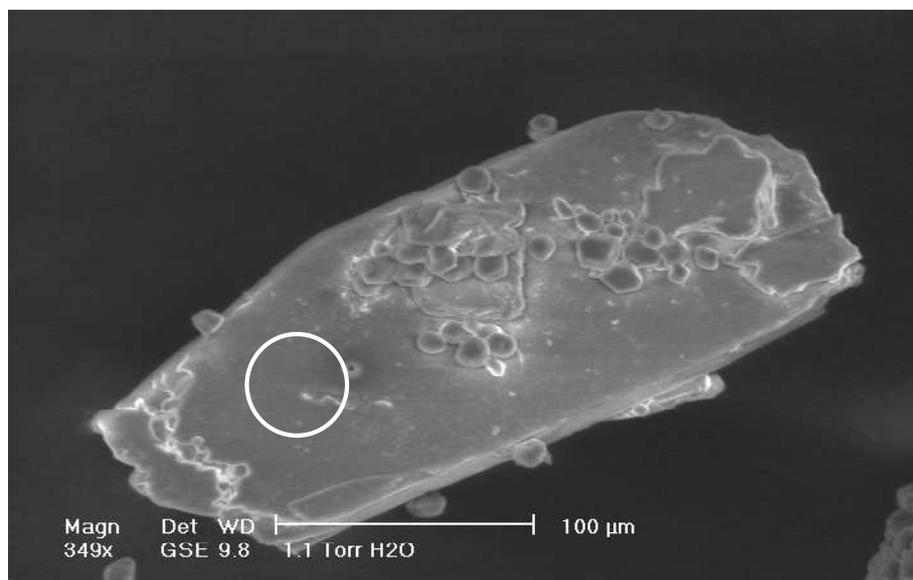


Figura 5.26: Imagem obtida do granulado úmido (25 – 28% b.s.) e a proporção de elementos químicos na área demarcada – C= 68,05%; O = 12,90%; S = 13,69%; Cl = 5,36%

Em função da maior proporção de enxofre e cloro encontrados nas partículas de maiores tamanhos (área demarcada da Figura 2.26), observa-se que dizem respeito às moléculas de HCT, pois a HCT apresenta cloro e enxofre na sua composição (ver Figura 4.1, capítulo 4). Já para as partículas menores e arredondadas pode-se dizer que são os excipientes, tendo em vista as menores proporções destes dois elementos químicos (Figura 2.25).

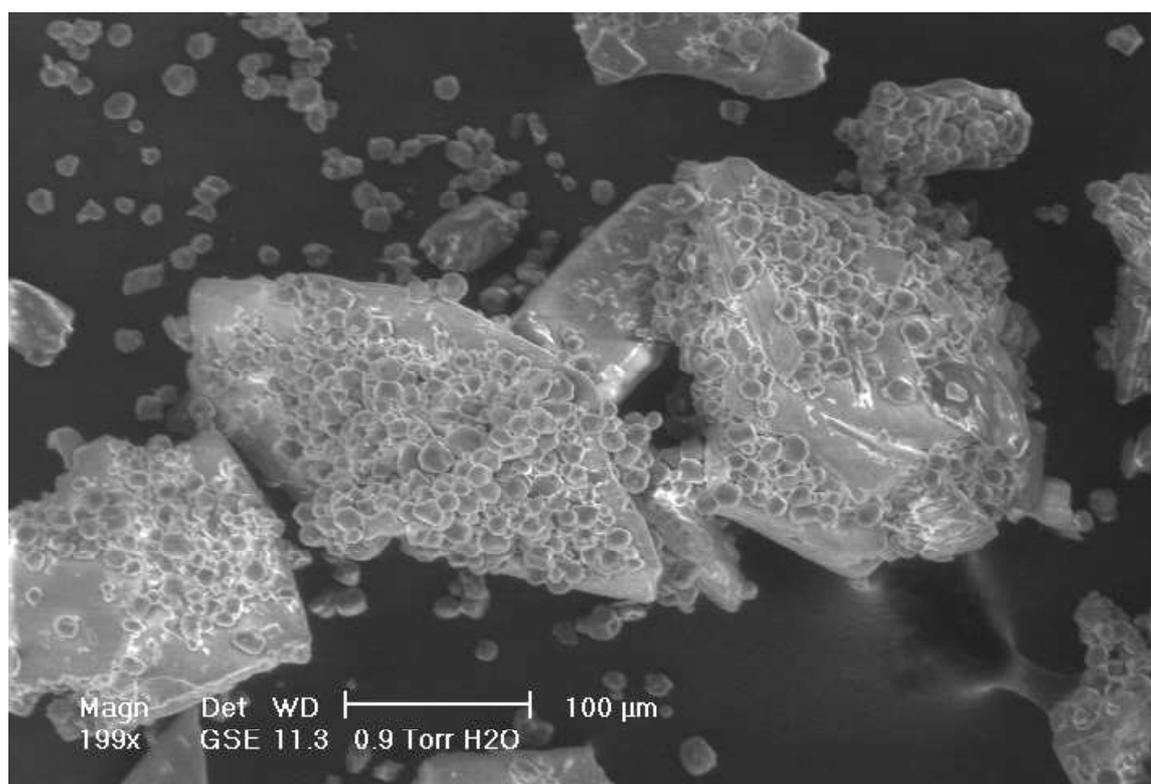


Figura 5.27: Imagem obtida do granulado úmido (25 – 28% b.s.)

Uma outra observação possível de ser feita é que as moléculas dos excipientes agregam e se “colam” em torno do princípio ativo. Isto provavelmente acontece devido às interações entre os excipientes e o princípio ativo e principalmente pela presença do manitol, tendo em vista que açúcares possuem a característica de se “grudarem”. Pode se observar também que alguns granulados são formados por um conjunto de partículas do princípio ativo, envoltos pelos excipientes, como pode ser visto na segunda imagem da Figura 5.28 e na primeira imagem da Figura 5.29. A partir destas imagens pode-se dizer que provavelmente há presença

de capilares que vão ocasionar além da transferência de massa por difusão, também por capilaridade durante os processos de secagem.

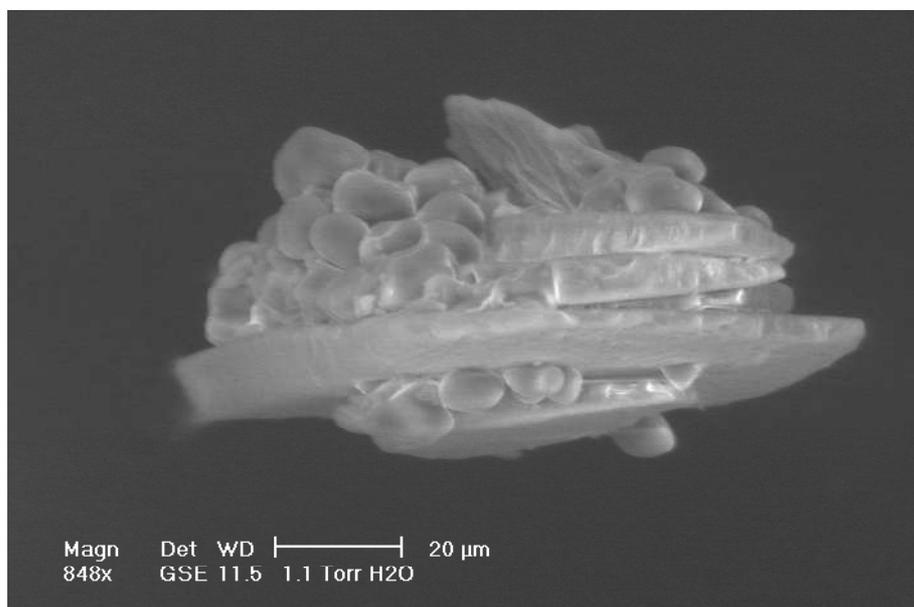
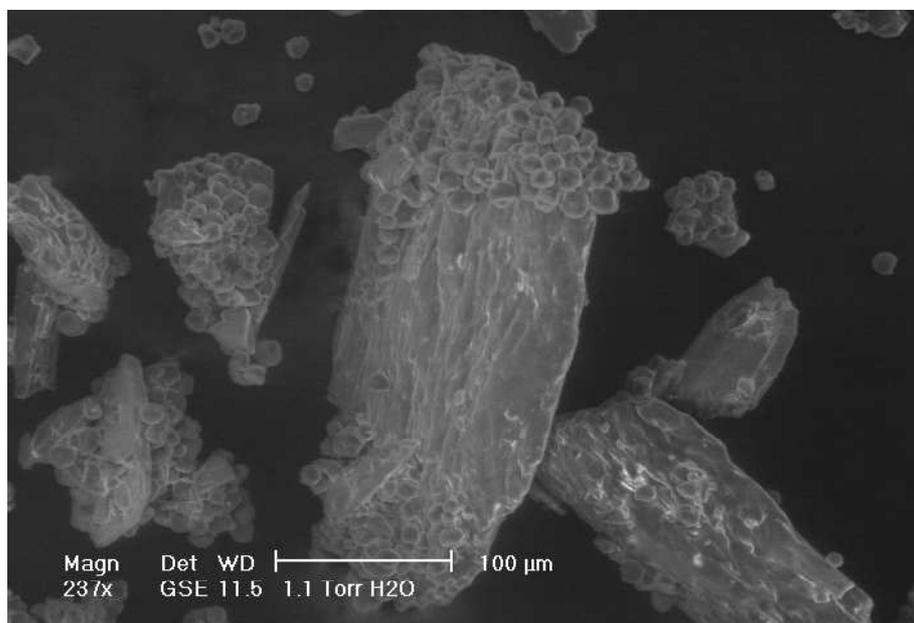


Figura 5.28: Imagem obtida a partir do granulado úmido (25 – 28% b.s.)

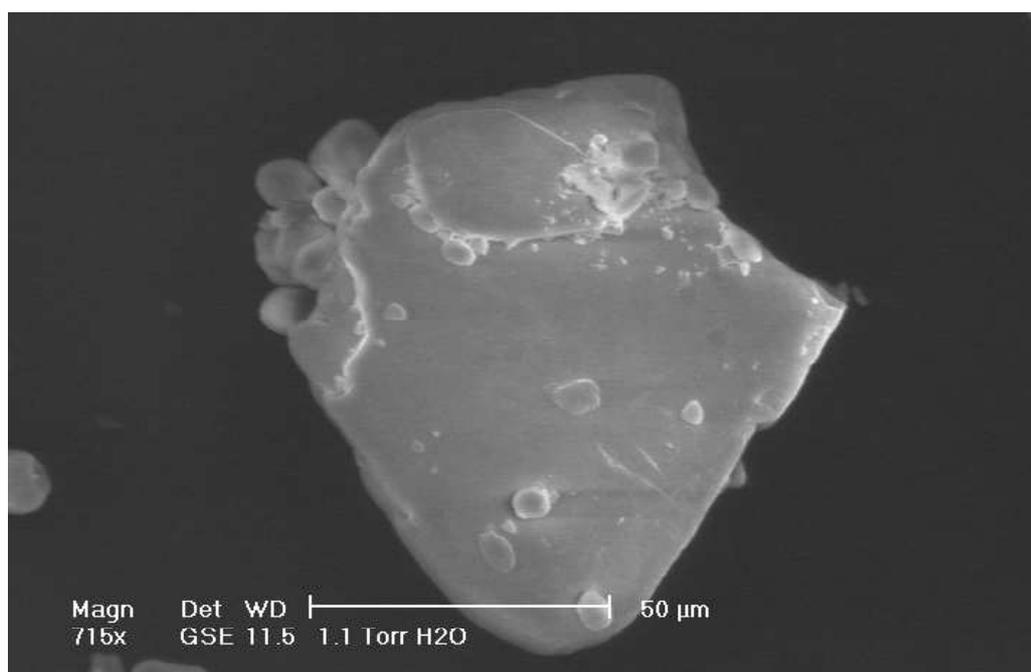
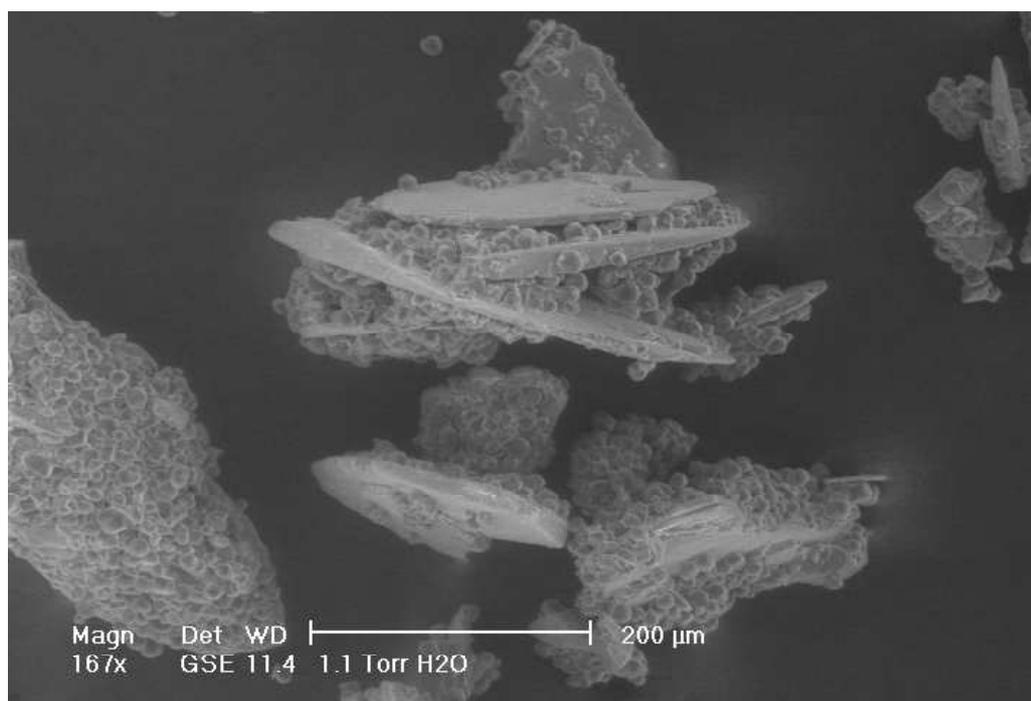
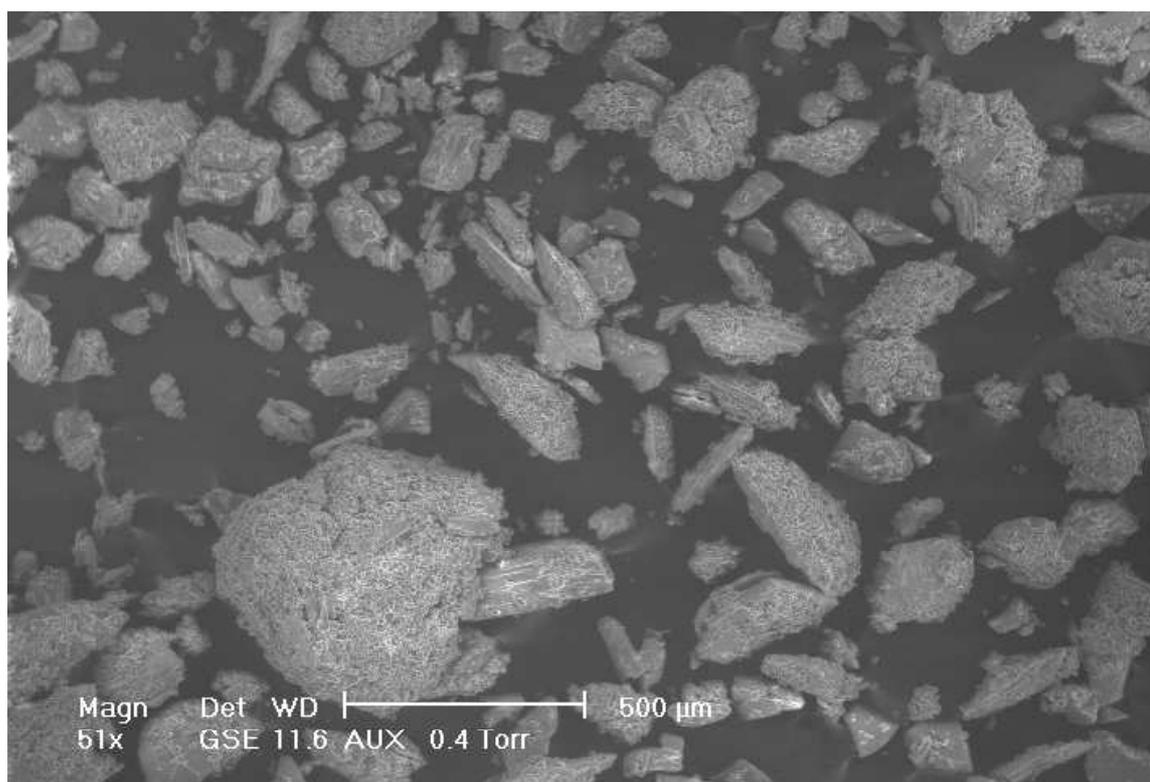


Figura 5.29: Imagem obtida a partir do granulado úmido

Após a etapa de secagem a vácuo e microondas, os granulados foram analisados por microscopia eletrônica de varredura, verificando-se se alguma alteração havia ocorrido.

Nenhuma alteração aparente foi visualizada. As imagens do granulado seco a vácuo e microondas estão apresentadas a seguir.

Figura 5.30: Imagem obtida do granulado seco



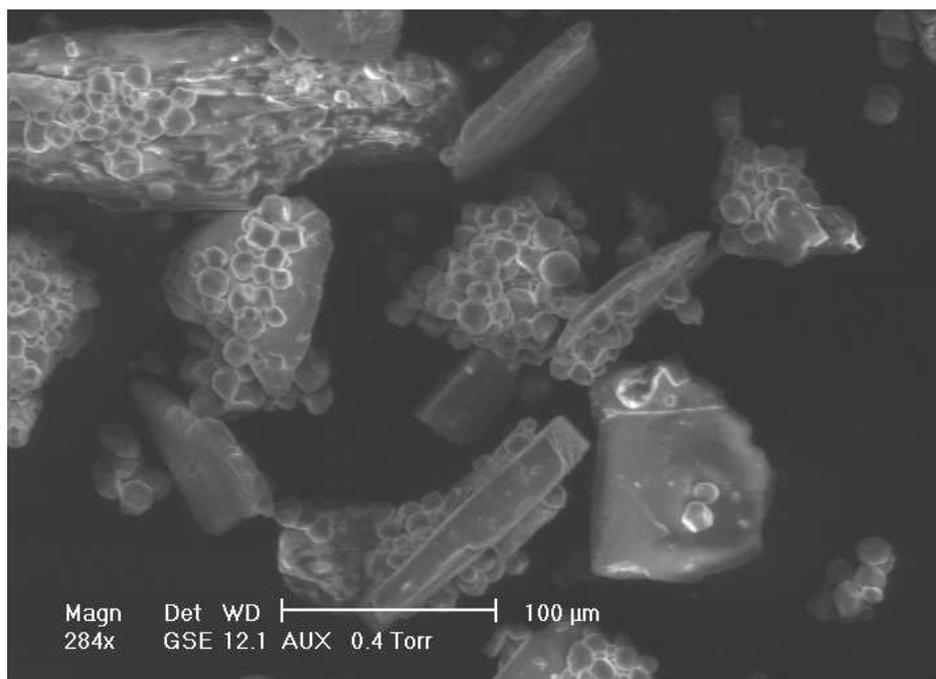
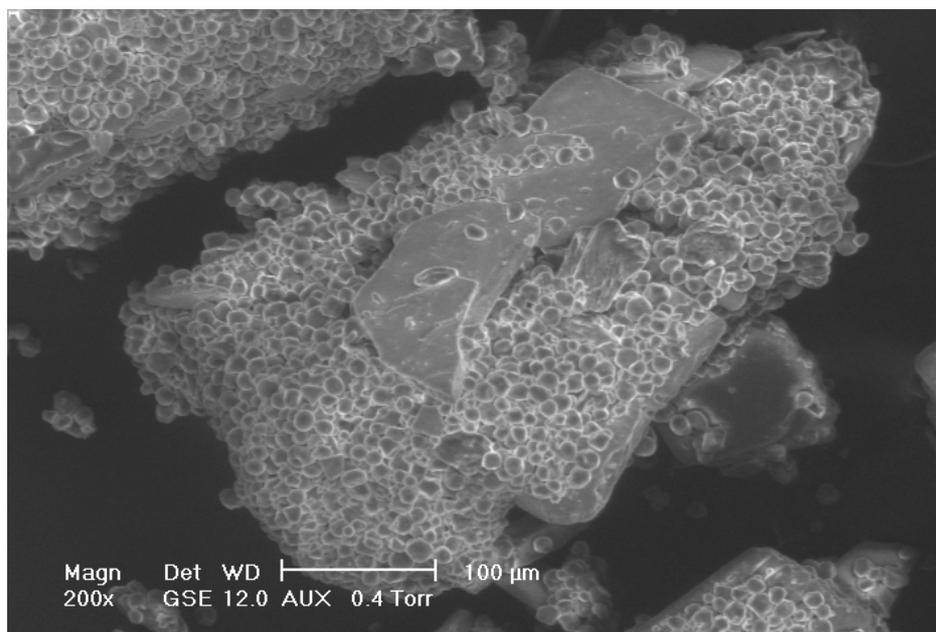


Figura 5.31: Imagens obtidas do granulado seco ( $X = 2\%$  b.s.)

### **5.7. Resultados da visualização e comportamento na compressão**

Após a secagem do granulado pelo método a vácuo assistido a microondas, realizou-se a compressão do granulado. Teve-se como objetivo da compressão qualificar o granulado seco a vácuo e microondas, no seu comportamento perante a compressão.

Antes da etapa de compressão foram adicionados ao granulado os dois lubrificantes, talco e estearato de magnésio, e em seguida homogeneizados manualmente dentro de um recipiente fechado, pois as quantidades trabalhadas eram pequenas para o uso de um misturador.

Os comprimidos obtidos a partir da força de compressão de 25kN e velocidade de 15mm/min, apresentaram os seguintes comportamentos:

- os comprimidos obtidos sem a adição de lubrificantes se quebraram imediatamente após a compressão;
- os comprimidos obtidos com a adição de lubrificantes não apresentaram fissuras após a compressão, porém se quebraram no dia seguinte.

Após esses resultados a velocidade de compressão foi mudada, trabalhando-se então com 5mm/min. A fim de saber se a razão da quebra dos comprimidos com lubrificantes passou-se devido à absorção de água do ambiente, nesse conjunto de experimentos realizados a 5mm/min de velocidade, dois comprimidos foram acondicionados em um dessecador com umidade relativa controlada por uma sonda. A umidade relativa no sistema era em torno de 20%. Os dois comprimidos condicionados em umidade relativa controlada foram obtidos a partir da adição de lubrificantes. Quatro outros comprimidos foram acondicionados à umidade relativa ambiente, dois destes obtidos com a adição de lubrificantes e dois sem a adição de lubrificantes.

Todos os seis comprimidos não apresentaram fissuras, mesmo depois de vários dias. Desta forma, pode-se concluir que a velocidade de 15mm/min não era adequada e que os granulados apresentaram um bom comportamento diante do processo de compressão. Foram efetuadas análises de microscopia para visualizar a distribuição do princípio ativo e os excipientes nos comprimidos obtidos.

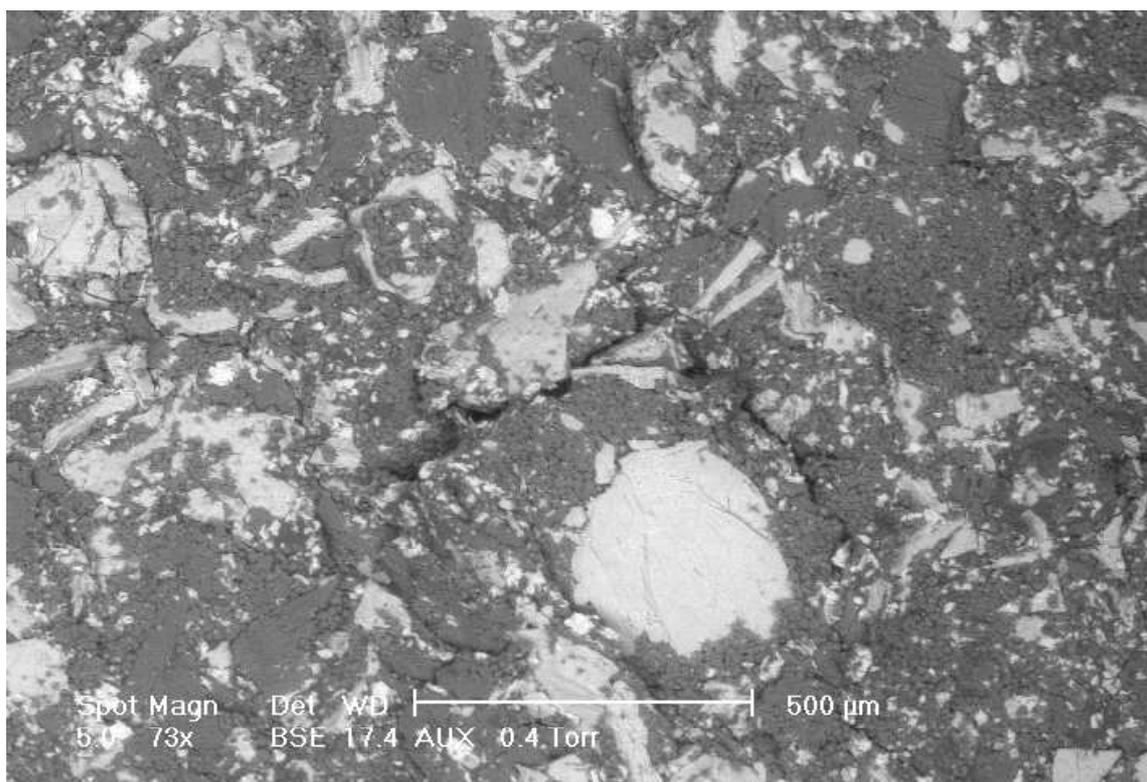


Figura 5.32: Imagem obtida no interior do comprimido e a proporção de elementos químicos na área clara: C= 57,43%; O = 16,36%; S = 16,36%; Cl = 6,79%; na área mais escura: C =72,48; O = 26,10%; S = 0,69; Cl = 0,38%

A área mais clara representa o princípio ativo e a região mais escura os excipientes.

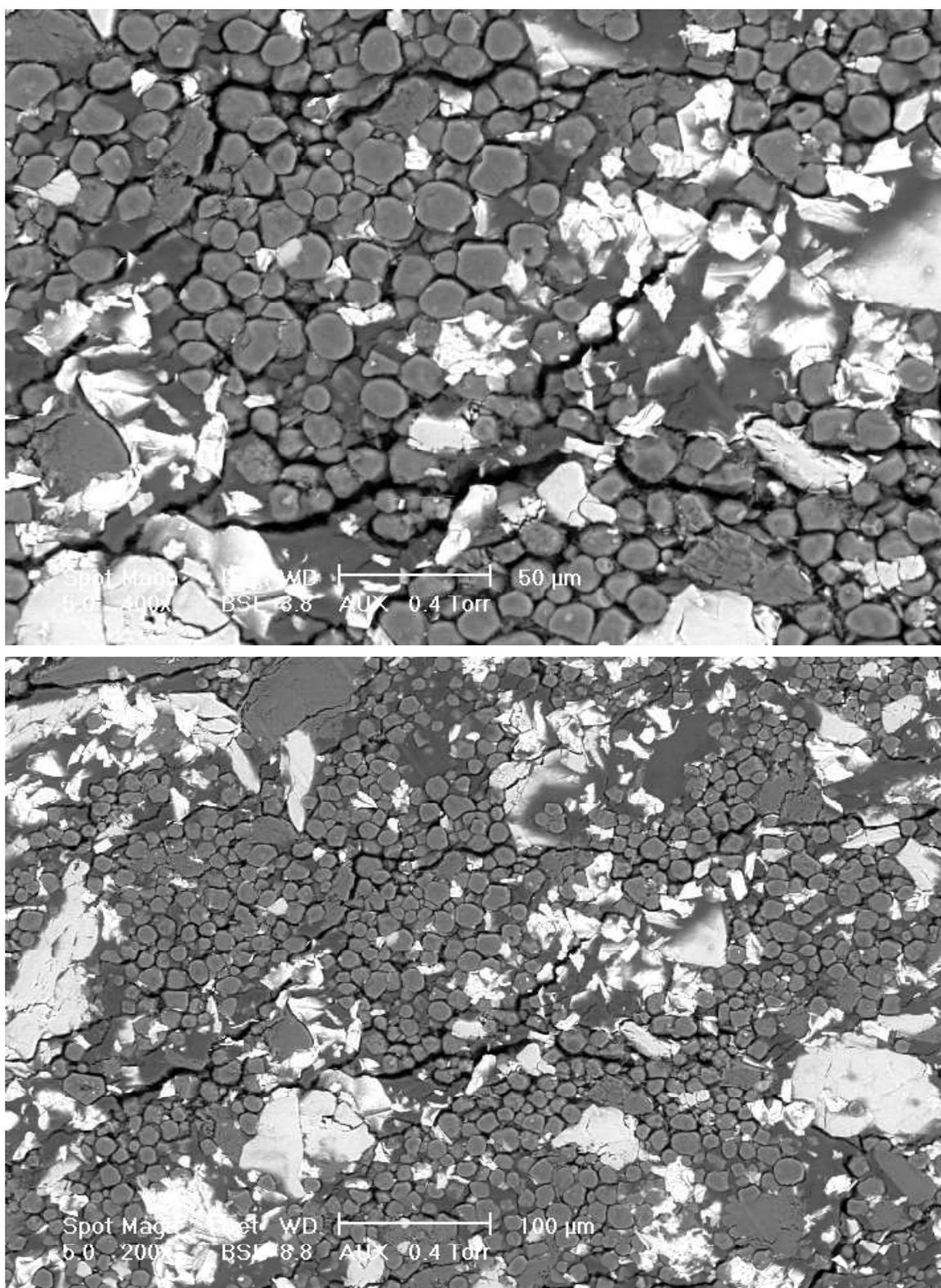


Figura 5.33: Imagens obtida no interior do comprimido

### 5.8. Cálculo da potência absorvida em um guia de onda

A partir da equação descrita anteriormente efetuou-se o cálculo de potência absorvida por um material a partir da configuração de um guia de onda:

$$P_v = 2\pi * f * \epsilon_0 * E_{ins}^2 * \epsilon'' \quad (2.3)$$

Bäder [1996] expressa o campo elétrico local como sendo

$$E_{ins} = E_0 * \frac{M + 1}{M + \epsilon_{total}} \quad (5.2)$$

Sendo,  $E_{ins}$ , campo elétrico no instante t (local);

$E_0$ , o campo elétrico inicial;

$M$ , parâmetro geométrico, sendo 0 para placas, 1 para cilindros longos e 2 para esferas.

$$\epsilon_{total} = \epsilon' - j\epsilon''$$

No caso estudado o valor do parâmetro geométrico  $M$  não é conhecido, deste modo utilizaram-se dois parâmetros empíricos  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$ , determinados no estudo de Péré [2001], satisfazendo a seguinte relação:

$$E_{ins} = E_0 * \frac{\alpha_1 + 1}{\alpha_2 + \epsilon_{total}} \quad (5.3)$$

Assumindo que o campo elétrico  $E_0$  é constante para uma potência incidente fixa, assume-se  $E_0$  de acordo com a equação para configuração retangular do guia de onda:

$$E_0 = \sqrt{\frac{2 * P_{inc}}{\epsilon_0 * a * b * c * \sqrt{1 - (w_c / w)^2}}} \quad (5.4)$$

$P_{inc}$  = potência incidente no guia de onda;

$a$  e  $b$  = dimensões do guia de onda ( 0,086m e 0,044m);

$c$  = velocidade da luz;

$w_c = \pi*c/a$ , corte da frequência angular;

$w = c* comprimento de onda = frequência angular$

Péré, através do valor de potência absorvida experimental ( $P_{v,exp}$ ) para granulado farmacêutico, fazendo uso da equação de potência (2.3), calculou o valor do  $E_{ms}$  e a partir da equação (5.3), tendo em mãos os valores da propriedade dielétrica do material, por método iterativo, estimou-se o valor de  $\alpha_1 = 13,12$  e  $\alpha_2 = 2,67$ .

Neste trabalho foi calculado o valor da potência absorvida pelo material, no início da secagem e no final, pois se dispunham dos dois valores da propriedade dielétrica, para o granulado úmido e para o granulado seco. Esses parâmetros dielétricos foram determinados no Centro P.I.O.M, em Bordeaux, pela equipe do Dr. Ruffie Gilles. Foram determinadas na frequência de 900 MHz por uma célula capacitiva e um analisador de impedância *HP4291A*. As determinações em 2450 MHz foram realizadas por cavidade ressonante e um analisador *Anritsu*. Os resultados obtidos foram:

Tabela 4: Valores de  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$  dos granulado úmidos e secos

	900 (MHz)		2450 (MHz)	
	$\epsilon'$	$\epsilon''$	$\epsilon'$	$\epsilon''$
<b>Granulado úmido</b>	5,6	0,52	4,0	0,5
<b>Granulado seco</b>	2,0	0,045	1,65	0,038

Os valores utilizados para esse cálculo foram para a frequência de 2450 MHz.

A partir da equação (5.2), obteve-se duas equações para o campo elétrico local:

$$E_{ins,real} = E_0 \left[ \frac{(\alpha_1 + 1)}{(\alpha_2 + \epsilon')^2} + \epsilon''^2 \right] * \alpha_2 + \epsilon' \quad (5.5)$$

$$E_{ins,imaginária} = E_0 \left[ \frac{(\alpha_1 + 1)}{(\alpha_2 + \epsilon')^2} + \epsilon''^2 \right] * \epsilon'' \quad (5.6)$$

Assim, o campo local será:

$$E_{ins,módulo} = \sqrt{E_{ins,real}^2 + E_{ins,imaginário}^2} \quad (5.7)$$

Com os valores dos campos elétricos aplicados na equação (2.3) assim como o valor do volume do porta-amostra, pois a equação (2.3) é referente a potência volumétrica, chegou-se aos seguintes valores de potência absorvida:  $P_{abs, calculada} = 5,4$  W, no início da secagem, e de  $P_{abs, calculada} = 1,0$  W, no final da secagem. Esses valores para a potência obtida experimentalmente estavam na faixa de 7 – 8 W no início e de 2 – 3 W no final do processo de secagem, dependendo da pressão. Pôde-se observar que esses cálculos puderam traçar a tendência da potência absorvida

## **6. CONCLUSÕES**

Com base nos resultados obtidos por diferentes métodos de secagem pôde-se concluir:

- No processo de secagem em leito fixo em um secador de bandeja a aplicação das microondas resultou em um efeito positivo na taxa de secagem, apresentando redução de cinco vezes no tempo do processamento, em relação a apenas o processo convectivo, dentro do valor de temperatura desejado para o produto;
- No processo a vácuo e microondas observou-se que as cinéticas de secagem foram semelhantes para as duas pressões de vácuo. A potência absorvida na pressão de 75 mbar foi ligeiramente mais elevada. O processo de secagem até umidade na faixa de 3 % realizou-se em um regime de evaporação de água, pois as temperaturas do produto foram menores que as temperaturas de evaporação da água para as respectivas pressões.
- A utilização de vácuo e microondas apresentou melhores resultados comparativamente ao processo de secagem a ar quente assistida a microondas em secadores de bandeja: Foram observados tempo de secagem mais curto e temperaturas mais baixas no produto.
- A quantidade de água do material influenciou a potência absorvida. Até umidades próximas de 5%, a potência absorvida por unidade de massa de água do produto foi constante, sofrendo então uma elevação devida à absorção dos componentes do granulado.
- Os experimentos com leito fluidizado e microondas não permitiram a obtenção de resultados conclusivos.

- Em relação ao granulado estudado, de acordo com a isoterma de sorção, verificou-se que o produto apresenta água praticamente água levemente ligada até umidade por volta de 3%, deste modo a taxa de secagem foi maior até esse teor de umidade.
- Verificou-se viabilidade técnica em escala laboratorial para os processos assistidos a microondas tanto na secagem convectiva em secadores de bandeja, como na secagem em um sistema a vácuo, havendo a necessidade de um estudo de viabilidade econômica a partir de ampliações de escala.

## **7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS**

Sugere-se que este estudo deva continuar em um leito fluidizado que permita controles mais precisos da cinética do processo, com uma posterior compressão do granulado a fim de verificar se a secagem em um leito fluidizado pode alterar as características de compressão do produto final, devido às colisões entre as partículas durante a fluidização do material e também pela perda de finos.

Devido à dificuldade encontrada, sugere-se o estudo da formação do leito fluidizado a partir de granulados com menores umidades iniciais, conseqüentemente grânulos de menores diâmetros, e com distribuição granulométrica mais uniforme. Pois tais características podem facilitar a formação inicial do leito e evitar grande perda de finos.

Para a verificação da influência das microondas no processo fluidizado, sugere-se a utilização de um equipamento mais adequado, sob o critério da homogeneidade de distribuição do campo elétrico. Um sistema recomendado poderia ser formado por um guia de onda com um curto móvel em uma extremidade e um aplicador que permitiria a passagem transversal da amostra no guia. Neste tipo de aplicador o secador de leito fluidizado atravessaria o guia de onda e a partir do curto móvel seria possível ajustar a intensidade de campo elétrico para o valor máximo na zona de aplicação sobre a amostra, dentro do guia de onda, em operação contínua ou descontínua. Este equipamento teria como vantagem a facilidade maior das medidas de potência, bem como a confiabilidade maior destas medidas. Haveria também a possibilidade de adaptação a um sistema a vácuo, podendo ser repetidos os experimentos da secagem a vácuo em um aplicador mono-mode ressonante e comparar os resultados com aqueles obtidos neste trabalho, onde foi utilizado um aplicador com “onda viajante”.

Sugere-se o estudo da viabilidade econômica dos processos de secagem assistidos a microondas a partir de uma ampliação de escala. Para o estudo da secagem convectiva a ar quente e microondas propõe-se um equipamento piloto rotativo contínuo a ar quente assistido a microondas, desenvolvido no LMA/DEA/FEA/UNICAMP [MARSAIOLI, 1991].

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AL-DURI, B.; MC INTYRE, S. Comparison of Drying Kinetics of Foods Using a Fan-Assisted Convection Oven, a Microwave Oven and a Combined Microwave/Convection Oven. **Journal of Food Engineering**, England: Elsevier Science Publishers Ltd., v. 15, p. 139-155, 1992.
2. ALONSO, L. F. T. **Algoritmos de seleção e dimensionamento de secadores**. 2001, 241p. Tese (Doutor em Engenharia Agrícola) – Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, 2001.
3. ANDRES, A.; BILBAO, C., FITO, P. drying kinetics of apple cylinders under combined hot air-microwave dehydration, **Journal of Food Engineering**. England: Elsevier Science Publishers v. 63, p. 71-78, 2004.
4. ARLABOSSE, A. RODIER, E. FERRASE, J. H.; LECOMTE, D. Comparison between static and dynamic methods for sorption measurements. **Drying Technology**, v. 21. n. 3, p. 479 – 497, 2003.
5. BÄDER, H.; SCHLÜNDER, E. High frequency drying of porous material, **Drying Technology**. v. 14. n. 7-8, p. 1499-1523, 1996.
6. BUFFLER, C. R. Introduction to microwaves **Microwave cooking and processing: Engineering fundamentals for the food scientist**. New York Van Nostrand Reinhold, 1992, 1-13.
7. CHUA, K. S.; MUJUNDAR, A. S.; CHOU, S. K. Intermittent drying of bioproducts - an overview, **Bioresource Technology**, v. 90, p. 285-295, 2003.

8. CONFORTI, E.; TEJO, R.T. Desenvolvimento de um forno a microondas para fins domésticos e comerciais, Convenio MIC-STI Atecil, Projeto 15.02.01, Relatório final, 1976.
9. CUI, Z. W.; XU, S. Y.; SUN, D. W. Microwave-vacuum drying kinetics of carrots slices, **Journal of Food Engineering**, England: Elsevier Science Publishers v. 65, p. 157-164, 2004.
10. DROUZAS, E. T.; SARAVACOS, G. D. Microwave / vacuum drying of model fruit gels. **Journal of Food Engineering**, England: Elsevier Science Publishers v. 39, p. 117-122, 1999.
11. FENG, H.; TANG, J.; CAVALIERI, R. P.; PLUMB, O. A. Heat and mass transport in microwave drying of porous materials in a spouted bed. **AIChE Journal**, American Institute of Chemical Engineers, v. 47. n. 7 p. 1499 – 1512, July, 2001.
12. FUNEBO, T.; OHLSSON, T. Microwave-assisted air dehydration of apple and mushroom. **Journal of Food Engineering**, England: Elsevier Science Publishers v. 38. n. 3. p. 353 – 367, 1998.
13. FURP – Fundação para o Remédio Popular, Guarulhos – SP. Comunicação pessoal, 2001.
14. GOKSU, E. I.; SUMMU, G. ESIN, A. Effect of microwave on fluidized bed drying of macaroni beads **Journal of Food Engineering**, England: Elsevier Science Publishers , vol. 66. n 4 p. 463 – 468, feb., 2005.
15. GOLDBLITH, S.A., Basic principles of microwaves and recent developments. **Adv. Food Res.** **15**, 1967, p. 277-301.
16. HASTED, J. B. **Aqueous dielectrics**. Chapman and Hall, London, 1973.

17. IGLESIAS, H. A.; CHIRIFE, J. **Handbook of food isotherms: water sorption parameters for food and food components**. Academic Press, 1982.
18. KITAJIMA, W.; LEITE, B. **Curso introdutório de microscopia eletrônica** 2<sup>a</sup> edição Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, 1999.
19. KRISHER, O; KROLL, K. *Technique de séchage (traduction française par le cetiat)*, v. I a V. Springer Verlag, Berlin, 1962.
20. KUDRA, T. Dielectric drying of particulate materials in a Fluidized in a fluidized state. **Drying Technology** vol. 1. n.7, p. 17-34, 1989.
21. LE HIR, A. **Noções de farmácia galênica**. 6. ed. Organização Andrei Editora Ltda, São Paulo, 1997.
22. LEUENBERGER, H. Scale-up in the 4<sup>th</sup>. Dimension in the field of granulation and drying or how to avoid classical scale-up, **Powder Technology**, v. 130, p. 225-230, 2003.
23. LYONS, F. W.; HATCHER, J. D.; SUNDERLAND, J. E. Drying of a porous medium with internal heat generation, **International Journal of Heat and Mass Transfers**, v. 15 n 5, p. 897-905, 1972.
24. MARSAIOLI JR. A. **Desenvolvimento de um protótipo de secador cilíndrico – rotativo a microondas e a ar quente para a secagem contínua de produtos sólidos granulados**. 1991. 197p. Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 1991.
25. MASKAN, M. Drying, shrinkage and rehydration characteristics of kiwifruits during hot air and microwave drying, v. 48, p. 177-182, 2001.

26. METAXAS, A. C.; MEREDITH, R. J. **Industrial Microwave Heating**. 2. ed. London: Peter Peregrinus, 1988. 357 p.
27. MILATOVIC, L. J.; MONDELLI, G. **Pasta technology today** Trad. de Cinzia Tussardi. Chiriotti, 1991. 349p.
28. MINGOIA, Q. Diuréticos e Saluréticos. **Química** farmacêutica, Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1967 p. 359-381.
29. MUDGETT, R. E. Electrical properties of foods. In: RAO, M. A. (Ed.) **Engineering properties of food** 2. Ed. New York, 1996. P. 389-456.
30. MUDGETT, R. E. Electrical properties of foods in microwave processing **Food technology**. v. 36. n. 2. p. 109-115, 1982.
31. PARK, J. K. BIN, A.; BROD, F. P. R. Obtenção das isotermas de sorção e modelagem matemática para a pêra bartlett (*Pyrus sp.*) com e sem desidratação osmótica **Ciências e Tecnologia de Alimentos**, v. 21 p. 73-78, 2001.
32. PARKER, S. P. **Dictionary of Scientific and Technical Terms**. 5<sup>th</sup> edition Mc Graw – Hill, 1994.
33. PÉRÉ, C.; RODIER, E. Microwave vacuum drying of porous media: experimental study and qualitative considerations of internal transfers. **Chemical Engineering and Processing**, vol. 41, p. 427 – 436, may 2002.
34. PÉRÉ, C.; RODIER, E.; LOUISNARD, O. Microwave vacuum drying of porous media: verification of a semi-empirical formulation of the total absorbed power. **Drying Technology** 19(6), p. 1005-1022, 2001.
35. PÉRÉ, C; Étude du séchage sous vide et sous micro-ondes de billes de verre et granulés pharmaceutiques (thèse de doctorat) École de Mines de Paris, 1999.

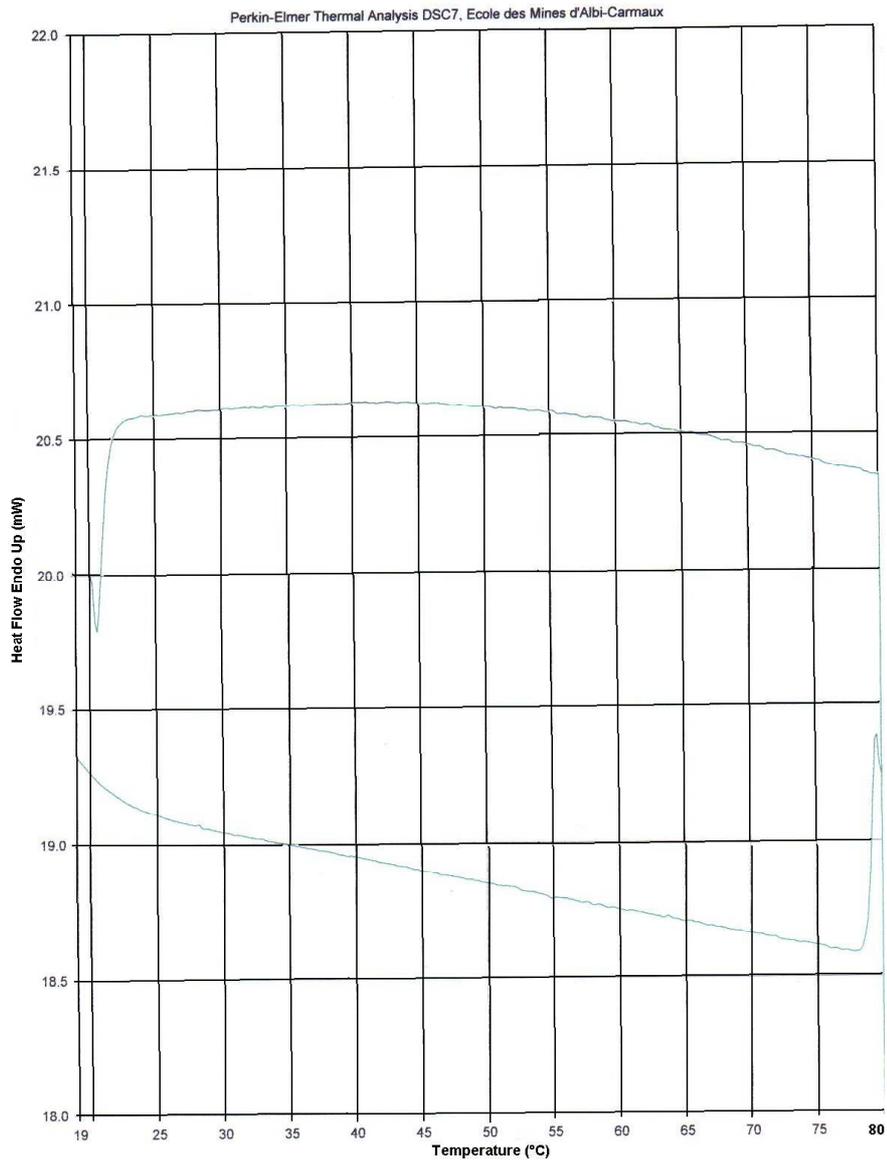
36. PERRY, R.H.; GREEN, D. W. Perry's chemical engineers handbook, 1997.
37. PIFFERI, G.; SANTORO, P.; PEDRANI, M. Quality and Functionality of Excipients. **Fármaco**, England: Elsevier Science Publishers Ltd., v. 54. n. 1-2 , p. 1-14, Jan. 1999.
38. RAHMAN, S. **Food properties handbook**, 1995, 528p.
39. RANTANEN, J.; LEHTOLA, S.; RÄMET, P.; MANNERMAA, J. P.; YLIRUUSI, J. On-line monitoring of moisture content in an instrumented fluidized bed granulator with a multi channel NIR moisture sensor. **Powder Technology** England: Elsevier Science Publishers Ltd. v. 99. n 2, p. 163 –170, sept, 1998.
40. SCHIFFMANN, R. F. Microwave and dielectric drying. IN: MUJUNDAR, A. S. **Handbook of industrial drying**. New York: Marcel Dekker, 1987. p 327-356.
41. SENISE, J. T. A utilização de rádio frequência e microondas na eletrônica industrial. **Revista Brasileira de Engenharia Química**, v. 8, n. 1, p. 51-61, jul./set. 1985.
42. SILVA, F. A.; MARSAIOLI JR, A.. Drying brazil nuts by hot air assisted by microwaves, compared to conventionally dried samples In: **9TH International Conference on Microwave and Hight Frequency Heating**, 2003, Loughborough, UK. Editor: J. Binners, 2003. p. 341 – 344.
43. SMIT. J **Microondas**. Ed. Érica Ltda, 1987. 135p.
44. SMITH, F. J. Microwave-hot air drying of pasta, onions and bacon. **Microwave Energy Applications Newsletter**, vol. 12. n.6, p. 6-12, 1979.
45. STRUMILO, C.; KUDRA, T. Heat and mass transfer in drying processes **Drying: principles, applications and design** Montreux: Gordon and Breach Science Publishers, 1986. v. 3, cap. 2, p. 37-66.

46. THUERY, J. Microondes et leurs effets sur la matière: applications industrielles, agro-alimentaires et médicales. **Technique et documentation – Lavoisier**, 2e. éd. Paris, 1989. 575p.
47. TOLEDO, R. T. Fundamentals of food processing engineering, 2<sup>nd</sup>., AVI, 1991.

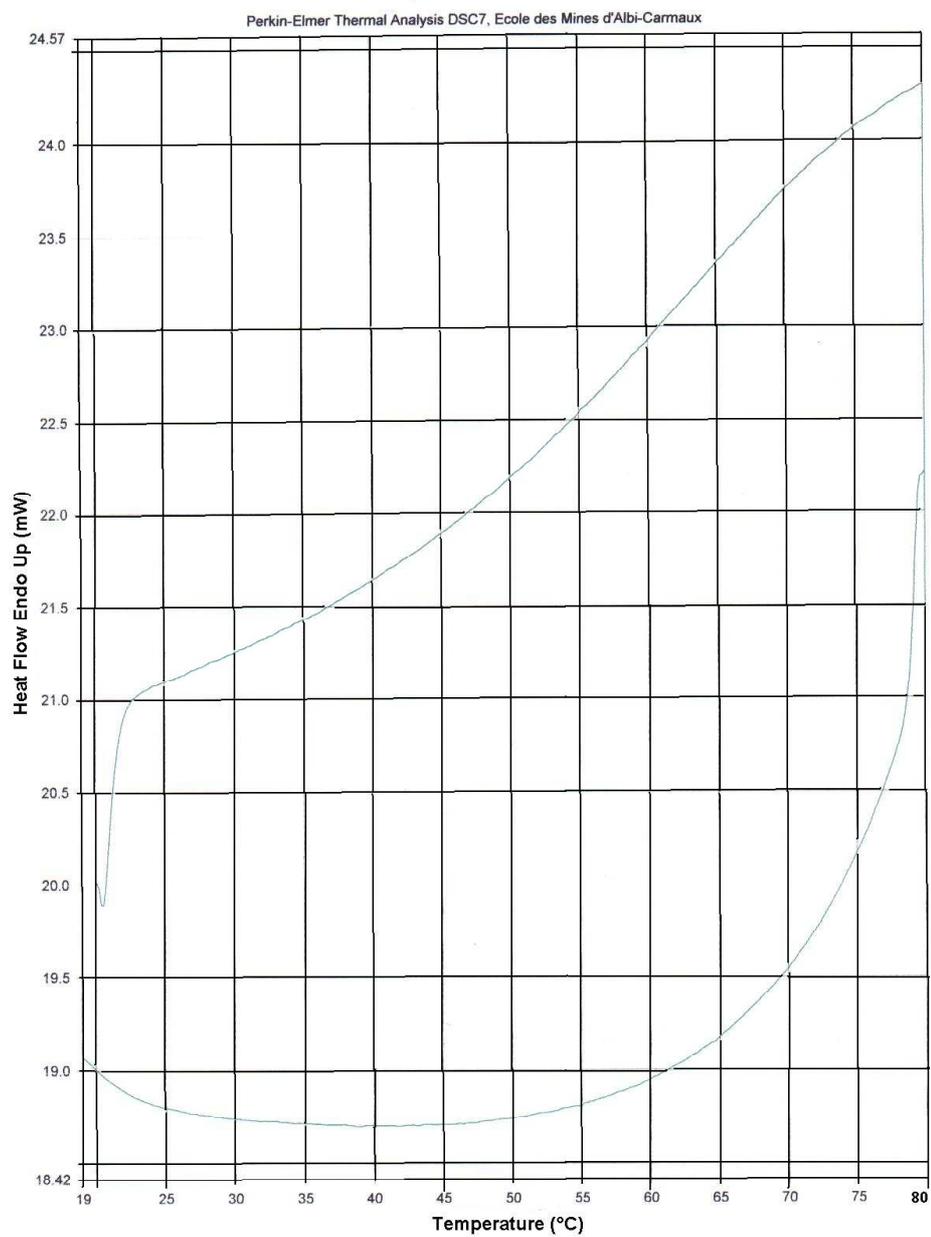
# APÊNDICES

## Apêndice 1

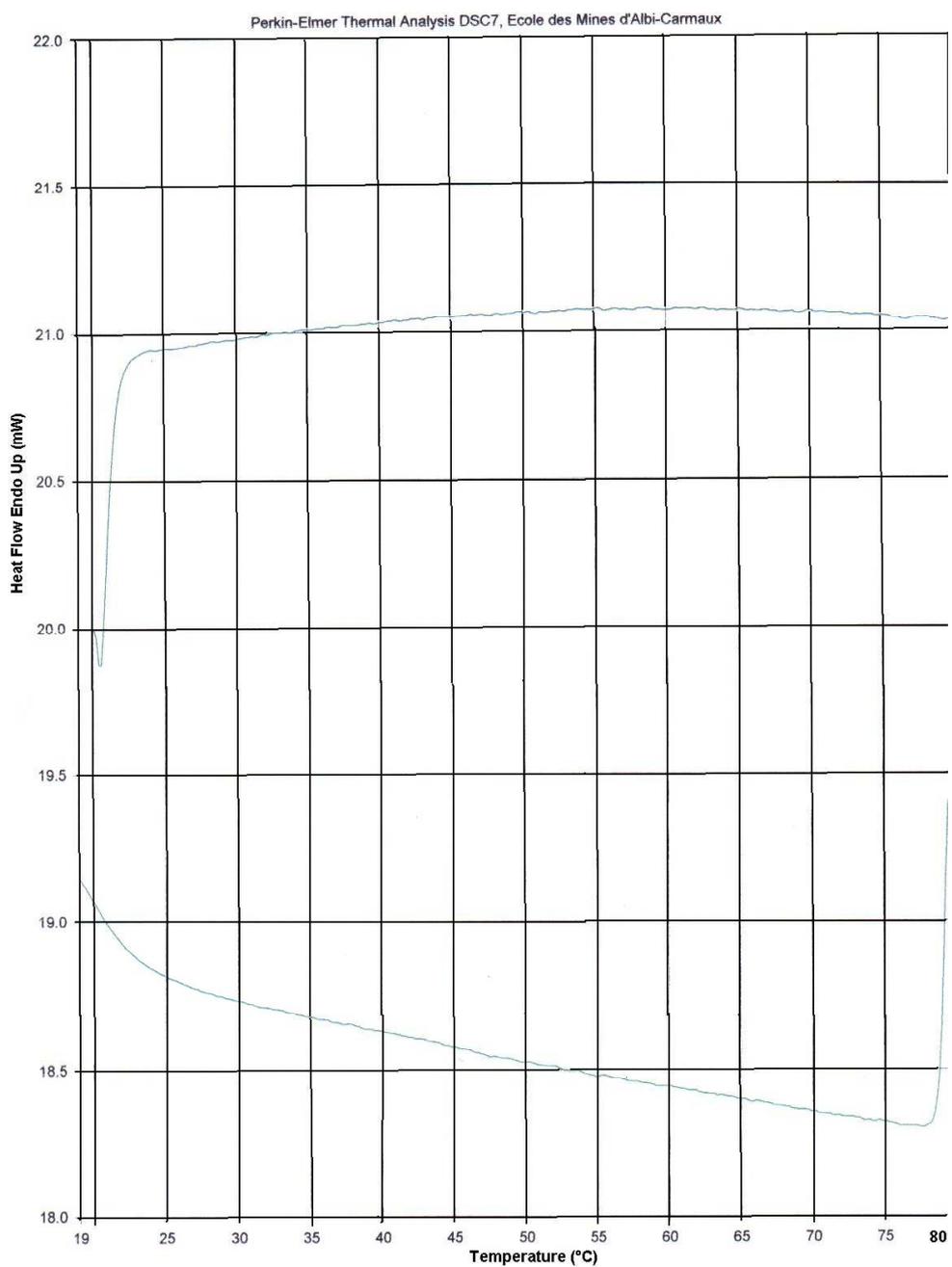
### Medidas Calorimétricas - HCT



# Medida calorimétrica – Amido de milho



# Medida calorimétrica – Manitol





## ANEXOS

### Anexo 1

- ✓ Determinação da Potência Disponível de Microondas em Forno Doméstico ( Adaptado de “Methods for measuring the performance of microwave ovens for household and similar purposes”, 2nd ed. CEI IEC 60705 – Geneva, Switzerland: Bureau de la Commission Eléctronique Internationale).

O aquecimento de alimentos por microondas resulta do acoplamento de energia elétrica de um campo eletromagnético na cavidade de microondas e de sua dissipação dentro do produto. O movimento molecular decorrente produz uma elevação da temperatura. A taxa de elevação da temperatura é determinada pela potência absorvida bem como pelas propriedades físicas e térmicas da carga. Para a medição da potência dos fornos de microondas, são adotados procedimentos baseados na medição da elevação de temperatura em cargas d’água padronizadas. Para medir a potência do forno de microondas doméstico, foram realizados testes seguindo a metodologia da *Commission Electrochnique Internationale* – CEI – IEC 705. Foram feitas duas repetições para cada nível de potência oferecido pelo forno e comparados com as especificações do fabricante. A potência foi calculada segunda a equação:

$$P=[ 4,187 \times M_w \times (T_2 - T_1) + 0,55 \times M_c \times (T_2 - T_0) ] / t$$

onde,  $P$  é a potência de saída do microondas em watts;

$M_w$  é a massa de água em gramas;

$M_c$  é a massa do recipiente em gramas;

$T_0$  é a temperatura ambiente em °C;

$T_1$  é a temperatura inicial da água em °C;

$T_2$  é a temperatura final da água em °C;  $t$  é o tempo de aquecimento em segundo.

## Anexo 2:

Acoplamento de microondas para a água e o óleo, expresso pela potência absorvida versus o volume de material, em um forno pequeno ( MUDGETT, 1982).

