



GABRIELA SILVEIRA DA ROSA

**“SECAGEM DE *PHB* – POLÍMERO BIODEGRADÁVEL OBTIDO DA
CANA-DE-AÇÚCAR – EM LEITO FLUIDIZADO PULSADO
ROTATIVO COM APLICAÇÃO DE MICRO-ONDAS”**

**CAMPINAS
2012**



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

GABRIELA SILVEIRA DA ROSA

**“SECAGEM DE *PHB* – POLÍMERO BIODEGRADÁVEL OBTIDO DA
CANA-DE-AÇÚCAR – EM LEITO FLUIDIZADO PULSADO
ROTATIVO COM APLICAÇÃO DE MICRO-ONDAS”**

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Sandra Cristina dos Santos Rocha

Co-orientador: Prof. Dr. Antonio Marsaioli Junior

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de
Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia
Química para obtenção do título de Doutora em
Engenharia Química.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL
DA TESE DEFENDIDA PELA ALUNA GABRIELA SILVEIRA
DA ROSA E ORIENTADA PELA PROF^A.DR^A. SANDRA
CRISTINA DOS SANTOS ROCHA.

Prof^a. Dr^a. Sandra Cristina dos Santos Rocha

**CAMPINAS
2012**

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

R71a Rosa, Gabriela Silveira da
Secagem de PHB - polímero biodegradável obtido da
cana-de-açúcar - em leito fluidizado pulsado rotativo
com aplicação de micro-ondas / Gabriela Silveira da
Rosa. --Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: Sandra Cristina dos Santos Rocha
Coorientador: Antonio Marsaioli Junior.
Tese de Doutorado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Secagem. 2. Biopolímeros. 3. Microondas. 4.
Eficiência energética. I. Rocha, Sandra Cristina dos
Santos, 1957-. II. Marsaioli Junior, Antonio, 1937-. III.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. IV. Título.

Título em Inglês: Drying of PHB - biodegradable polymer obtained from
sugar cane - in a rotating pulsed fluidized bed with
application of microwaves

Palavras-chave em Inglês: Drying, Biopolymer, Microwave, Energy
Efficiency

Área de concentração: Engenharia de Processos

Titulação: Doutora em Engenharia Química

Banca examinadora: Michele Nehemy Berteli, Melissa Gurgel Adeodato
Vieira, Nádia Rosa Pereira, Marcello Nitz da Costa

Data da defesa: 23-12-2012

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Tese de Doutorado defendida por Gabriela Silveira da Rosa e aprovada em 23 de novembro de 2012 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof.^a. Dr.^a. Sandra Cristina dos Santos Rocha



Dr.^a. Michele Nehemy Berteli



Prof.^a. Dr.^a. Nádia Rosa Pereira



Prof.^a. Dr.^a. Melissa Gurgel Adeodato Vieira



Prof. Dr. Marcello Nitz da Costa

AGRADECIMENTOS

À Prof^ª. Dr^ª. Sandra Cristina dos Santos Rocha e ao Prof. Dr. Antonio Marsaioli Jr. pela orientação. Agradeço pela confiança, incentivo, amizade e pelos diversos ensinamentos que tive com vocês.

Aos meus pais Wladimir e Silvia, e a minha irmã Patrícia pelo apoio incondicional, e por estarem sempre na torcida pelo meu sucesso.

Ao meu namorado Matheus, que tem sido um companheiro amoroso e paciente.

As técnicas de laboratório Camila Soster e Milene Moreira e a bolsista de iniciação científica Michele Rodrigues pela valiosa ajuda na realização deste trabalho.

Aos amigos que de uma forma ou de outra me incentivaram durante esta trajetória.

Aos professores e funcionários da FEQ que colaboraram na realização deste trabalho.

À FAPESP pelo suporte financeiro fornecido para a realização deste projeto.

Ao ITAL pela estrutura disponibilizada para a montagem e instalação do equipamento de secagem.

À Biocycle[®] pelo fornecimento das amostras de PHB e pela realização das análises de Cromatografia de Permeação em Gel.

Ao Prof. Dr. José Thomaz Senise e sua equipe de trabalho no Instituto Mauá de Tecnologia pela realização das análises das propriedades dielétricas do PHB.

A todas as pessoas que, direta ou indiretamente, ajudaram com a minha formação profissional e pessoal.

RESUMO

O Poli-hidroxitirato (PHB) é um dos homopolímeros mais bem caracterizados da família dos poli-hidroxicanoatos, que são reconhecidos pela sua biodegradabilidade e biocompatibilidade. Em função de ser biodegradável e da possibilidade de produção integrada à cadeia de açúcar e álcool, o PHB tem despertado interesse tecnológico, científico e comercial. A secagem é uma etapa importante na produção do PHB, já que conteúdos de umidade acima da especificação podem influenciar a qualidade do produto e principalmente seu pós-processamento. Este projeto teve como objetivo o estudo da secagem do PHB em leito fluidizado pulsado rotativo (LFPR) com aplicação de micro-ondas. As técnicas de planejamento experimental e análise estatística dos resultados foram empregadas para analisar a influência da temperatura do ar de secagem e da potência de micro-ondas aplicada no conteúdo final de umidade do PHB para 90 min de processo. Foram desenvolvidos dois planejamentos experimentais, sendo que para o planejamento 1, a radiação de micro-ondas foi aplicada após 20 min de secagem convectiva a 90 °C. Para o planejamento 2, a radiação foi aplicada desde o início da secagem, sendo que nos 30 min iniciais usou-se uma potência maior e foi utilizada uma menor temperatura do ar de secagem. Para ambos os planejamentos foram obtidos baixos valores para o conteúdo final de umidade, na faixa de 0,38 a 1,62 % (b.u.). Os resultados para a cinética de secagem apresentaram um período a taxa constante, seguido de um período de taxa decrescente. Observou-se que em comparação com as condições ótimas reportadas no trabalho de Godoi (2009) para a secagem convectiva em LFPR, a aplicação de micro-ondas acelerou o processo de retirada da umidade, diminuindo em pelo menos 25 % o tempo de secagem. Para o planejamento 1, o período de taxa constante variou entre 35 e 45 min, enquanto que para o planejamento 2 teve duração de 35 min. Para avaliar a cinética de secagem o modelo semi-empírico de Page apresentou melhor ajuste aos dados experimentais. Por meio das isotermas de dessorção do PHB úmido nas temperaturas de 40, 50 e 60 °C, estimou-se o calor isostérico integral de dessorção (Q_{st}) em função do conteúdo de umidade de equilíbrio, para a temperatura de 60 °C. As isotermas de adsorção para o PHB seco apresentaram valores para a

umidade de equilíbrio extremamente baixos, indicando que, mesmo quando submetido a condições de armazenamento com elevados valores de umidade relativa, a tendência é de não adsorver água na sua estrutura, facilitando o pós-processamento. Os resultados das análises de caracterização realizadas (DSC, TGA, distribuição de massa molecular, distribuição granulométrica e microscopia eletrônica de varredura) mostraram que a secagem não provocou alterações nas propriedades do material. Por meio da avaliação das propriedades dielétricas foi possível constatar que o potencial de secagem do PHB com a aplicação de micro-ondas está intimamente relacionado com o conteúdo de água do material. Os resultados para a eficiência energética da secagem foram entre 10,8 e 30,5 %, sendo que a estimativa para a eficiência energética da secagem apenas convectiva resultou em 10,5 %. Dentre os experimentos em que se obteve o conteúdo de umidade exigido para o PHB seco (0,5 % b.u.), as eficiências energéticas foram até 19 % maiores que o resultado da secagem sem aplicação de micro-ondas.

ABSTRACT

Poly-hydroxybutyrate (PHB) is one of the most well-characterized homopolymers of the polyhydroxyalkanoates family, which are renowned for their desirable biocompatibility and biodegradability. Due to being biodegradable and to the possibility of its integrated production in a sugar and ethanol mill, the PHB has aroused technological, scientific and commercial interests. The drying process is an important step of the PHB production because an adequate post-processing can be achieved only at low moisture contents. The aim of this project was to investigate the drying of PHB in a combined microwave/rotating pulsed fluidized bed (RPFb) dryer. The experimental design technique and statistical analysis of the results were performed to analyze the influence of hot air and power level conditions on the final moisture content of PHB, for 90 min of process. Two experimental designs were proposed and executed. For the experimental design 1, a first drying stage of 20 min was identical for all experiments, which involved convective drying with air at 90 °C and no microwave power applied, and in a second stage (20 to 90 min of drying), microwave power was supplied. For the experimental design 2, in the first stage of 30 min of drying, a higher microwave power was used to permit faster evaporation of the superficial moisture content. After that stage the microwave power was decreased to lower levels for the remaining 60 min of drying. The results obtained for the final moisture content were in the range of 0.38 to 1.62 % (w.b.). The drying kinetics of PHB showed a constant drying rate period followed by a decreasing drying rate period. Comparing the results with the ones presented in Godoi (2009) for optimal conditions of convective drying in RPFb, a reduction of least 25 % in drying time is verified. It was observed that the constant drying rate for the experimental design 2 comprised 35 min, while the constant drying rate time observed for experimental design 1 was 35 to 45 min. Page's mathematical model for drying kinetics resulted in the best fit to the experimental data. Through the desorption isotherms of PHB at temperatures of 40, 50 and 60 °C, the isosteric heat of desorption (Q_{st}) was estimated as a function of equilibrium moisture content for a 60 °C temperature. The adsorption isotherms for dry PHB showed extremely low values for the equilibrium moisture content and revealed that the dried PHB will hardly tend to adsorb ambient moisture

even at high relative humidity, being adequate for post-processing. No differences on the properties of PHB before and after the drying process were verified through the characterization analyzes performed (DSC, TGA, molar mass distribution, particle size distribution and scanning electronic microscopy). Through evaluating the dielectric properties it was possible to establish that the drying potential of PHB by applying microwaves is closely related to the water content of the material. Drying energy efficiencies were in the range of 10.8 to 30.5 % for the convective-microwave drier, and the estimated energy efficiency for convective drying of PHB in RPFb was 10.5 %. For the experiments that resulted in the specified final moisture content for PHB (0.5% w.b.), energy efficiencies up to 19 % higher than the result without microwaves were obtained.

SUMÁRIO

RESUMO _____	vii
ABSTRACT _____	ix
LISTA DE FIGURAS _____	3
LISTA DE TABELAS _____	6
NOMENCLATURA _____	7
1 INTRODUÇÃO _____	9
2 OBJETIVOS _____	11
2.1 Objetivo geral _____	11
2.2 Objetivos específicos _____	11
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA _____	12
3.1 Polímeros biodegradáveis _____	13
3.2 Fundamentos da secagem _____	19
3.3 Isotermas de equilíbrio _____	23
3.4 Aspectos gerais da fluidização _____	29
3.5 Leito fluidizado _____	29
3.6 Leito pulso-fluidizado _____	30
3.7 Micro-ondas _____	34
3.8 Secagem com aplicação de micro-ondas _____	42
3.9 Eficiência energética _____	44
4 MATERIAIS E MÉTODOS _____	51
4.1 Matéria-prima _____	51
4.2 Equipamento experimental e testes preliminares _____	51
4.3 Procedimento experimental _____	56
4.4 Planejamento experimental aplicado aos ensaios de secagem _____	57
4.5 Cinética de secagem _____	60
4.6 Caracterização do PHB _____	62
4.7 Avaliação das propriedades dielétricas _____	65
4.8 Avaliação energética do processo de secagem _____	66
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO _____	70

5.1 Resultados preliminares _____	70
5.2 Resultados da secagem – Planejamento 1 _____	71
5.3 Resultados da secagem – Planejamento 2 _____	90
5.4 Caracterização do PHB _____	109
5.5 Avaliação das propriedades dielétricas _____	125
5.6 Avaliação da eficiência energética da secagem _____	129
6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS _____	145
6.1 Conclusões _____	145
6.2 Sugestões para trabalhos futuros _____	147
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS _____	149
APÊNDICE A _____	166
APÊNDICE B _____	172
APÊNDICE C _____	182
APÊNDICE D _____	184
APÊNDICE E _____	185

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Fórmula geral dos PHAs _____	14
Figura 3.2: Grânulos do polímero no interior das bactérias _____	14
Figura 3.3: Fluxograma do processo de produção do PHB _____	17
Figura 3.4: Curva de secagem _____	20
Figura 3.5: Curva da taxa de secagem _____	20
Figura 3.6: Isoterma de sorção generalizada _____	25
Figura 3.7: Diferentes formas características das isotermas _____	26
Figura 3.8: Representação esquemática de um secador de leite pulso fluidizado _____	30
Figura 3.9: Esquema do leite fluidizado pulsado rotativo _____	32
Figura 3.10: Cinética de secagem nas condições ótimas _____	34
Figura 3.11: Espectro eletromagnético _____	35
Figura 3.12: Diagrama de um sistema genérico de aquecimento por micro-ondas _____	36
Figura 3.13: Técnicas de medida da permissividade _____	39
Figura 3.14: Características da secagem de papel _____	48
Figura 4.1: LFPR com aplicação de micro-ondas _____	52
Figura 4.2: Disco rotativo utilizado no sistema de alimentação do ar _____	52
Figura 4.3: Configuração da cavidade _____	54
Figura 4.4: Fotos do sistema experimental _____	55
Figura 5.1: Autoclave cilíndrica envoltória da cavidade _____	70
Figura 5.2: Diagrama de <i>Pareto</i> _____	73
Figura 5.3: Massa de partículas elutriadas - Planejamento 1 _____	75
Figura 5.4: Temperatura do ar na entrada do leito _____	77
Figura 5.5: Umidade relativa do ar na entrada do leito _____	77
Figura 5.6: Temperatura do ar na saída do leito _____	78
Figura 5.7: Umidade relativa do ar na saída do leito _____	79
Figura 5.8: Cinética de secagem referente ao <i>Experimento 5</i> _____	80
Figura 5.9: Adimensional de umidade em função do tempo de secagem _____	81
Figura 5.10: Taxa de secagem em função do conteúdo de umidade _____	81
Figura 5.11: Cinética de secagem para Planejamento 1 _____	82

Figura 5.12: Influência da temperatura do ar na secagem _____	84
Figura 5.13: Influência da temperatura do ar na secagem _____	84
Figura 5.14: Influência da potência de micro-ondas na secagem _____	85
Figura 5.15: Influência da potência de micro-ondas na secagem _____	85
Figura 5.16: Taxa de secagem em função do conteúdo de umidade _____	86
Figura 5.17: Distribuição dos resíduos para o <i>Experimento 1</i> _____	89
Figura 5.18: Diagrama de <i>Pareto</i> _____	92
Figura 5.19: Massa de partículas elutriadas - Planejamento 2 _____	95
Figura 5.20: Temperatura do ar na entrada do leito _____	96
Figura 5.21: Umidade relativa do ar na entrada do leito _____	96
Figura 5.22: Temperatura do ar na saída do leito _____	97
Figura 5.23: Umidade relativa do ar na saída do leito _____	98
Figura 5.24: Cinética de secagem referente ao <i>Experimento 8</i> _____	99
Figura 5.25: Adimensional de umidade em função do tempo de secagem _____	100
Figura 5.26: Taxa de secagem em função do conteúdo de umidade _____	100
Figura 5.27: Influência da temperatura do ar na secagem _____	103
Figura 5.28: Influência da temperatura do ar na taxa de secagem _____	103
Figura 5.29: Influência da potência de micro-ondas aplicada na fase inicial _____	104
Figura 5.30: Influência da potência de micro-ondas aplicada na fase inicial _____	104
Figura 5.31: Influência da potência de micro-ondas aplicada na fase final _____	105
Figura 5.32: Influência da potência de micro-ondas na fase final _____	105
Figura 5.33: Distribuição dos resíduos para o <i>Experimento 15</i> _____	108
Figura 5.34: Isotermas de dessorção para o PHB _____	109
Figura 5.35: Distribuição dos resíduos _____	111
Figura 5.36: Curvas isostéricas, de $-\ln(UR)$ versus $1/T$ _____	112
Figura 5.37: Calor isostérico de dessorção _____	113
Figura 5.38: Isotermas de adsorção, temperatura de 25 °C _____	114
Figura 5.39: Termogramas de DSC para PHB seco _____	116
Figura 5.40: Curvas termogravimétricas para PHB seco _____	117
Figura 5.41: Curvas de massa residual diferencial para o PHB seco _____	118
Figura 5.42: Distribuição granulométrica para o PHB _____	120

Figura 5.43: Amostra do PHB úmido _____	122
Figura 5.44: Amostra do PHB seco do Planejamento 1 _____	123
Figura 5.45: Amostra do PHB seco do Planejamento 2 _____	124
Figura 5.46: Análise das propriedades dielétricas da água _____	126
Figura 5.47: Análise das propriedades dielétricas do solvente _____	126
Figura 5.48: Eficiência energética instantânea _____	132
Figura 5.49: Eficiência energética instantânea _____	132
Figura 5.50: Eficiência energética instantânea _____	136
Figura 5.51: Cinética de secagem para Planejamento 1 e Planejamento 2 _____	138
Figura 5.52: Taxa de secagem para Planejamento 1 e Planejamento 2 _____	138
Figura 5.53: Taxa de secagem para Planejamento 1 e Planejamento 2 _____	139
Figura 5.54: Cinética de secagem para Planejamento 1 e Planejamento 2 _____	140
Figura 5.55: Cinética de secagem para Planejamento 1 e Planejamento 2 _____	141

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Propriedades dielétricas para alguns sólidos e líquidos	41
Tabela 4.1: Parâmetros experimentais utilizados	55
Tabela 4.2: Variáveis e níveis utilizados	58
Tabela 4.3: Planejamento experimental 1	58
Tabela 4.4: Variáveis e níveis utilizados	59
Tabela 4.5: Planejamento experimental 2	60
Tabela 5.1: Resultados do Planejamento Experimental 1	71
Tabela 5.2: Estimativa dos efeitos para a resposta umidade final	73
Tabela 5.3: Análise de variância (ANOVA) - Planejamento 1	74
Tabela 5.4: Massa elutriada para cada experimento	75
Tabela 5.5: Taxa de secagem na fase constante (N_c)	83
Tabela 5.6: Ajustes para cinética de secagem	87
Tabela 5.7: Resultados do Planejamento Experimental 2	90
Tabela 5.8: Estimativa dos efeitos para a resposta umidade final	91
Tabela 5.9: Análise de variância (ANOVA) - Planejamento 2	93
Tabela 5.10: Massa elutriada para cada experimento	94
Tabela 5.11: Taxa de secagem na fase constante (N_c)	102
Tabela 5.12: Ajustes para cinética de secagem	107
Tabela 5.13: Parâmetros estimados, R^2 e REQM	110
Tabela 5.14: Parâmetros estimados, R^2 e REQM	115
Tabela 5.15: Massa molar ponderal média (M_w)	119
Tabela 5.16: Diâmetro médio de <i>Sauter</i>	120
Tabela 5.17: Propriedades dielétricas do PHB (5,7 GHz, 20 °C)	125
Tabela 5.18: Propriedades dielétricas dos líquidos (5,79 GHz, 25 °C)	127
Tabela 5.19: Parâmetros para cálculo de eficiência energética	130
Tabela 5.20: Eficiência energética em cada intervalo de tempo	131
Tabela 5.21: Resultados para eficiência energética	135
Tabela 5.22: Resultados para eficiência energética	137

NOMENCLATURA

A	Área superficial em contato com o ar de secagem	[m ²]
C_{AI}	Calor específico da umidade contida na amostra	[kJ/kg.K]
C_{ar}	Calor específico do ar de secagem	[kJ/kg.K]
C_B	Constante relacionada a sorção	[-]
C_G	Constante relacionada a sorção	[-]
$C_{m,i}$	Calor específico do PHB a cada intervalo de tempo	[kJ/kg.K]
C_{ms}	Calor específico do PHB seco	[kJ/kg.K]
d_p	Diâmetro médio de <i>Sauter</i>	[mm]
D	Diâmetro médio da abertura da peneira	[mm]
D_{AB}	Coefficiente de difusão	[m ² /s]
D_{ef}	Difusividade efetiva	[m ² /s]
f	Frequência de rotação	[Hz]
k	Constante cinética relacionada com a sorção nos centros secundários	[-]
K	Constante relacionada com a sorção nas multicamadas	[-]
K'	Constante cinética relacionada com a sorção nos centros primários	[-]
K''	Constante de secagem	[min ⁻¹]
M	Massa de material úmido	[kg]
m_{ar}	Vazão mássica do ar de secagem	[Kg/s]
M_m	Massa de PHB úmido no início de cada intervalo	[kg]
m_{ss}	Massa de sólidos secos	[kg]
$M_{w,ev}$	Massa de água evaporada em cada intervalo de tempo	[kg/s]
n	Constante do modelo de Page	[-]
P	Pressão parcial de vapor de água	[mmHg]
P_o	Pressão de saturação de vapor de água	[mmHg]
P_{apl}	Potência aplicada no secador	[kJ/s]
P_{ar}	Potência de aquecimento do ar de secagem	[kJ/s]
P_{mw}	Potência da radiação microondas	[kJ/s]
P_{ref}	Potência refletida pelo sistema	[kJ/s]
$P_{req\ aq}$	Potência requerida para aquecer material	[kJ/s]
$P_{req\ evap}$	Potência requerida para evaporar umidade	[kJ/s]

Q_{ar}	Vazão mássica do ar de secagem	[kg/min]
Q_{DSC}	Calor liberado pela amostra	[kJ]
q_{st}	Calor isostérico líquido de sorção	[kJ/mol]
Q_{st}	Calor isostérico integral de dessorção	[kJ/mol]
r	Raio	[m]
R_{esf}	Raio da esfera	[m]
R	Constante universal dos gases	[J/mol.K]
t	Tempo de secagem	[s]
T_0	Temperatura do ar ambiente	[°C]
T_1	Temperatura do ar de entrada	[°C]
T_2	Temperatura do ar de saída	[°C]
T_{mi}	Temperatura do PHB	[°C]
u	Valor máximo de sorção nos centros primários	[%]
U_{mf}	Velocidade mínima de fluidização	[m/s]
UR	Umidade relativa	[%]
W	Taxa de secagem	[kg/m ² .s]
w	Moléculas do centro primário que se convertem para os secundários	[-]
x	Fração mássica retida	[-]
X_e	Umidade de equilíbrio do material	[kg _{H2O} /kg _{SS}]
X_o	Umidade inicial do PHB	[%]
X_{cr}	Umidade crítica do material	[kg _{H2O} /kg _{SS}]
X_{exp}	Valor experimental do parâmetro	[-]
X_f	Umidade final do PHB	[%]
X_m	Umidade da monocamada	[%]
X_{pred}	Valor predito pelo modelo	[-]
ΔH_{vap}	Calor de vaporização da água	[kJ/mol]
η	Eficiência energética	[-]
ε^*	Permissividade dielétrica complexa relativa	[-]
ε'	Constante dielétrica relativa	[-]
ε''	Fator de perda dielétrica relativa	[-]
ε_D	Eficiência da secagem	[-]
ε_E	Eficiência energética instantânea	[-]

1 INTRODUÇÃO

Atualmente existe uma grande preocupação da humanidade em preservar os recursos da natureza. Uma alternativa para minimizar a contaminação do ambiente e diminuir os resíduos gerados pelo homem é a busca por fontes renováveis de energia. A substituição do plástico sintético derivado do petróleo por plásticos biodegradáveis é uma das alternativas que vêm sendo utilizada, porém, ainda em pequena proporção devido ao seu alto custo de produção. As vantagens da utilização dos plásticos biodegradáveis são a facilidade e o tempo de sua decomposição na natureza aliado ao fato de não liberar produtos químicos, pois se transformam em gás carbônico e água.

O plástico biodegradável PHB (poli(3-hidroxi-butirato)) é um tipo especial de polímero biossintetizado por bactérias a partir de açúcares e outras fontes de carbono, com características muito próximas às dos polímeros sintéticos obtidos do petróleo. Esse biopolímero decompõe-se na natureza com facilidade; enquanto embalagens sintéticas podem levar mais de duzentos anos para se degradar, as resinas plásticas biodegradáveis se decompõem em torno de um ano, dependendo do meio em que se encontram.

Por ser classificado como biodegradável, ter alto peso molecular e alta regularidade da cadeia polimérica, o PHB tem um amplo mercado a ser explorado. Entre suas aplicações podem-se citar a fabricação de embalagens para produtos de limpeza, higiene, cosméticos e farmacêuticos, filmes para alimentos, produção de sacos de fertilizantes e defensivos agrícolas, vasos para mudas e produtos injetados, como brinquedos e material escolar. Além disso, por ser biocompatível, é facilmente absorvido pelo organismo humano, podendo ser empregado na área farmacêutica, prestando-se à fabricação de fios de sutura, próteses ósseas e cápsulas que liberam gradualmente medicamentos na corrente sanguínea (VALADÃO, 2005).

No Brasil, a produção de PHB iniciou em 1995, em uma planta piloto nas dependências da Usina da Pedra (SP). Estudos constataram que a integração da unidade à linha de produção de açúcar e etanol a partir da cana-de-açúcar auxilia na redução dos custos de produção do PHB, garantindo um suprimento de energia e gestão de resíduos de forma econômica. A biomassa supre as necessidades energéticas do processo de produção,

as emissões de CO₂ são assimiladas pelas plantações de cana e os efluentes são utilizados como fertilizantes nos campos (NONATO; MANTELATTO; ROSSELI, 2001).

O processo de secagem do PHB é muito importante para sua cadeia produtiva, sendo que corresponde à última etapa do processo, devendo garantir umidade inferior a 0,5 % (b.u.). Na literatura são encontrados dois estudos com respeito à secagem do PHB. Lima (2004) e Godoi (2009) realizaram o estudo da secagem do PHB em leito fluidizado convencional e em leito fluidizado pulsado rotativo (LFPR), respectivamente. Os resultados apresentados para a secagem no LFPR demonstraram que o processo é dinamicamente estável com fluidização de boa qualidade e foi possível atingir a umidade necessária (0,5 %), porém, um elevado tempo foi despendido, pois a secagem ocorre predominantemente em período de taxa decrescente. Devido a isso, o estudo da técnica de secagem combinando diferentes secadores torna-se muito importante, pois pode reduzir consideravelmente o tempo de secagem, com consequente aumento de produção e redução do consumo energético.

Em processos de secagem convectivos, quando se observa o período de taxa decrescente, a remoção de umidade do material ocorre por difusão simples e convecção, o que acarreta baixa eficiência e prolongado tempo quando comparado ao tempo total da secagem. A motivação do uso das micro-ondas em várias pesquisas visa minimizar o problema de baixa eficiência na retirada da umidade ligada à estrutura física e química do produto.

Nos últimos anos as pesquisas com aplicação de micro-ondas na operação de secagem têm aumentado (TULASIDAS; RAGHAVAN; MUJUMDAR, 1995; BERTELI; MARSAIOLI, 2005; PEREIRA, 2007; SOYSAL et al., 2009). O uso desse tipo de radiação faz com que o calor seja absorvido por todo material, diminuindo consideravelmente o tempo de secagem, quando comparado à secagem convencional. A literatura ainda é escassa em se tratando da pesquisa em secadores de leitos móveis (fluidizado/jorro) com aplicação de micro-ondas, sendo assim, o processo de secagem em LFPR com aplicação de micro-ondas mostra-se como uma alternativa inovadora para melhorar a eficiência da secagem do PHB, contribuindo para a diminuição do tempo de secagem.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Realizar o estudo da secagem do biopolímero poli-hidroxibutirato (PHB) em leito fluidizado pulsado rotativo (LFPR) com aplicação de micro-ondas.

2.2 Objetivos específicos

- Realizar a montagem do secador do tipo LFPR assistido a micro-ondas;
- Instrumentar o secador para possibilitar o monitoramento da secagem, de forma a acompanhar parâmetros importantes do processo, como temperatura e umidade relativa;
- Estabelecer, por intermédio de testes preliminares, as faixas para as condições de operação, como a temperatura do ar e potência de micro-ondas aplicada;
- Estudar a influência das condições operacionais no processo de secagem e obter as condições ideais de operação, por meio da técnica de planejamento experimental;
- Estudar a cinética de secagem do PHB;
- Determinar as isotermas de dessorção do PHB úmido e de adsorção do PHB seco;
- Determinar as características físicas e morfológicas para o PHB úmido e seco;
- Determinar as propriedades dielétricas do PHB úmido e seco;
- Realizar a análise energética do processo de secagem em LFPR com aplicação de micro-ondas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os plásticos são polímeros geralmente de origem petroquímica que possuem massa molar elevada, alta resistência química, boa resistência mecânica, são impermeáveis e podem ser transparentes ou coloridos. Estas características, associadas ao seu baixo custo de produção, tornaram os plásticos altamente difundidos em todo o mundo, encontrando aplicações nos mais variados setores (REDDY et al., 2003). Esses polímeros são extremamente estáveis e não se degradam de imediato, podendo permanecer intactos por longo tempo (SAVENKOVA et al., 2000).

Apesar de todas as vantagens atribuídas aos plásticos, é necessário considerar o impacto ambiental causado devido ao fato de a matéria-prima e a energia utilizadas para produção dos plásticos serem oriundas do petróleo, e ao longo tempo de degradação do produto. Os plásticos quando descartados na natureza geram poluição, permanecendo intactos por centenas de anos (BUCCI, 2003). A solução para o manejo desses resíduos plásticos pode ser pela incineração, reciclagem ou biodegradação. Entretanto, a incineração é uma técnica potencialmente perigosa e dispendiosa. O processo de reciclagem pode ser feito, entretanto, a enorme variedade e classificação dos materiais plásticos descartados fazem com que o tempo envolvido nesse processo seja muito elevado. Além disso, a presença de aditivos como pigmentos e recobrimentos pode limitar a reciclagem do material (KHANNA; SRIVASTAVA, 2005). Reduzir o impacto ambiental causado pelo uso desmedido dos plásticos é um desafio a ser atingido, principalmente no Brasil, onde existe grande deficiência em nível de coleta de lixo, reciclagem e incineração (BUCCI, 2003).

Cada vez mais a indústria é levada a explorar a produção de polímeros biodegradáveis. Além disso, tem aumentado o rigor da legislação ambiental, no sentido de banir, ou pelo menos diminuir, o descarte de artigos plásticos não degradáveis no ambiente. Espera-se que essa substituição, embora ainda pequena, torne-se efetiva, para que se consiga a diminuição dos níveis de poluição por esses resíduos (RODRIGUES, 2005). É importante ressaltar que a relevância destes fatos faz com que o potencial de mercado para estes produtos seja enorme.

3.1 Polímeros biodegradáveis

Os polímeros biodegradáveis podem ser divididos em três categorias (KHANNA; SRIVASTAVA, 2005):

- Polímeros sintetizados quimicamente: ácido poliglicólico, ácido polilático, policaprolactana. São susceptíveis ao ataque microbiano e enzimático, não possuem todas as propriedades semelhantes às do plástico, portanto, não são considerados viáveis comercialmente para a substituição;
- Plásticos biodegradáveis contendo amido na estrutura: neste caso o amido é usado para obter-se uma mistura amido-plástico. Quando descartado, os micro-organismos do solo degradam o amido rapidamente, quebrando a matriz polimérica (por exemplo, amido-poliétileno). Assim, o tempo de degradação é reduzido, porém, alguns fragmentos correspondentes ao plástico permanecem por um longo tempo no ambiente;
- Polihidroxialcanoatos (PHAs): são poliésteres sintetizados por um grande número de micro-organismos, sendo classificados como biodegradáveis, biocompatíveis, não-tóxicos e insolúveis em água. Possuem propriedades semelhantes a vários termoplásticos sintéticos.

Os PHAs são completamente degradados por micro-organismos do solo, mar, lagos e esgoto, transformando-se em água e dióxido de carbono em condições aeróbicas e em metano em condições anaeróbicas. A taxa de biodegradação é influenciada por diversos fatores, como a população microbiana de um determinado ambiente, temperatura, pH, nível de umidade, fornecimento de nutrientes, cristalinidade e área superficial (KHANNA; SRIVASTAVA, 2005). Os PHAs podem ser depositados em aterros sanitários sem prejudicar a degradação dos outros materiais constituintes do lixo. No caso da existência de coleta seletiva podem ser misturados com a matéria orgânica e utilizados como fertilizantes após compostagem, existindo também a possibilidade de serem reciclados (CAMPOS, 2003).

A aplicação dos biopolímeros pertencentes à família dos PHAs pode ser feita para a produção de embalagens de produtos de higiene pessoal, fraldas descartáveis, sacolas de lixo e artigos de pesca. Na indústria agrícola pode ser usado em vasos de plantas, recobrimento para controlar a liberação de nutrientes, fertilizantes, herbicidas e inseticidas para as plantas. Nas aplicações biomédicas pode ser usado para microencapsular fármacos

de liberação controlada, fabricação de suturas médicas, fixação de pinos, reconstrução óssea, enxertos, tudo isso devido à sua biocompatibilidade e baixa reatividade com o organismo receptor (MANTELATTO et al., 2007).

Os PHAs constituem uma classe geral de polímeros produzidos e acumulados como reserva de carbono e energia por inúmeros micro-organismos (JENDROSSEK; SCHIRMER; SCHLEGEL, 1996). São poliésteres alifáticos formados por carbono, hidrogênio e oxigênio, cuja fórmula geral é mostrada na Figura 3.1. Sua estrutura depende do meio de crescimento e do micro-organismo produtor, podendo ser planejada, de acordo com as condições de cultivo microbiano empregadas, para fornecer ao polímero as características que se deseja (KHANNA; SRIVASTAVA, 2005).

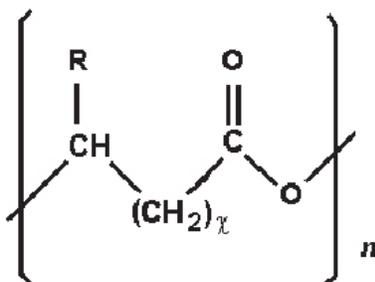


Figura 3.1: Fórmula geral dos PHAs (FORMOLO et al., 2003).

Os PHAs são armazenados na forma de grânulos pelas bactérias, como observado na Figura 3.2.

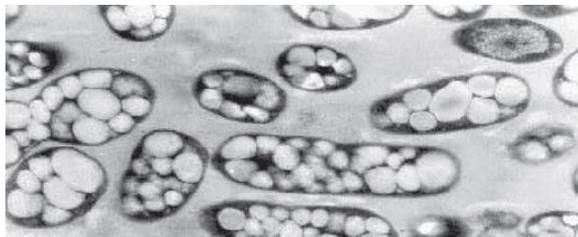


Figura 3.2: Grânulos do polímero no interior das bactérias (BRAUNEGG; LEFEBVRE; GENSER, 1998).

Na família dos PHAs encontra-se o poli(3-hidroxiбутирато) ou PHB, que é um homopolímero alifático, com repetidas unidades do ácido 3-hidroxiбутírico, sendo o PHA

mais comumente produzido por micro-organismos na natureza (bactérias). Ele foi descoberto em 1925, por Maurice Lemoigne e acreditou-se que ele era o único biopoliéster produzido por micro-organismos até 1974, quando foram isolados PHAs formados por outros monômeros, a partir de amostras de lodo ativado (ANDERSON; DAWES, 1990). A literatura menciona que pelo menos 100 monômeros diferentes já foram identificados como constituintes de PHAs que podem ser produzidos a partir do fornecimento de um substrato (GOMES; BUENO NETTO, 2001).

O PHB possui propriedades semelhantes às dos plásticos convencionais, possibilitando assim uma potencial substituição dos polímeros não degradáveis, como o polietileno e o polipropileno. Ele pode ser extrusado, moldado, transformado em fibras, usado na fabricação de filmes e na obtenção de heteropolímeros. Apesar das inúmeras vantagens do seu uso, o PHB não pode substituir os plásticos convencionais em larga escala devido ao seu alto custo de produção (KHANNA; SRIVASTAVA, 2005; PIEJA; SUNDSTROM; CRIDDLE, 2012).

Entre as desvantagens do PHB tem-se a sua alta temperatura de fusão (~175 °C), instabilidade térmica e fragilidade (BARUD et al., 2010). A fim de obter um material com melhores características, o PHB pode ser modificado ou podem-se preparar misturas com outros polímeros biodegradáveis, resultando em uma maior gama de aplicações (VOGELSANGER; FORMOLO; PEZZIN, 2003). Em estudos realizados por Barud et al. (2010) a obtenção de compósitos preparados com celulose e PHB apresentou melhores propriedades mecânicas, quando comparado ao uso dos polímeros isoladamente. Outro grupo de pesquisa formado por Ma et al. (2010) obteve membranas ultrafinas compostas por PHB e quitosana por meio de eletrodeposição, resultando em um material com potencial uso na engenharia de tecido para regeneração da pele.

A capacidade do PHB de ser completamente degradado por determinados micro-organismos presentes em vários ambientes, que o utilizam como fonte de nutrientes, abriu as portas para o interesse crescente por esse biopolímero. Em relação a outros polímeros biodegradáveis, como os sintetizados quimicamente (ácido poliglicólico), os baseados em misturas de amido e poliolefinas, e os polissacarídeos, o PHB apresenta diversas vantagens (STEINBUCHER; FUCHTENBUSCH, 1998). Além da biodegradabilidade, outras características importantes são a biocompatibilidade e a possibilidade de ser produzido a

partir de fontes renováveis, ou mesmo a partir de subprodutos e rejeitos industriais (FUKUI; DOI, 1998; YU, 2001).

Atualmente, somente o PHB e o copolímero P(3HB-co-3HV) são os membros da família dos PHAs fabricados em escala comercial. Embora o custo de produção desses PHAs ainda seja alto, avanços nas tecnologias de fermentação e purificação, assim como o desenvolvimento de bactérias adaptadas indicam que isto pode ser revertido (KHANNA; SRIVASTAVA, 2005).

No Brasil, o açúcar da cana está disponível a um custo reduzido, o que resultou na busca pela tecnologia para a produção de PHB empregando derivados da cana-de-açúcar. Em meados da década de 1990, foi desenvolvido um projeto cooperativo envolvendo o Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), a Cooperativa dos Produtores de Cana (Copersucar) e o Instituto de Ciências Biomédicas da Universidade de São Paulo (FORMOLO et al., 2003).

A ideia de integração da planta de produção de PHB com a usina de cana-de-açúcar leva em consideração importantes características desse tipo de indústria no Brasil. Essas características incluem: a disponibilidade de energia térmica e elétrica, o uso de fontes renováveis, o efetivo gerenciamento dos resíduos, a disponibilidade de açúcar a baixo preço e grande quantidade e a disponibilidade do uso da tecnologia de fermentação em larga escala. O efluente líquido resultante do processo de obtenção do PHB pode ser usado na irrigação das plantações de cana-de-açúcar, da mesma forma que o efluente da destilaria (durante o processo de obtenção do álcool). A biomassa remanescente do processo de recuperação do PHB é rica em fosfato, cálcio, nitrogênio e micronutrientes, podendo ser realizada sua compostagem e posterior aplicação nas plantações de cana. A energia necessária aos processos de produção provém da queima do bagaço da cana.

Outro aspecto importante da integração da produção de PHB nas usinas de açúcar é a disponibilidade de solventes naturais para a purificação do PHB, que é considerada uma etapa crítica na sua produção. O uso de solventes derivados da fermentação alcoólica, naturais e biodegradáveis permite a obtenção de PHB com alta pureza, enquanto também protege o meio ambiente de possíveis contaminações (NONATO; MANTELATTO; ROSSEL, 2001).

O processo de obtenção do PHA feito pela PHB Industrial pode ser observado na Figura 3.3, sendo que o micro-organismo utilizado para produzir e acumular o biopolímero é a bactéria *Ralstonia eutropha*, geneticamente modificada para o consumo de sacarose (MANTELATTO; DURÃO, 2008).

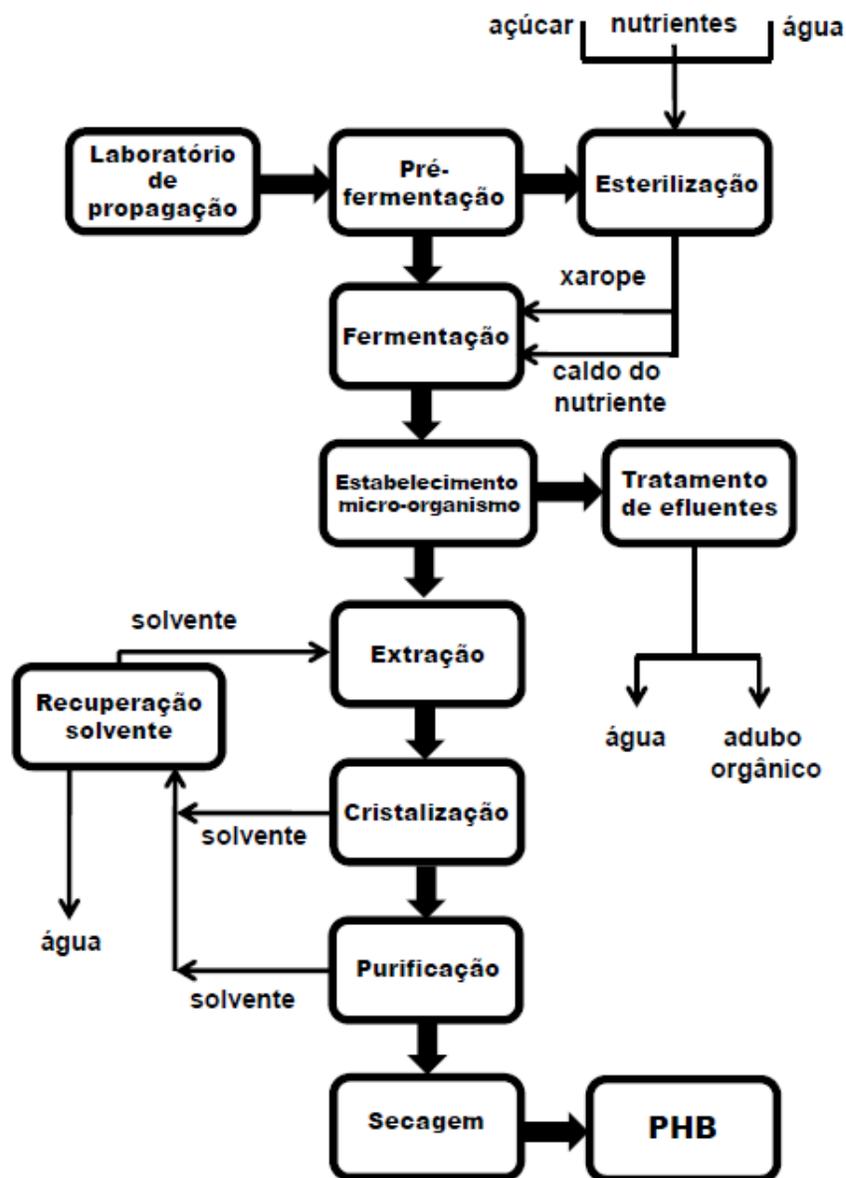


Figura 3.3: Fluxograma do processo de produção do PHB (BIOCYCLE, 2012).

De acordo com a Figura 3.3, o processo de obtenção do PHB inicia com a síntese fermentativa, seguido da extração utilizando um solvente que não seja agressivo ao meio

ambiente, cristalização e purificação. As informações com relação ao solvente utilizado pela Biocycle[®] na obtenção do PHB são sigilosas.

Durante o processo de obtenção desse biopolímero, a última etapa corresponde ao processo de secagem e está relacionado ao tema do presente estudo. A etapa da secagem é muito importante e visa retirar a umidade do material presente sob a forma de água e solvente (residual do processo). Essa operação deve garantir um conteúdo de umidade menor que 0,5 % (b.u.), para que se tenha um adequado pós-processamento do material. Valores de umidade superiores ao recomendado podem influenciar o comportamento de degradação hidrolítica durante a etapa de extrusão.

Atualmente, na unidade de produção da Usina da Pedra, é utilizado um secador do tipo *Turbo Dryer*, com operação contínua e baseado no uso de um tambor rotativo com pás ao longo de um leito horizontal (PHB INDUSTRIAL, 2007). Entretanto, os parâmetros operacionais de secagem e suas influências na qualidade do PHB seco obtido ainda não estão absolutamente esclarecidos nem pela indústria nem pela comunidade científica.

Um dos grandes obstáculos na produção do PHB é o seu alto custo. Nonato, Mantelatto e Rossel (2001) estimaram os custos de produção de uma planta de 10.000 toneladas de PHB ao ano, integrada a uma usina de etanol e açúcar. A composição dos custos é representada por 29 % em relação à matéria-prima (sacarose), 20 % com produtos químicos, 27 % com depreciação de equipamentos, 11 % com gastos com energia e 13 % com outros gastos não especificados. Dessa maneira, verifica-se que mesmo dentro de um sistema eficiente de produção de açúcar, o custo da matéria-prima ainda é o mais representativo. Estudos recentes mostram a potencialidade de produção do PHB utilizando bagaço hidrolisado da cana-de-açúcar, o que tem demonstrado possibilitar a sua competitividade econômica em relação aos plásticos de origem petroquímica (LOPES, 2010).

3.2 Fundamentos da secagem

A secagem é uma das operações unitárias mais utilizadas no campo da Engenharia Química. Quase todos sólidos e a maioria dos líquidos e gases requerem a remoção de sua umidade parcial ou total antes, durante ou após seu uso (KISAKUREK, 1987).

A operação de secagem é definida como a remoção das substâncias voláteis (umidade) de um material. Quando um material úmido é submetido à operação de secagem observa-se a ocorrência de dois fenômenos simultaneamente (MENON; MUJUMDAR, 1987):

- Transferência de energia (comumente calor) do ambiente para evaporar a umidade superficial, sendo que esta evaporação depende de condições externas de temperatura, umidade do ar, fluxo e direção de ar, área de exposição do sólido e pressão.
- Transferência de massa (umidade) do interior para a superfície do material e sua evaporação, sendo o movimento interno da umidade no material função da sua natureza física, temperatura e conteúdo de umidade.

O conteúdo de umidade de um material é definido como a quantidade de substância volátil que pode ser removida, podendo ser expressa em base seca (em relação à massa seca do material) ou em base úmida (em relação à massa total do material).

A umidade pode estar presente na amostra sob duas formas:

- Umidade livre: está simplesmente adsorvida no material, é a mais abundante em geral, podendo ser perdida facilmente;
- Umidade ligada: faz parte da estrutura do material, e necessita de níveis elevados de temperatura para sua remoção.

As curvas de secagem são representações gráficas dos dados experimentais de umidade média do material em função do tempo. A Figura 3.4 apresenta a curva de evolução da umidade do produto ao longo do tempo de secagem, e a Figura 3.5 corresponde à taxa de secagem (Equação 3.1) em função da umidade do material.

$$W = \frac{-m_{ss}}{A} \cdot \frac{dX}{dt} \quad (3.1)$$

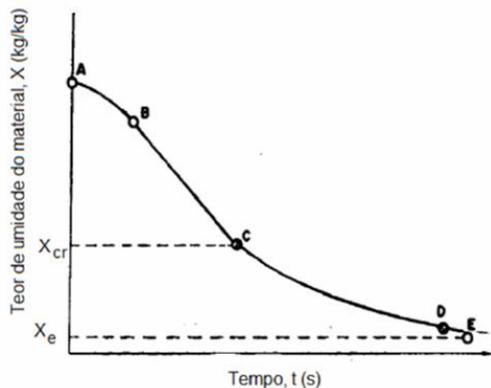


Figura 3.4: Curva de secagem.

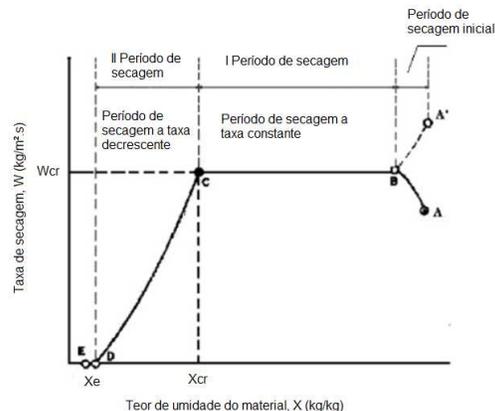


Figura 3.5: Curva da taxa de secagem.

(STRUMILO; KUDRA, 1986).

Observando as Figuras 3.4 e 3.5 verifica-se a ocorrência de três regiões distintas. Os segmentos A-B e A'-B representam os intervalos de aquecimento ou resfriamento do material (estabilização entre a temperatura do sólido e a de bulbo úmido do ar de secagem), sendo que a duração deste período é insignificante em relação ao período total de secagem. Os dois principais períodos de secagem são:

a) Período de taxa constante (BC): a superfície do material é mantida em um nível de umidade tal que a secagem ocorre como se fosse água pura evaporando. Se o sólido for poroso, a maioria da umidade evaporada no período de taxa constante é proveniente do interior do sólido. Esse período só continua desde que a umidade seja provida à superfície tão rápido quanto é evaporada (GEANKOPLIS, 1993). O valor da umidade no ponto C é denominado umidade crítica (X_{cr}).

b) Período de taxa decrescente (CE): nesse período a umidade começa a ser deficiente na superfície do material e a velocidade da secagem diminui. Esse período é regido pelo mecanismo de migração interna de umidade, sendo a característica da estrutura interna do material um fator essencial para o entendimento do mecanismo. De acordo com Strumillo e Kudra (1986), o período de taxa decrescente pode ser ainda dividido em duas fases:

1. Primeira fase: a umidade livre (fase líquida) presente no interior do produto é contínua, sem a presença de ar e ocupa todos os poros do produto. O movimento da umidade do interior para a superfície ocorre por capilaridade e esse mecanismo controla a velocidade de secagem.

2. Segunda fase: a remoção de umidade da superfície de evaporação provoca a entrada de ar no interior do produto, originando bolsas de ar que ficam dispersas na fase líquida dentro dos poros. Nessa fase, o escoamento capilar ocorre apenas em alguns pontos localizados.

No ponto E é alcançada a condição de equilíbrio entre a umidade do material e a umidade relativa do ar de secagem.

3.2.1 Modelagem matemática da cinética da secagem

Existem diversas teorias de secagem que tentam explicar os mecanismos de migração de umidade no interior de sólidos durante o período da taxa decrescente, como também a utilização de um grande número de modelos matemáticos para estimar as transferências simultâneas de calor e massa envolvidas.

Um dos principais mecanismos de transferência de umidade que ocorre durante a secagem de materiais biológicos é a difusão de líquido e de vapor. Difusão é o processo pelo qual uma matéria é transportada de uma parte do sistema para outra, como resultado de um movimento molecular aleatório devido um gradiente de concentração (CRANK, 1975).

Crank (1975) obteve diversas soluções analíticas da equação de difusão para diferentes condições iniciais e de contorno, considerando a difusividade constante ou variando com a umidade. Essas soluções se aplicam a sólidos com formas geométricas simples e regulares, como esféricas, cilíndricas e placas planas infinitas ou paralelepípedo. Essa teoria difusional utiliza a segunda Lei de Fick para descrever o comportamento da secagem no período de taxa decrescente, sendo a equação para transferência apresentada na Equação 3.2.

$$\frac{dX}{dt} = -\nabla \cdot (D_{AB} \nabla X) \quad (3.2)$$

Considerando um sistema de coordenadas esféricas, a Equação 3.2 de difusão pode ser descrita como a Equação 3.3.

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(D_{ef} r^2 \frac{\delta X}{\delta r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(D_{ef} \sin \theta \frac{\delta X}{\delta \theta} \right) + \frac{D_{ef}}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 X}{\partial \theta^2} \right\} \quad (3.3)$$

Para a forma geométrica de uma esfera, em que a transferência interna de umidade durante a secagem é predominantemente unidirecional, a Equação 3.3 torna-se:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(D_{ef} r^2 \frac{\delta X}{\delta r} \right) \right\} \quad (3.4)$$

Considerando-se que a difusão é unidimensional, a difusividade é constante ou função da concentração de umidade, a umidade inicial uniforme, e as umidades no centro e na superfície constantes têm-se as condições iniciais e de contorno representadas a seguir.

$$CI \text{ teor de umidade uniforme } X = X_0 \quad 0 \leq r \leq R_{esf} \quad t = 0$$

$$CC1 \text{ teor de umidade máximo no centro } \frac{\partial X}{\partial r} = 0 \quad r = 0 \quad t > 0$$

$$CC2 \text{ teor de umidade constante na superfície } X = X_e \quad r = R_{esf} \quad t > 0$$

A solução da Equação 3.4 pode ser encontrada em Crank (1975), como:

$$\frac{X - X_e}{X_0 - X_e} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left[- \frac{n^2 \cdot D_{ef} \cdot \pi^2}{R^2} t \right] \quad (3.5)$$

Para longos tempos de secagem, o primeiro termo da série apresentada na Equação 3.5 é o único significativo e, portanto, a expressão resulta na Equação 3.6.

$$\frac{X - X_e}{X_0 - X_e} = \frac{6}{\pi^2} \exp \left[- \frac{D_{ef} \cdot \pi^2}{R^2} t \right] \quad (3.6)$$

Outro modelo bastante utilizado para descrição da cinética de secagem é o proposto por Lewis em 1921, também conhecido como lei exponencial. Esse modelo prevê que a taxa de secagem é proporcional ao teor de umidade livre do material da seguinte forma:

$$\frac{dX}{dt} = -K'' \cdot (X - X_e) \quad (3.7)$$

em que o fator de proporcionalidade K'' é denominado de constante de secagem.

Essa equação é a expressão da lei de resfriamento de Newton, se for levado em conta que toda a resistência ao transporte de umidade concentra-se na camada limite, desconsiderando os efeitos no interior do material. É por isto chamada de modelo semi-empírico. A forma integrada dessa equação é a que se apresenta com mais frequência na literatura (Equação 3.8).

$$\frac{X-X_e}{X_0-X_e} = \exp(-K'' \cdot t) \quad (3.8)$$

Algumas modificações foram propostas para o modelo integrado, a dois e três parâmetros, conhecidas como modelo de Page (Equação 3.9) e Page modificado (Equação 3.10) (PAKOWSKI, MUJUMDAR, 1995).

$$\frac{X-X_e}{X_0-X_e} = \exp(-K'' \cdot t^n) \quad (3.9)$$

$$\frac{X-X_e}{X_0-X_e} = C \cdot \exp(-K'' \cdot t^n) \quad (3.10)$$

A Equação 3.9 proposta por Page em 1949 é bastante utilizada até hoje, considerada similar à solução do modelo de Fick para tempos de secagem longos, quando apenas o primeiro termo da série é significativo. De acordo com a literatura, o parâmetro K'' está relacionado com o efeito das condições internas durante a secagem, enquanto que o parâmetro n está relacionado com o efeito das condições externas (VIEIRA, 2006; LESCANO, 2009).

3.3 Isotermas de equilíbrio

Dentre os parâmetros que são considerados essenciais para a realização da secagem tem-se a umidade de equilíbrio. O conhecimento da umidade de equilíbrio é útil para a modelagem numérica de transferência de calor e massa durante o processo de secagem. Para processos de secagem e armazenagem, o conhecimento da relação entre a umidade do material e a umidade relativa do ar é essencial, visto que pelas isotermas de equilíbrio se

estabelece a umidade final do material. Ao final do processo de secagem, a umidade do produto atinge um valor que corresponde ao equilíbrio com a atmosfera ambiente, e sua massa torna-se constante. Esse equilíbrio termodinâmico é caracterizado pelas isotermas de equilíbrio e sua determinação é indispensável para um melhor entendimento dos problemas de modelagem na operação de secagem (KOUHILA et al., 2001).

As isotermas de equilíbrio podem ser determinadas pelos métodos gravimétrico e higrométrico. No método higrométrico, a umidade do material é mantida constante, devido à variação da umidade relativa do ar circundante, até que essa umidade relativa atinja um valor constante de equilíbrio, sendo essa medida via higrômetro. Já no método gravimétrico, a temperatura do ar e a umidade relativa são mantidas constantes até que a umidade da amostra atinja o valor de equilíbrio. O ar pode ser circulado (método dinâmico) ou estar estagnado (método estático). O método estático possui as vantagens de se obter condições termodinâmicas constantes com maior facilidade e permitir o uso de soluções ácidas ou soluções salinas saturadas (MORTOLA; MEILI; PINTO, 2003). Souza et al. (2000) comprovaram experimentalmente, para determinação de isotermas de cebola por meio do método gravimétrico estático, que soluções salinas e ácidas apresentam desempenhos similares. Porém, o uso de soluções ácidas possibilita a obtenção de uma maior faixa de umidade relativa, sendo assim, sua utilização é vantajosa quando comparada com o uso de soluções salinas saturadas.

A umidade relativa (Equação 3.11) é definida como a razão entre a pressão parcial do vapor de água (P) no ar e a pressão de saturação do vapor de água na mesma temperatura (P_o).

$$UR = \frac{P}{P_o} \quad (3.11)$$

As isotermas de equilíbrio apresentam comportamento distinto para adsorção e dessorção, conforme Figura 3.6. O modo com que o equilíbrio é estabelecido caracteriza a isoterma por meio do aumento da umidade (adsorção) ou perda de umidade (dessorção) para o ambiente. A ocorrência desse fenômeno para uma mesma temperatura é definido como histerese.

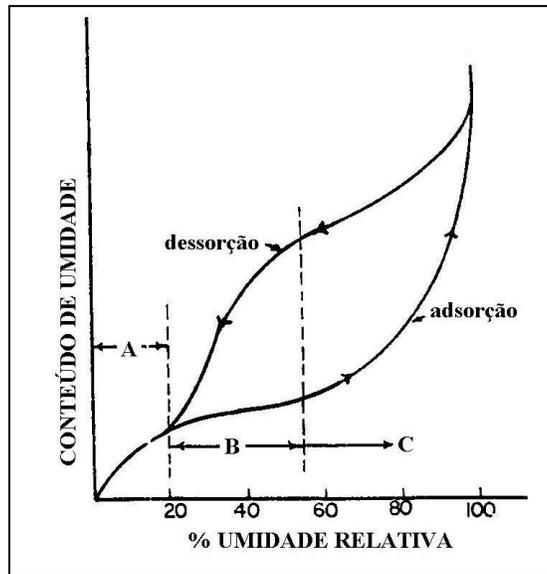


Figura 3.6: Isoterma de sorção generalizada (LABUZA, 1968).

A Figura 3.6 pode ser dividida em três regiões (A, B e C) que representam:

- Região A: representa a adsorção de um filme monomolecular da água. Isto ocorre quando há somente uma molécula de água disponível em cada ponto de ligação da macromolécula do sólido. Nesta região a água está fortemente ligada ao sólido;
- Região B: representa a adsorção de camadas adicionais acima da monocamada. Uma pequena variação de umidade corresponde a um incremento rápido da umidade relativa. Nesse momento, a superfície do sólido está coberta pela monocamada de água e as multicamadas começam a se formar;
- Região C: representa a condensação da água nos poros do material seguida pela dissolução de materiais solúveis presentes. Diferentemente da Região B, grandes incrementos de umidade resultam em pequenas variações na umidade relativa.

O estudo das isotermas de equilíbrio tem revelado a existência de cinco diferentes formas, conforme apresentado na Figura 3.7 (BRUNAUER et al., 1940 *apud* LOWELL; SHIELDS, 1991).

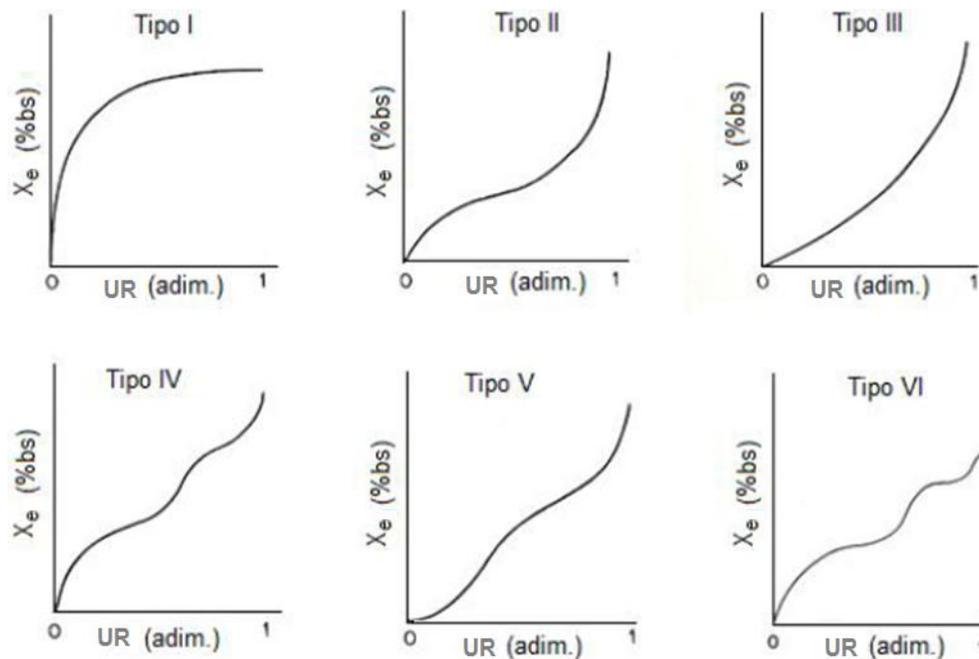


Figura 3.7: Diferentes formas características das isothermas (LOWELL; SHIELDS, 1991).

Tipo I: Isotherma tipo Langmuir caracteriza uma adsorção pura em camada monomolecular.

Tipo II: Isotherma característica de formação de múltiplas camadas de moléculas de adsorbato sobre a superfície do sólido. Frequentemente encontrada para sólidos não porosos, sendo típica para produtos alimentícios.

Tipo III: Embora similar ao tipo II, são raramente observadas em sólidos não porosos. Seu formato sugere também adsorção em camadas polimoleculares.

Tipo IV e Tipo V: Refletem a condensação capilar, quando a pressão de saturação do vapor do adsorbato é atingida.

Tipo VI: Raramente encontrada e representa uma adsorção em várias etapas, sugerindo adsorção em multicamadas em um substrato uniforme não poroso. A altura dos degraus representa a capacidade de adsorção da monocamada podendo permanecer constante durante duas ou três camadas adsorvidas.

A análise das isothermas de sorção a diferentes temperaturas visa estabelecer o equilíbrio de sorção de água do produto, verificar a aplicabilidade de modelos matemáticos para predição do comportamento isotérmico de sorção e estimar o nível crítico de umidade residual que lhe confere maior estabilidade de armazenagem. As isothermas também são

usadas para determinar a demanda de energia necessária ao processo de secagem, representada pelos valores do calor isostérico de sorção (COSTA, 2010).

Na literatura são encontrados vários modelos matemáticos para a descrição do comportamento da umidade de equilíbrio dos materiais, baseando-se nos resultados de curvas experimentais. Alguns desses modelos são baseados em teorias do mecanismo de sorção, outros são empíricos ou semi-empíricos (KAYMAK-ERTEKIN; GEDIK, 2004).

Os principais critérios usados na seleção dos modelos são o grau de ajuste aos resultados experimentais e a simplicidade do modelo (FURMANIAK; TERZYK; GAUDEN, 2007). Entre os modelos matemáticos mais conhecidos e que sustentam um significado físico encontram-se o de BET (Brunauer-Emmett-Teller) (Equação 3.12) e de GAB (Guggenheim-Anderson-de Boer) (Equação 3.13). A principal limitação do modelo de BET é que, em alguns casos, sua aplicação só pode ser feita para umidades relativas até 30-40 %, enquanto o de GAB pode ser usado para valores de até 90 % (OLIVEIRA et al., 2009).

$$X_e = \frac{X_m \cdot C_B \cdot UR}{(1-UR) \cdot (1-UR + C_B \cdot UR)} \quad (3.12)$$

$$X_e = \frac{X_m \cdot C_G \cdot K \cdot UR}{(1-K \cdot UR) \cdot (1-K \cdot UR + C_G \cdot K \cdot UR)} \quad (3.13)$$

em que X_m é a umidade da monocamada, C_B , C_G e K são constantes relacionadas com a sorção e UR é a umidade relativa.

Recentemente pesquisadores propuseram o uso de um novo modelo, conhecido como GDW (generalizado D'Arcy e Watt), proposto inicialmente para descrever isotermas de sorção de carbonos. Esse modelo também tem sido aplicado com sucesso na engenharia alimentícia (FURMANIAK et al., 2009), uma vez que assume a existência de centros de sorção primários onde o mecanismo de sorção ocorre, e que em cada centro de adsorção primário pode-se ter um ou mais centros secundários (FURMANIAK; TERZYK; GAUDEN, 2007).

$$X_e = \frac{u \cdot K' \cdot UR}{(1 + K' \cdot UR)} \cdot \frac{1 - k \cdot (1 - w) \cdot UR}{1 - k \cdot UR} \quad (3.14)$$

em que u é o valor máximo de sorção nos centros primários, K' e k são constantes cinéticas relacionadas com a sorção nos centros primários e secundários e w é o parâmetro que determina a taxa de moléculas ligadas ao centro primário que se convertem para os centros secundários.

Por meio das isotermas de equilíbrio é possível estimar parâmetros termodinâmicos como entalpia (calor de sorção) e entropia diferencial, sendo que esses fornecem uma “visão” da microestrutura do material, bem como a interpretação teórica sobre os fenômenos físicos que ocorrem na superfície do produto (TOGRUL; ARSLAN, 2007).

O calor de dessorção de um determinado material é a energia necessária para evaporar a água da matriz sólida, e pode ser considerado um indicativo das forças de atração intermoleculares entre a água e os centros de sorção (KUMAR et al., 2005). A determinação do calor de sorção (tanto de adsorção quanto de dessorção) é importante para a modelagem de processos (ex: secagem) e no armazenamento dos materiais, bem como no projeto dos equipamentos usados nesses processos (DELGADO; SUN, 2002). Enquanto a entropia diferencial de um material está relacionada à proporção de número de sítios de sorção disponíveis em um nível específico de energia (McMINN; MAGEE, 2003).

Para a determinação do calor isostérico líquido de sorção a equação derivada da equação de Clausius-Clapeyron (Equação 3.15) pode ser utilizada (IGLESIAS; CHIRIFE, 1976).

$$\left(\frac{d(\ln UR)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \right) = -\frac{q_{st}}{R} \quad (3.15)$$

em que q_{st} é o calor líquido de sorção dado em kJ/mol, T é temperatura absoluta (K), e R é a constante universal dos gases (8,314 J/mol.K).

A entalpia diferencial é muitas vezes referida como o calor isostérico de sorção. O calor isostérico integral de sorção (Q_{st}) é definido como calor isostérico líquido de sorção mais a entalpia de vaporização da água à temperatura do sistema, conforme apresentado na Equação 3.16.

$$Q_{st} = q_{st} + \Delta H_{vap} \quad (3.16)$$

em que Q_{st} é o calor isostérico de desorção e ΔH_{vap} é o calor de vaporização da água, todos em kJ/mol.

3.4 Aspectos gerais da fluidização

A fluidização é um processo em que um leito de material particulado exibe um comportamento de fluido como resultado de um fluxo de um fluido líquido ou gasoso que passa através dele (KUNII; LEVENSPIEL, 1991).

Os fenômenos normalmente associados à fluidização são as transferências de calor, massa e quantidade de movimento. Devido à rápida e vigorosa mistura do leito, a troca de calor e massa entre o fluido e o sólido ocorre facilmente, significando altos coeficientes de transferência. Existem muitas aplicações para a fluidização, desde o craqueamento do petróleo até o congelamento de produtos alimentícios (SHILTON; NIRANJAN, 1993).

3.5 Leito fluidizado

A utilização do leito fluidizado nas indústrias é bem difundida. Na secagem de finos (50-2000 μm) este tipo de leito destaca-se quando comparado a secadores do tipo rotativo ou túnel (CHUA; MUJUMDAR; CHOU, 2003).

As vantagens do uso desse tipo de secador são (MUJUMDAR; DEVAHASTIN, 1999): alta taxa de secagem devido à alta transferência de calor e de massa, ocasionada pelo excelente contato gás-partícula; alta eficiência térmica; baixo investimento de capital e custos de manutenção quando comparado a secadores rotativos.

A velocidade mínima de fluidização (u_{mf}) é o parâmetro mais importante no projeto de sistemas fluidizados, sendo caracterizada pela transição do leito fixo para o fluidizado. Assim a sua determinação é de extrema importância, sendo a construção de diagramas de perda de carga em função da velocidade útil nessa determinação.

3.6 Leito pulso-fluidizado

De acordo com Strumillo e Kudra (1986) secadores que utilizam a pulsação da corrente gasosa são chamados de pulso-fluidizados. Nesse tipo de equipamento ocorre o deslocamento cíclico do gás através do leito, provocando sua pulsação (GAWRZYNSKI; GLASER; ZGORZALEWICZ, 1989). A representação esquemática do secador de leito pulso-fluidizado, o qual emprega a técnica de distribuição alternada da corrente gasosa, está apresentada na Figura 3.8 (A: vista frontal; AA: vista lateral obtida por corte transversal na posição A).

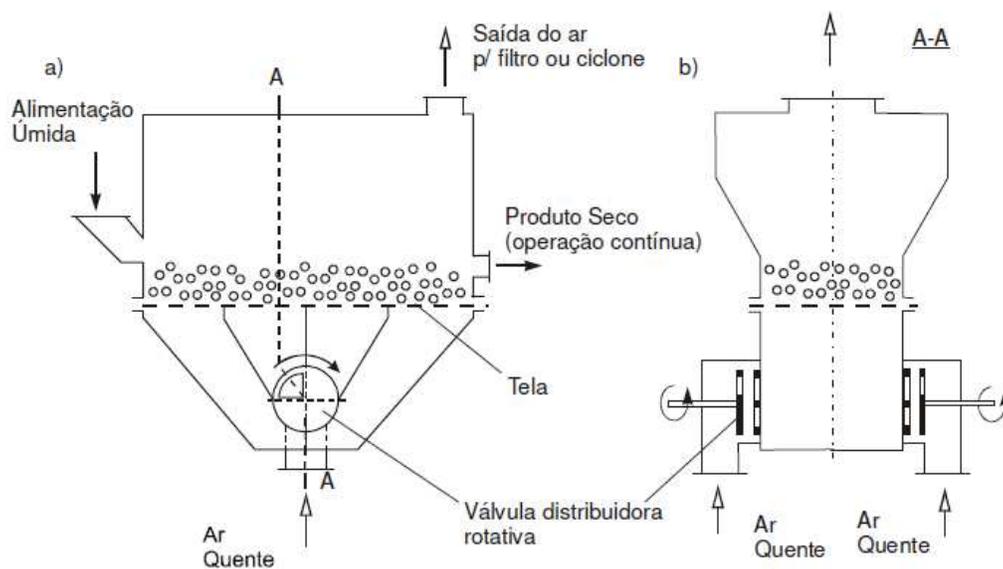


Figura 3.8: Representação esquemática de um secador de leito pulso-fluidizado (NITZ, 2006).

Kudra e Mujumdar (1995) relataram que o uso do leito pulso-fluidizado proporciona algumas vantagens em relação ao leito de fluidização convencional, além do melhor regime de fluidização, como menores perdas de carga no leito (7 a 12 %) e redução da vazão de gás utilizada. Estudos constataram que este equipamento, quando usado em escala industrial, pode gerar uma economia de energia de 50 % em relação à fluidização convencional (JEZOWSKA, 1993).

Outra vantagem do secador pulso-fluidizado é a possibilidade de processar partículas com maior distribuição granulométrica, irregularidades na sua forma e partículas frágeis. Estudos obtiveram resultados satisfatórios no uso do leito pulso-fluidizado para casca de camarão, cubos de cenoura e subproduto da cevada, uma vez que esses produtos são considerados de difícil fluidização em equipamento convencional (POIRIER; KUDRA; PLANTON, 2001).

Entre os exemplos deste tipo de equipamento em escala industrial tem-se a secagem do arroz. A secagem deste material é considerada difícil, pois seu elevado teor de umidade provoca aglomeração dos grãos. Assim este tipo de secagem com a distribuição alternada da corrente de gás foi usado com sucesso em uma planta com capacidade de operar 20 ton/h de arroz (PRACHAYAWARAKORN, 2005). Na Polônia também se utiliza esse tipo de equipamento para a secagem e resfriamento em escala industrial de açúcar granulado. Estudos feitos para secagem de açúcar granulado comprovaram que o uso do leito pulso-fluidizado melhora a fluidização das partículas, provocando boa mistura e aumentando o desempenho da secagem (GAWRZYNSKI et al., 1996).

Nitz e Taranto (2007) compararam o uso do leito pulso-fluidizado e do leito fluidizado convencional na fluidodinâmica e secagem de feijão. Os resultados para fluidodinâmica e secagem não apresentaram diferenças significativas, porém, o uso do leito pulso-fluidizado foi priorizado, pois promoveu uma economia na vazão de gás usada. Souza (2008) estudou a secagem do acetato de sódio no mesmo secador usado por Nitz e Taranto (2007) e verificou que a pulsação do gás melhorou a qualidade da fluidização e fez com que a secagem ocorresse em menor tempo quando comparada à secagem em leito fluidizado convencional.

O leito fluidizado pulsado rotativo (LFPR) é um dos tipos de equipamento com aplicação de pulso-fluidização. A distribuição do gás é dividida em duas partes independentes: uma placa distribuidora convencional com múltiplos orifícios, que tem como função suportar as partículas no leito, e um disco rotativo que distribui o gás periodicamente através desta placa distribuidora fixa (ELENKOV; DJURKOV, 1992). A Figura 3.9 mostra esquematicamente esse sistema.

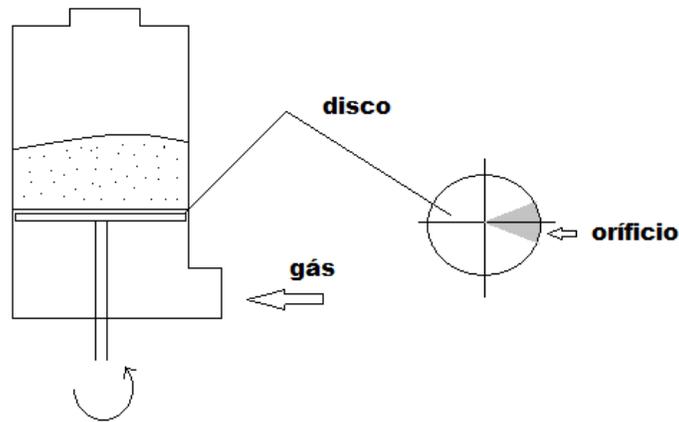


Figura 3.9: Esquema do leito fluidizado pulsado rotativo (ELENKOV; DJURKOV, 1992).

Quando o disco rotativo encontra-se parado ocorre formação de jorro, e para baixas velocidades de rotação os jorros giram e entre eles permanecem regiões de leito fixo. Se a velocidade de rotação é muito alta o comportamento é de um leito fluidizado convencional. Características como diâmetro da partícula, configuração da placa perfurada e do disco rotativo e a frequência usada influenciam o movimento das partículas (ELENKOV; DJURKOV, 1992).

O que diferencia o leito pulso-fluidizado dos demais leitos móveis são os aspectos fluidodinâmicos. A comparação entre esse tipo de equipamento, que tem a velocidade de fluidização transiente devido à distribuição da corrente gasosa, com o leito fluidizado convencional onde a velocidade é constante, é difícil. Estudos desenvolvidos por Kudra e Mujumdar (2002) indicam que a operação em leito pulso-fluidizado deve ser realizada utilizando uma velocidade que corresponda entre a velocidade de mínima pulso-fluidização (quando o leito passa a pulsar) e a velocidade de máxima pulso-fluidização (leito pulsa regularmente, valores acima ocasionam formação de jorro). Experimentos realizados para secagem de biomateriais em pó constataram que o aumento da frequência de pulsação do ar ocasiona uma diminuição da velocidade mínima de fluidização e da queda de pressão (JINESCU et al., 2000).

Para o estudo fluidodinâmico deve-se determinar além das velocidades de mínima e de máxima pulso-fluidização, a perda de carga no leito, combinando esses parâmetros com a carga de partículas, propriedades das partículas, do gás e da frequência de pulsação (NITZ, 2006).

O leito fluidizado pulsado rotativo tem sido aplicado com sucesso na secagem de diversos materiais: sais (AMBRÓSIO-UGRI, 2003); batata fatiada (REYES; MOYANO; PAZ, 2007); cenoura (REYES et al., 2008); serragem (REYES; VEGA; GARCIA, 2008); sementes de nabo (REYES; CAMPOS; VEGA, 2006).

Godoi (2009) realizou o estudo da secagem de PHB em LFPR e constatou o bom comportamento fluidodinâmico das partículas no leito, uma vez que a secagem em leito fluidizado convencional não foi possível devido à coesividade das partículas. Por meio de ensaios fluidodinâmicos foi possível determinar a velocidade de mínima fluidização vigorosa pulsada (VMV), parâmetro que ajudou a estabelecer a velocidade empregada durante os experimentos de secagem. As partículas de PHB utilizadas caracterizavam-se por ter diâmetro médio de *Sauter* de 816 μm . A operação de secagem do PHB foi caracterizada por ter ocorrido em dois períodos distintos, inicialmente observou-se um pequeno período de taxa constante, e após, um extenso período a taxa decrescente. Apesar de a taxa de secagem ter tido valores bem baixos após a primeira hora de secagem, foi necessário continuar o processo até atingir 2 h para garantir que o produto obtido tivesse o conteúdo de umidade baixo, para determinadas condições experimentais. As condições experimentais utilizadas foram na faixa de 70 a 90 °C para temperatura do ar de entrada, 25 % < VMV a 25 % > VMV para velocidade do ar de secagem e de 7 a 13 Hz para frequência de rotação. Tais condições proporcionaram a obtenção de um material seco caracterizado por possuir conteúdo de umidade entre 0,55 e 1,22 % (b.u.). As condições experimentais consideradas ótimas proporcionaram uma cinética de secagem de acordo com a Figura 3.10, sendo essas condições: temperatura do ar 90 °C, frequência de pulsação do ar 7 Hz e velocidade do ar correspondente a -25 % da velocidade de mínima fluidização vigorosa pulsada, obtendo assim um PHB seco com 0,56 % (b.u.) de umidade. A elutriação das partículas ocorreu principalmente nos primeiros 10 min de secagem e cerca de 10 a 15 % das partículas alimentadas no leito foram elutriadas, o que não prejudicou o comportamento fluidodinâmico do PHB durante a secagem. Quantificou-se outro solvente além da água presente na umidade das amostras de PHB, por meio de análises de umidade feitas em estufa e *Karl Fischer*. A amostra de PHB úmido caracterizava-se por possuir um conteúdo de umidade total de 33,51 % (b.u.), sendo 27,31 % correspondente a água e 6,20 % ao solvente. Após o processo de secagem, nas condições ótimas, o PHB com conteúdo de

umidade de 0,56 % (b.u.) apresentou 0,17 % de água e 0,39 % de solvente. Os ensaios de caracterização física para o PHB mostraram que não houve degradação das partículas após a secagem convectiva em LFPR nas condições testadas.

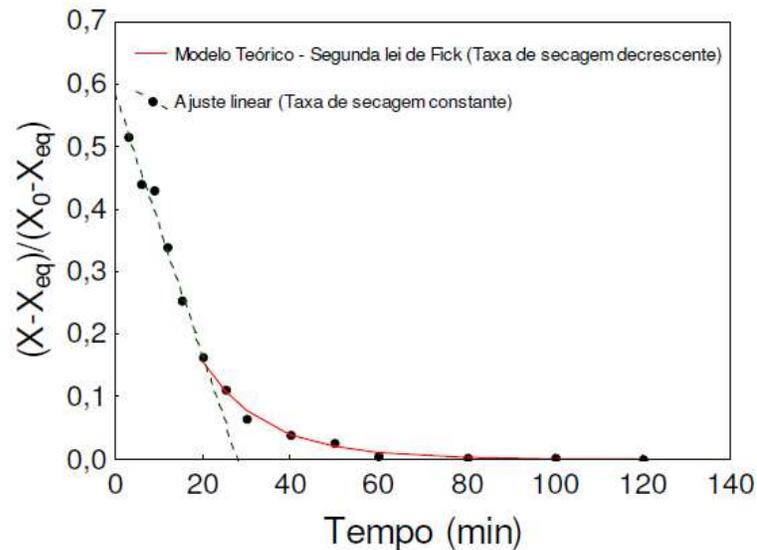


Figura 3.10: Cinética de secagem nas condições ótimas (GODOI, 2009).

Os resultados apresentados por Lima (2004) para a secagem de PHB em leito fluidizado convencional tiveram predominância do período de taxa constante, diferentemente dos resultados obtidos por Godoi (2009). Isto pode ser explicado devido ao fato de a matéria-prima (PHB) utilizada em Lima (2004) ter sido rehidratada, e assim dependendo das condições em que esse processo ocorre, a água pode prevalecer na superfície do material provocando uma secagem com predominância de taxa constante. Em Godoi (2009) foi utilizado o PHB proveniente da indústria, antes de entrar no secador.

3.7 Micro-ondas

As micro-ondas são uma forma de radiação eletromagnética, caracterizadas pelo intervalo de frequência entre 300 MHz e 300 GHz (comprimento de onda entre 1 m e 1 mm), que é capaz de sofrer fenômenos de reflexão, transmissão e absorção. As micro-ondas são refletidas por superfícies metálicas (condutores) e refratadas por materiais dielétricos (pouco condutores). Entre as propriedades mais interessantes está sua capacidade de ser

absorvida por materiais dielétricos na forma de calor (ENGELDER; BUFFLER, 1991). No espectro eletromagnético (Figura 3.11), a região da radiação de micro-ondas está localizada entre a radiação de infravermelho e as ondas de rádio.

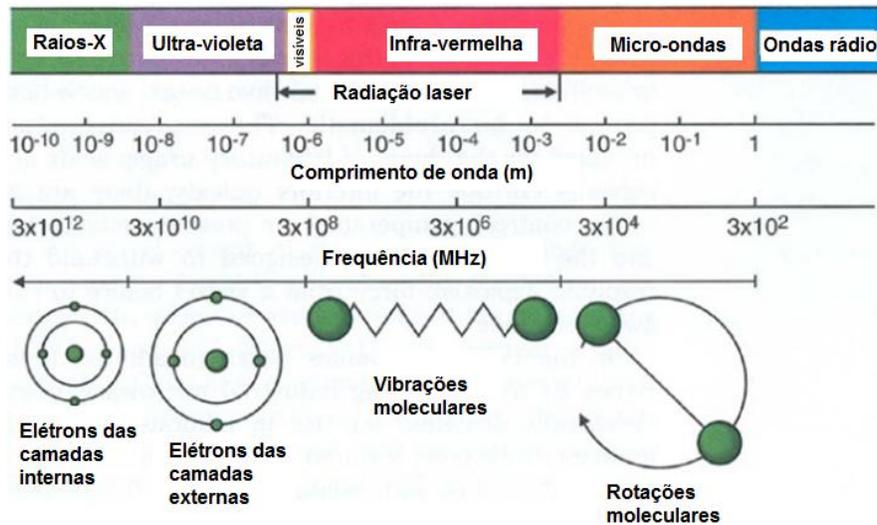


Figura 3.11: Espectro eletromagnético (DALL'OGGIO, 2002).

Para o aproveitamento da energia micro-ondas é preciso existir um sistema composto basicamente por componentes de geração da energia em uma determinada frequência e de condução da mesma para um aplicador, no qual a potência pode ser dissipada no produto a ser aquecido. A Figura 3.12 apresenta um esquema geral de um sistema de aquecimento por micro-ondas, cujos componentes são:

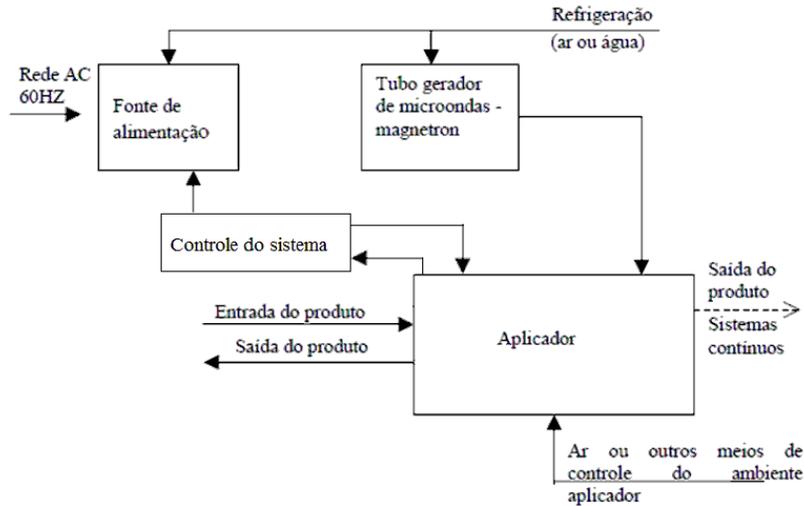


Figura 3.12: Diagrama de um sistema genérico de aquecimento por micro-ondas (MARSAIOLI, 1991).

- Fonte de alimentação: fornece as tensões e correntes para o funcionamento do gerador de micro-ondas.
- Gerador de micro-ondas: é um oscilador que converte a potência fornecida pela fonte em energia nas frequências de micro-ondas. As frequências mais utilizadas em eletrotermia industrial e doméstica são de 2450 e 915 MHz e o oscilador mais usual é o do tipo magnetron. Para estudos de aquecimento por micro-ondas em laboratório tem-se usado modernamente frequência de 5800 MHz.
- Sistema de transmissão de micro-ondas: a energia gerada pelo oscilador pode ser transferida de forma guiada por meio da propagação do campo eletromagnético em forma de onda eletromagnética em dutos metálicos altamente condutivos. As ondas são refletidas nas paredes metálicas no interior do guia, apresentando uma distribuição de campos elétricos de maior intensidade no guia e campo elétrico zero nas paredes.
- Sistema de aplicação: o aplicador, normalmente denominado cavidade, é um volume limitado por paredes metálicas no interior do qual se processa a interação entre o material dielétrico e as micro-ondas. O campo elétrico que se propaga dentro de uma cavidade apresenta inúmeras reflexões nas suas paredes metálicas, de maneira que proporciona uma configuração de múltiplos modos na distribuição do campo eletromagnético no seu interior. No aquecimento por micro-ondas, as reflexões múltiplas promovem o fenômeno de

interferência, gerando ondas estacionárias e apresentando como resultado regiões de maiores e de menores intensidades de campo eletromagnético no espaço.

As frequências mais usadas em aplicações industriais de aquecimento promovem interações entre os constituintes químicos dos materiais e o campo eletromagnético, causando atrito molecular que é o responsável pelo aquecimento instantâneo do produto (CAMPOS, 1986). O processo de aquecimento é desencadeado pela ruptura das pontes de hidrogênio fracas, associada com a rotação dos dipolos de moléculas de água livre e com a migração eletroforética de sais livres em um campo elétrico de polaridade rapidamente variável. Portanto, os constituintes iônicos aquosos dos materiais e seus constituintes sólidos associados têm influência direta sobre a maneira como o aquecimento se conduzirá (MARSAIOLI, 1991).

A energia de micro-ondas vem sendo aplicada em diversas áreas industriais. Na indústria química é usada em selagens de plásticos, expansão de espumas, eliminação de resíduos tóxicos, secagens de produtos em pó, reações químicas, secagem de tintas, de revestimentos e de cola. Na indústria de alimentos é usada na secagem de massas alimentícias, desidratação a vácuo, branqueamento, esterilização, pasteurização, cozimento, descongelamento de carnes, etc.

Grande parte dos materiais dielétricos possui a habilidade de armazenar e dissipar energia elétrica de um campo eletromagnético, por meio de um conjunto de propriedades elétricas expressas em notação complexa conforme a equação abaixo (BRUCE, 1988).

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j \varepsilon'' = |\varepsilon^*| e^{-j\delta} \quad (3.17)$$

$$\tan \delta = \varepsilon'' / \varepsilon' \quad (3.18)$$

em que ε^* é a permissividade dielétrica complexa, ε' é a constante dielétrica -parte real, j é a unidade imaginária $\sqrt{-1}$ e ε'' é o fator (constante) de perda dielétrica.

As Equações 3.17 e 3.18 podem representar valores absolutos de permissividade de um material, expressos em F/m, ou como é praticado comumente, os valores são referenciados ao espaço livre (vácuo). Neste caso, os valores são ditos como permissividade relativa, o que estará subentendido daqui para frente.

Os significados destes parâmetros que caracterizam os materiais dielétricos estão definidos a seguir:

- Permissividade (constante dielétrica) ϵ' : é um parâmetro adimensional que mede a capacidade de um material de armazenar energia elétrica por unidade de volume;
- Fator (constante) de perda dielétrica, ϵ'' : é um parâmetro adimensional dado pelas propriedades elétricas do material. Seu valor indica a capacidade do material de dissipar energia elétrica na forma de calor;
- Tangente de perdas: é o quociente dos dois, ou seja, $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$. Seu valor indica a capacidade do material de ser penetrado por um campo elétrico e de dissipar essa energia na forma de calor.

O interesse na determinação das propriedades dielétricas dos materiais está relacionado à previsão da taxa de aquecimento do material quando submetido à radiação micro-ondas e como indicador na determinação do conteúdo de umidade do material por meio de métodos rápidos (NELSON, 1991). Um material dielétrico é definido como aquele que interage com um campo elétrico pois contém portadores de cargas que podem ser deslocados. Consiste em um núcleo atômico positivo envolto por uma nuvem eletrônica negativa. Desta forma quando um material é submetido à ação de um campo elétrico externo, os seus elétrons são levemente deslocados em relação ao núcleo provocando a indução de momentos dipolares. A sucessão de reações causa o fenômeno conhecido como polarização eletrônica dos materiais (JONES, 1986). A absorção de potência e intensidade de campo dentro dos materiais varia de acordo com a profundidade alcançada pela radiação em relação à superfície, de modo que o poder de absorção do material se altera ao longo do processo. Em concordância, o fator de perda dielétrica ϵ'' varia, não somente de uma região para outra do produto, mas também dentro de um segmento particular, conforme a composição do material e o aumento da temperatura causado pelas micro-ondas (BUFFLER, 1992).

As primeiras medidas de propriedades dielétricas para alimentos foram realizadas por Dunlap e Makower (1945) para cenoura, em uma faixa de frequência de 18 kHz a 5 MHz, em que foi constatado que a constante dielétrica e a condutividade eram dependentes do conteúdo de umidade do material, frequência do campo aplicada, temperatura, densidade e tamanho de partícula. Mais tarde outras pesquisas também relacionaram as propriedades

dielétricas como dependentes da composição e da estrutura do material, como a porosidade e o volume dos poros. A absorção preferencial das micro-ondas, pelas moléculas de água, promove um aquecimento focalizado, o que torna a aplicação dessa fonte de energia interessante, por exemplo, em processo de secagem de alimentos (PEREIRA, 2007). Análises realizadas por Mudgett (1986) para o comportamento dielétrico de alimentos sólidos desidratados, gorduras e óleos apresentaram valores pequenos e independentes da frequência e da temperatura, sugerindo que a parte sólida contribui pouco para o comportamento dielétrico em níveis de umidade elevados. O mesmo foi verificado por Hasted et al. (1948) que modelaram as propriedades de alimentos como misturas de íons aquosos dieletricamente ativos e sólidos dieletricamente inertes. Segundo Mudget (1985) materiais biológicos são considerados como capacitores não ideais com relação à capacidade de armazenar e dissipar energia a partir de um campo eletromagnético. Tais materiais não interagem com o componente magnético do campo eletromagnético por causa da sua baixa permeabilidade magnética.

A técnica empregada para medida da permissividade, de maneira geral, depende da escala de frequências utilizada e da natureza do material. De um modo geral as técnicas são divididas em de reflexão e de transmissão, usando sistemas ressonantes ou não, com sensores abertos ou fechados (KRASZEWSKI, 1980). A determinação da permissividade para as altas frequências se faz por técnicas classificadas em três categorias: os métodos em espaço livre, em guia de onda e em cavidade ressonante (Figura 3.13).

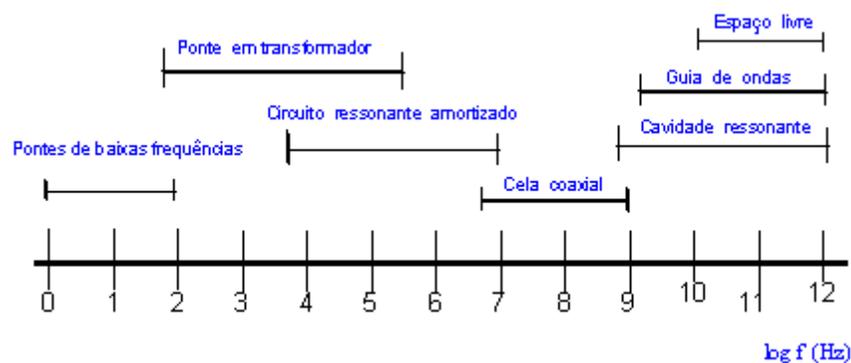


Figura 3.13: Técnicas de medida da permissividade de acordo com as faixas de frequência (DALL'OGGIO, 2002).

1. Espaço livre: as dimensões da amostra são grandes diante do comprimento de onda. Nessa configuração, considera-se a onda como plana, cujas medidas são idênticas às medidas encontradas em óptica.
2. Guia de onda carregado com uma amostra dielétrica: a permissividade é deduzida do relevo dos campos, cuja distribuição é conhecida. O guia utilizado pode ser retangular, coaxial ou de micro-banda. Para todos esses métodos de medida, o relevo dos campos no espaço de medida é, geralmente, difícil de determinar; a metodologia consiste em medir as impedâncias ou os coeficientes de reflexão e de transmissão da amostra ou mesmo da célula de medida propriamente dita.
3. Cavidade ressonante: certas configurações da amostra na cavidade podem ser analisadas por um método analítico. Em casos mais complexos, recorre-se a aproximações, tais como aquelas aplicadas para o método das perturbações: se o material é pequeno em relação às dimensões da cavidade, considera-se para os campos, o modo de ressonância da cavidade vazia, pouco modificado pela presença da amostra. Para as medidas em cavidade ressonante, a determinação da permissividade é realizada comparando-se os resultados de medidas sucessivas das frequências de ressonância da cavidade (primeiro vazia, em seguida carregada com os padrões e depois carregada com a amostra).

Para líquidos e materiais semi-sólidos, incluindo materiais biológicos e alimentícios, sensores coaxiais de extremidade aberta têm sido utilizados amplamente (BLACKHAM; POLLARD, 1997). Devido às variações de densidade dos materiais, as medidas podem conter erros, pois se existirem espaços vazios ou bolhas de ar entre a amostra e o sensor, a técnica não é considerada adequada, como é o caso de partículas granulares ou em pó (VENKATESH; RAGHAVAN, 2005). A técnica de perturbação em cavidade tem sido utilizada para determinar propriedades dielétricas de materiais homogêneos devido à sua simplicidade e precisão (SUCHER; FOX, 1963), principalmente para materiais que se caracterizam por apresentarem baixos valores para essas propriedades (KENT; KRESS-ROGERS, 1986).

Grande parte das aplicações industriais da radiação de micro-ondas está relacionada com a presença de água no material. Processos de secagem, cozimento, descongelamento de alimentos são exemplos de operações que dependem, fundamentalmente, das propriedades dielétricas da água. A Tabela 3.1 mostra que a água no estado líquido, está

incluída entre os dielétricos com valores mais elevados (ϵ' e $\tan \delta$), o que pode justificar a facilidade maior com que materiais que contêm água são aquecidos por micro-ondas. Por outro lado, esses parâmetros sofrem grande aumento na passagem do estado sólido (gelo) para líquido. Esse comportamento sugere que sejam tomados cuidados no descongelamento de alimentos por micro-ondas, a fim de ser evitada uma “avalanche térmica”. Outra observação importante é que, no estado líquido, as propriedades dielétricas da água sofrem variação sensível com a temperatura. De acordo com Senise (1985) a 3000 MHz observa-se que o ϵ'' diminui de 12 para 3,5 quando a temperatura é elevada de 25 para 85 °C, o que equivale a uma redução para 30 % da potência dissipada por unidade de volume.

Tabela 3.1: Propriedades dielétricas para alguns sólidos e líquidos (MARSAIOLI, 1991).

Produto	T (°C)	915 MHz		2450 MHz	
		ϵ'	$\tan \delta$	ϵ'	$\tan \delta$
Porcelana	25	8,93	9.10^{-4}	8,9	$1,1.10^{-3}$
Teflon	22	2,1	$1,4.10^{-4}$	2,1	$1,4.10^{-4}$
Vidro	25	3,85	6.10^{-4}	3,84	$6,8.10^{-4}$
Polietileno	23	2,26	$1,1.10^{-3}$	2,25	$1,2.10^{-3}$
Etanol	-	-	-	6,5	25.10^{-2}
Metanol	-	-	-	24	64.10^{-2}
Tetracloroeto de carbono	-	-	-	2,17	4.10^{-4}
Borracha natural	25	2,85	$2,4.10^{-2}$	2,8	$1,8.10^{-2}$
Água destilada	25	77,5	$1,5.10^{-2}$	76,7	$15,7.10^{-2}$
Gelo puro	-12	-	-	3,2	9.10^{-4}

Conforme mencionado anteriormente, a água possui elevada permissividade e é prontamente aquecida por micro-ondas, fazendo com que materiais que contêm água dissolvida possam ser facilmente aquecidos por micro-ondas também. O uso de materiais compostos por solventes polares (com maiores constantes dielétricas) proporciona a rápida absorção da radiação micro-ondas e aumento da temperatura (DALL'OGGIO 2002). De acordo com Anjos (1998), certos materiais apresentam movimento na estrutura molecular devido à natureza polar, o que resulta em aquecimento. O estudo de parâmetros como a

energia absorvida e a penetração de micro-ondas tem sido tema frequente em estudos de secagem de materiais úmidos. Nelson (1988) afirma que diversas vezes é difícil determinar a permissividade dielétrica de materiais sólidos, devido à dificuldade em se produzir amostras de material nas dimensões requeridas para leitura. Thuéry (1992) descreveu o comportamento de polímeros de natureza apolar em relação à água que foi evaporada durante o processo de secagem. Neste estudo a secagem utilizando micro-ondas foi recomendada, pois as técnicas tradicionais tendem a modificar as características físicas dos polímeros. Amostras de PVC (cloreto de polivinila) tiveram umidade reduzida de 18 (% p/p) para menos de 1 ppm, o que proporcionou melhor qualidade dos filmes produzidos devido ao maior peso molecular, cerca de 10.000, quando comparado com 8.000 no sistema de secagem convencional. Outro sistema com a combinação de ar aquecido e micro-ondas para secagem de borracha butílica reduziu a umidade de 5 % para menos de 1 ppm e resultou em economia de energia na ordem de 33 %.

3.8 Secagem com aplicação de micro-ondas

Nas últimas décadas a literatura tem reportado cada vez mais pesquisas que utilizam micro-ondas em processos de secagem. O mecanismo de aquecimento com o uso da radiação micro-ondas faz com que o material seja aquecido até que atinja a temperatura de ebulição do líquido (KAENSUP; WONGWISES, 2004). Devido ao aumento da pressão interna do material a umidade sai do seu interior em direção à superfície, onde ocorre a evaporação (SANGA; MUJUMDAR; RAGHAVAN, 2000; FENG et al., 2001).

Quando a energia micro-ondas é aplicada ao processo de secagem, diferentes parâmetros precisam ser considerados. Um exemplo é a intensidade de micro-ondas aplicada de acordo com a quantidade de material que está sendo seco (densidade de potência), assim como o modo com que a energia é adicionada ao material (de forma contínua ou pulsada) (RAGHAVAN; SILVEIRA, 2001). Com o passar dos anos, estudos utilizando a combinação de diferentes técnicas de secagem têm reportado as vantagens obtidas, tanto em relação ao processo quanto à qualidade do produto. Wang et al. (2009) secaram grãos de soja em secador rotatório com aplicação de micro-ondas; outros pesquisadores usaram a secagem convectiva a ar quente com aplicação de micro-ondas para

secagem de uva, pimenta vermelha, banana e macarrão curto (TULASIDAS; RAGHAVAN; MUJUMDAR, 1995; BERTELI; MARSAIOLI, 2005; PEREIRA, 2007; SOYSAL et al., 2009). Em todos estes estudos foi constatado que com a aplicação de micro-ondas o processo de secagem ocorre em menor tempo, quando comparado ao processo convencional (secagem convectiva).

Porém, o estudo de técnicas combinando o uso de leitos móveis, como fluidizados, pulso-fluidizados e de jorro com a aplicação de micro-ondas ainda é pequeno. A maior desvantagem do uso do leito fluidizado convencional na operação de secagem de materiais que se caracterizam por ter um período de taxa decrescente acentuado é o prolongado tempo gasto nesta etapa (CHEN; WANG; MUJUMDAR, 2001). Com a utilização da energia micro-ondas o calor é absorvido por todo material, aumentando a taxa de aquecimento e diminuindo o tempo do processo, quando comparado ao aquecimento convencional, no qual o calor é transferido da superfície para o interior do material (SOURAKI; MOWLA, 2008).

Na literatura são encontrados alguns trabalhos que relatam a combinação entre leito móvel e micro-ondas. Uma das vantagens de utilizar esses métodos combinados é devido à homogeneização da temperatura no interior do leito, proporcionada pela dinâmica do processo. Kaensup e Wongwises (2004) verificaram que a secagem de grãos de pimenta em leito fluidizado assistido com micro-ondas reduziu o tempo de secagem de 80 a 90 % com relação ao leito sem aplicação de micro-ondas; Goksu, Sumnu e Esin (2005) compararam a secagem de macarrão particulado em leito fluidizado com e sem aplicação de micro-ondas, e observaram a redução de 50 % no tempo de secagem; Souraki e Mowla (2008) estudaram o comportamento da secagem do alho em leito fluidizado assistido a micro-ondas com a utilização de partículas inertes, em que foi constatado que somente com o auxílio das micro-ondas era possível obter baixos teores de umidade; Feng e Tang (1998) verificaram que a secagem em leito de jorro de cubos de maçã com aplicação de micro-ondas proporcionou menor descoloração e maiores taxas de rehidratação, além de diminuição de mais de 80 % do tempo de secagem, quando comparado com a secagem no leito de jorro convencional.

A utilização do leito pulso-fluidizado com aplicação de micro-ondas ainda é muito escassa, tendo sido encontrados somente dois trabalhos na literatura. Reyes, Campos e

Vega (2006) investigaram o efeito do tipo de interação partícula-fluido, umidade do ar e aplicação de micro-ondas na secagem de sementes de nabo. Eles verificaram que a aplicação da potência de micro-ondas em 150 e 300 W no leito pulso-fluidizado reduziu o tempo de secagem de 35 para 11 e 9 min, respectivamente, quando comparados ao experimento sem aplicação de micro-ondas. Foi realizada também modelagem matemática da secagem, sendo que a aplicação da radiação de micro-ondas no leito pulso-fluidizado resultou em um aumento de quatro a cinco vezes na difusividade efetiva.

Reyes et al. (2008) estudaram diferentes métodos de secagem para micro-partículas de cenoura, como liofilização a vácuo, túnel, leito pulso-fluidizado, aplicação de micro-ondas e a combinação desses métodos. Os resultados mostraram que a redução do tempo de secagem foi de 175 para 72 min comparando o leito pulso-fluidizado sem e com aplicação de micro-ondas. Além disso, foram observadas alterações na textura dos produtos, sendo que a amostra seca sem aplicação de micro-ondas caracterizou-se por ser mais dura, apresentando 11,9 N no resultado de teste de ruptura, enquanto que a amostra seca com aplicação de micro-ondas 4,7 N.

3.9 Eficiência energética

De todas as operações unitárias usadas nas indústrias de processos, a secagem é considerada uma das mais importantes, comum em todos os setores que realizam processamento de sólidos. Diversos pesquisadores afirmam que a secagem industrial de sólidos é a operação unitária mais dispendiosa em termos energéticos (STRUMILLO; LOPEZ-CACICEDO, 1987; KUDRA, 2004; KURJÁK et al., 2012). Para a maioria dos secadores convectivos, a energia requerida para evaporar a umidade e as perdas de energia das correntes de saída do ar predominam no cálculo da demanda de energia dos secadores. A otimização do processo de secagem e avaliação de um equipamento de secagem deve se basear na qualidade desejada para o produto e também no consumo energético da operação (NICOLETI, 2001).

De acordo com Strumillo e Kudra (1986), na indústria de fabricação de produtos de madeira, o processo de secagem consome até 70 % da energia total, na indústria têxtil o

consumo é de 50 % e para a produção de milho nas fazendas o valor pode ser maior que 60 %.

Os processos de secagem industriais em sua maioria utilizam ar quente para a realização da secagem, sendo o ar previamente aquecido por meio da combustão de combustíveis fósseis. Esse tipo de secagem requer o uso de muita energia no início do processo, devido à ineficiência de tais secadores. Frequentemente, o ar da exaustão é simplesmente liberado para o meio ambiente, sendo que em alguns sistemas o calor dessa corrente de exaustão é reciclado, o que pode propiciar o aumento da eficiência energética do secador. Ultimamente, com as exigências impostas em todo o mundo na busca da redução da degradação do meio ambiente, faz-se necessário melhorar o processo de secagem de forma a reduzir o consumo energético e as emissões de gases de efeito estufa (RAGHAVAN et al., 2005)

No trabalho de Kudra (2004) foi apresentada uma revisão de diversos conceitos que estão envolvidos na análise energética de um processo de secagem. O consumo energético é um parâmetro muito importante para os fabricantes de secadores, estando o mesmo diretamente relacionado com o valor de mercado do equipamento.

O desempenho energético de um secador pode ser caracterizado por diferentes índices, incluindo a taxa de evaporação volumétrica, eficiência de evaporação, perdas de calor pelas superfícies, consumo de vapor, consumo de calor, eficiência energética, eficiência térmica, entre outros. De todos esses exemplos, a eficiência energética é o índice mais usado (Equação 3.19), relacionando a energia usada para evaporar a umidade (E_{ev}) com o total de energia fornecida ao secador (E_{en}) (KUDRA, 2004; STRUMILLO, LOPEZ-CACICEDO, 1987).

$$\eta = \frac{E_{ev}}{E_{en}} = \frac{\text{energia requerida para evaporar a umidade}}{\text{energia total fornecida ao secador}} \quad (3.19)$$

Para secagens convectivas com baixos valores de umidade e temperatura, quando o calor específico é constante, a eficiência energética para um processo adiabático pode ser aproximada à eficiência térmica por meio de relações entre a temperatura ambiente (T_0), temperatura de entrada do ar (T_1) e temperatura de saída do ar (T_2).

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1 - T_0} \quad (3.20)$$

De acordo com a Equação 3.20, a máxima eficiência é obtida quando a temperatura de saída do ar se iguala à temperatura de bulbo úmido, ou temperatura de saturação adiabática. Melhores eficiências podem ser obtidas utilizando-se maior temperatura na entrada e com as condições do ar de saída próximas à saturação. Entretanto, o grau de saturação do ar de saída depende do equilíbrio termodinâmico do produto em contato com o ar. A resistência dos materiais à degradação térmica (causada tanto pelo valor da temperatura quanto pelo tempo de exposição) é o principal fator que limita o uso de temperaturas elevadas na entrada do secador (KUDRA, 2004). Entretanto, essa definição é somente para o secador, e não inclui as outras energias que entram no sistema e as perdas que não estão diretamente associadas com a câmara de secagem (RAGHAVAN et al., 2005).

Além da temperatura de entrada do ar e suas condições na saída, a eficiência energética depende de outros parâmetros de operação (taxa de refluxo do ar de secagem, vazão do ar, temperatura de alimentação, conteúdo de umidade do produto, taxa de evaporação) e do projeto do secador (tipo, configuração, modo de aquecimento, recuperação de calor) (KUDRA, 2004).

A eficiência energética definida na Equação 3.19 pode ser derivada de um balanço de massa e energia, ou determinada com base nas eficiências parciais, que refletem nos fatores internos e externos que afetam o consumo de energia em um secador (STRAWINSKI, 1982). Assim, a eficiência energética é considerada como um parâmetro médio, calculado com base nos dados inicial-final ou entrada-saída. Sendo assim, as equações apresentadas anteriormente só podem ser usadas para processos em que todas as temperaturas permanecem constantes durante a operação.

Para secagens realizadas em batelada, a eficiência energética é, portanto, uma média dos valores obtidos durante o tempo de secagem. Observando a Equação 3.20, fica evidenciado que para a maioria dos materiais secos em batelada, com condições na entrada constantes, a temperatura do ar de saída varia com o tempo de secagem, devido à evaporação da umidade e progressivo aumento da temperatura do material (KUDRA, 2004).

Para casos em que a secagem é realizada em batelada deve-se, portanto, realizar a análise da eficiência energética instantânea da secagem, definida na Equação 3.21.

$$\varepsilon_E = \frac{\text{energia requerida para evaporar a umidade no tempo } t}{\text{energia total fornecida ao secador no tempo } t} \quad (3.21)$$

Integrando a eficiência energética instantânea tem-se a eficiência energética média em um determinado intervalo de tempo, equivalente a determinada faixa de umidade (Equação 3.22). Se a temperatura do ar de saída é constante, ou o intervalo de tempo é pequeno e a variação do conteúdo de umidade não é significativa, essa eficiência energética média será igual à obtida por meio da Equação 3.21.

$$\bar{\varepsilon}_E = \frac{1}{t} \int_0^t \varepsilon_E(t) dt \quad (3.22)$$

A eficiência energética definida nas Equações 3.21 e 3.22 indica somente a fração de energia disponível usada para evaporar a água livre. Essas equações são influenciadas por todos os aspectos do processo de secagem, incluindo as propriedades do material, tipo e configuração do secador, parâmetros de operação e conteúdo de umidade inicial e final (KUDRA, 1998). Também são considerados o calor requerido para aquecer o material até a temperatura de secagem e o calor fornecido e requerido para remover a água presente no interior do material.

Outro indicativo da qualidade do processo de secagem pode ser obtido pela eficiência da secagem dada pela Equação 3.23, que leva em consideração o calor perdido pelo ar na saída do secador, indicando em que medida o calor sensível do agente de secagem foi utilizado para a evaporação.

$$\varepsilon_D = \frac{\text{energia requerida para evaporar a umidade no tempo } t}{(\text{energia entrada} - \text{energia saída}) \text{ no tempo } t} \quad (3.23)$$

Um exemplo de secagem de folhas de papel em batelada foi reportado em Polat, Douglas e Crotofino (1987) *apud* Kudra (2004). O material usado possuía conteúdo inicial de umidade de 2 kg/kg (b.s.), a temperatura do ar de secagem era de 40 °C, com umidade

relativa de 2 %, com fluxo do ar perpendicular à superfície da amostra, na velocidade de 0,08 m/s. As curvas de secagem e parâmetros do ar de saída são apresentados na Figura 3.14, em linhas tracejadas. As linhas sólidas representam a eficiência energética instantânea e a eficiência da secagem.

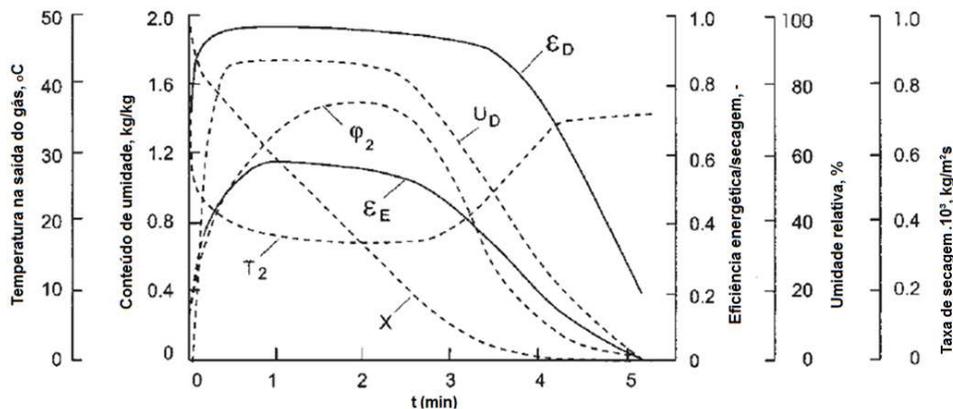


Figura 3.14: Características da secagem de papel (KUDRA, 2004).

Com base na Figura 3.14 percebe-se que a eficiência energética instantânea (ϵ_E) aumenta rapidamente no período inicial da secagem. Nesse período da secagem a temperatura de saída do ar apresentou uma rápida queda, pois a temperatura do material atinge a temperatura de bulbo úmido do ar de secagem. Durante o período de secagem a taxa constante, tanto a eficiência energética quanto a da secagem atingem seus valores máximos, pois a operação é limitada pela evaporação da umidade externa. Nesse período todo o calor sensível do ar de secagem é utilizado para evaporar a umidade. Com o início do segundo período de secagem, ambas as eficiências diminuem rapidamente, pois grande parte do calor sensível é então usada para aquecer o material e remover a água dos microcapilares. A baixa eficiência energética no período de taxa decrescente é devido à transferência de umidade interna do material, que controla a remoção da umidade.

De acordo com Ribeiro e Biaggioni (2006) a energia total usada em um sistema de secagem representa o somatório de todos os tipos de energia (energia do combustível e energia elétrica) despendidas para promover a secagem do material, dentro dos parâmetros determinados. A energia total requerida inclui a energia para aquecer e movimentar o ar de secagem, bem como, movimentar o produto e os equipamentos. No caso específico de

secagens de grãos a altas temperaturas, a energia elétrica considerada na secagem engloba o consumo de energia elétrica dos ventiladores do secador, do elevador de carga, da mesa de descarga do secador e da rosca transportadora de descarga. A energia elétrica considerada na secagem em baixa temperatura engloba o consumo de energia dos ventiladores de aeração.

A energia de aquecimento do ar de secagem está relacionada com a potência, sendo que essa representa a quantidade de energia consumida em uma determinada quantidade mássica do ar de secagem, por unidade de tempo, para elevar a temperatura desse ar desde uma condição ambiente até uma condição de ar de secagem, conforme expresso na Equação 3.24 (RIBEIRO, BIAGGIONI, 2006).

$$P_{ar} = m_{ar} \cdot c_{ar} \cdot (T_1 - T_0) \quad (3.24)$$

em que P_{ar} é a potência de aquecimento do ar de secagem (kJ/s), m_{ar} é a vazão mássica do ar de secagem (kg/s), c_{ar} é o calor específico do ar de secagem (kJ/kg.K), T_1 é a temperatura do ar de secagem (K) e T_0 é a temperatura do ar ambiente (K).

Para calcular a potência necessária para evaporar uma determinada quantidade de água é necessário primeiramente determinar a quantidade de água evaporada em determinado período de tempo, que pode ser obtida de acordo com a Equação 3.25.

$$M_{w,ev} = \frac{M \cdot (X_i - X_f)}{(100 - X_f)} \cdot \frac{1}{t} \quad (3.25)$$

em que $M_{w,ev}$ é a massa de água evaporada (kg/s), M é a massa de material úmido (kg), X_i é a umidade inicial do material (% b.u.), X_f é a umidade final do material (% b.u.) e t é o intervalo de tempo (s).

Na literatura também são encontrados outros fatores que são usados como indicadores de desempenho para avaliar a secagem, como por exemplo, a eficiência térmica da secagem (STRUMILLO, LOPEZ-CACICEDO, 1987).

$$Eficiência\ térmica = \frac{massa\ de\ água\ evaporada}{quantidade\ de\ calor\ fornecido} \quad (3.26)$$

O uso de tecnologias combinadas para a secagem inclui a aplicação de diferentes modos de transferência de calor, em dois ou mais estágios, no mesmo ou em diferentes tipos de secadores (KUDRA, MUJUMDAR, 2002). A utilização de ondas eletromagnéticas para promover a secagem vem sendo bastante explorada, pois promove o aquecimento volumétrico do material, o que aumenta as taxas de conversão de energia e diminui o tempo de secagem. Entre os métodos de secagem que utilizam ondas eletromagnéticas, destaca-se a secagem com uso da radiação micro-ondas. Entretanto, existe uma carência na literatura com relação a análises que reportem a avaliação energética de processos que fazem uso desta radiação. A grande maioria dos trabalhos publicados relata a influência da secagem com aplicação de micro-ondas na qualidade do produto seco (RAGHAVAN et al., 2005). Entre as poucas pesquisas que realizam a avaliação energética, a maioria não considera a eficiência do sistema de conversão de energia elétrica em radiação micro-ondas.

Tulasidas et al. (1995) utilizaram micro-ondas para secar uva e calcularam o consumo de energia específico (total de energia usado para evaporar uma unidade de massa de água) para a secagem convectiva e também para a convectiva com aplicação de micro-ondas. Para a secagem convectiva o consumo específico de energia foi entre 81,2 e 90,4 MJ/kg, enquanto que com uso da radiação micro-ondas o consumo diminuiu drasticamente para 7,1 a 24,3 MJ/kg. Sunjka et al. (2004) compararam a eficiência térmica da secagem (kg de água evaporada por MJ de energia fornecida pela radiação micro-ondas) para a operação convectiva com micro-ondas e para a operação com micro-ondas a vácuo. Os resultados para a secagem convectiva com micro-ondas foram entre 0,1 e 0,12 kg/MJ e para a secagem com o vácuo de 0,13 a 0,35 kg/MJ, demonstrando assim os benefícios da utilização do vácuo.

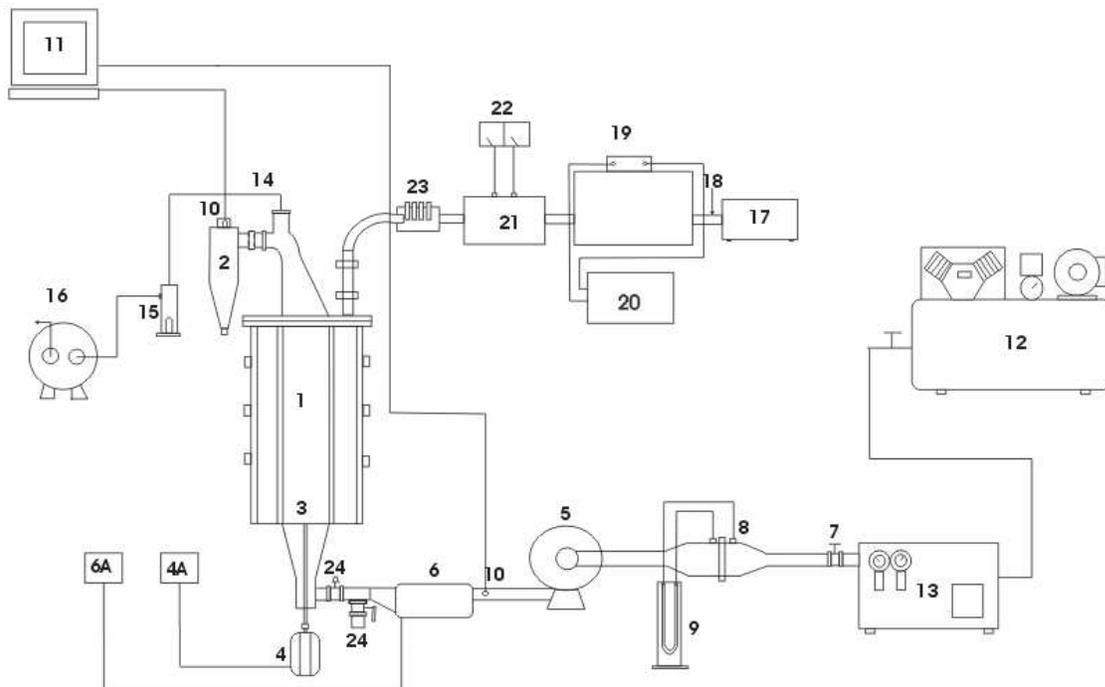
4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Matéria-prima

O PHB utilizado para o presente trabalho foi proveniente da empresa Biocycle[®] (Serrana/São Paulo), sendo que as amostras foram retiradas antes de serem submetidas à operação de secagem. A matéria-prima foi armazenada em embalagens lacradas dentro de um refrigerador até serem utilizadas. Os grânulos de PHB caracterizavam-se por possuir conteúdo de umidade inicial (água e solvente) de $31,5 \pm 0,9$ % (b.u.) e diâmetro médio de *Sauter* (d_p) de 338 μm .

4.2 Equipamento experimental e testes preliminares

O equipamento utilizado é composto pelo leito fluidizado pulsado rotativo (LFPR) e componentes, onde tem-se acoplado um sistema que permite a aplicação de micro-ondas. A Figura 4.1 apresenta o esquema do equipamento.



1- tubo de vidro de borossilicato/cavidade micro-ondas; 2- ciclone; 3- suporte do leito; 4- motor do diafragma rotativo; 4A- inversor de frequência; 5- ventilador centrífugo 6- aquecedor por resistência elétrica; 6A- controlador digital PID; 7- válvula de esfera; 8- célula de fluxo laminar; 9- manômetro “U”; 10- sensores de umidade relativa e temperatura; 11- computador; 12- compressor de ar; 13- desumidificador; 14- tubo de teflon para amostragem; 15- câmara de acrílico; 16- bomba de vácuo; 17- gerador de micro-ondas; 18- guia de onda; 19- circulador de 3 portas; 20- banho termostático; 21- acoplador duplo; 22- watímetros; 23- sintonizador; 24- válvulas borboletas.

Figura 4.1: LFPR com aplicação de micro-ondas.

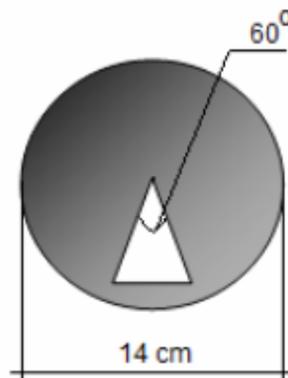


Figura 4.2: Disco rotativo utilizado no sistema de alimentação do ar.

O tubo de vidro de borossilicato [1] (parcialmente transparente às micro-ondas), que envolve o leito pulsado, consiste em uma coluna cilíndrica com 14 cm de diâmetro interno e 54 cm de altura. Na região superior do leito situa-se o ciclone [2] para retenção dos finos

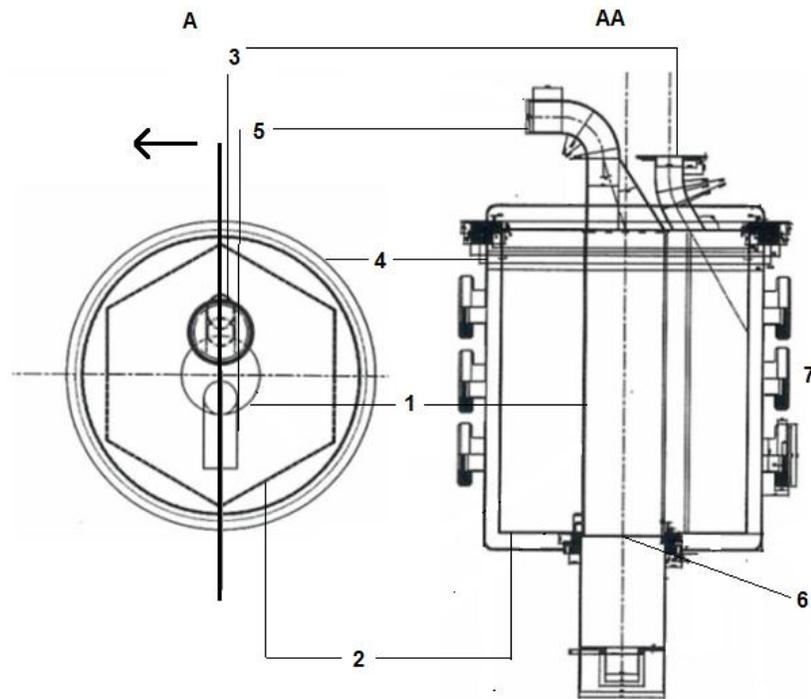
elutriados do secador. Na parte inferior do leito situa-se o conjunto de distribuição de gás constituído por uma placa perfurada que serve de suporte para o leito de partículas [3] e por um disco rotativo (diafragma) com abertura de um ângulo de 60° (Figura 4.2); ambos distribuem o gás. Um motor elétrico [4] (Voges, 1/3 CV, 4 pólos) está acoplado ao eixo do disco rotativo, no qual está fixado o conjunto de distribuição do gás. O controle da velocidade de rotação do motor elétrico que aciona o disco é feito por um inversor de frequência [4A] (WEG, ML-40/1AC.200-240 R 02, série μ line). O ar de fluidização é fornecido por um compressor [12] e um ventilador centrífugo [5] (Elam, VCE-04, 0,75 kW) e aquecido por um aquecedor elétrico [6]; a temperatura do ar de entrada é obtida por um termopar do tipo “J” e controlada por um sistema digital tipo PID [6A]. Uma válvula de esfera [7] é utilizada para regular a vazão do ar que é medida por uma célula de fluxo laminar [8] conectada a um manômetro diferencial de tubo em U [9]. As medidas de temperatura e umidade relativa do ar são monitoradas “*on line*” na entrada e na saída do leito utilizando sensores [10] (Novus, MyPCprobe-RHT) conectados a um computador [11].

Antes de o ar ser aquecido e entrar no secador, ele passa por um sistema que permite a sua desumidificação. Para isto utiliza-se um compressor de ar [12] (Ingersol-Rand, T30580H, 5 HP) ligado a um sistema de desumidificação por abaixamento da temperatura [13] (Norgren Pneumática Industrial Ltda, 010.200.0020). Este sistema de desumidificação do ar faz-se necessário pois o PHB precisa ser seco até níveis extremamente baixos de conteúdo de umidade (< 0,5 %, b.u.).

Para a retirada de amostras do material durante os experimentos de secagem é utilizado um tubo de teflon [14]. Uma das extremidades desse tubo é colocada no interior do leito por meio de um orifício localizado no seu topo. A outra extremidade do tubo é inserida em uma câmara de acrílico [15] com um recipiente plástico no interior para a coleta da amostra. Por meio do acionamento de uma bomba a vácuo [16] conectada à câmara de acrílico, as amostras são recolhidas no recipiente plástico, lacradas e armazenadas em dessecador para posterior determinação da umidade.

O LFPR é envolvido por uma cavidade multi-modo de micro-ondas, de geometria de seção sextavada diferenciada para que a heterogeneidade tri-dimensional das intensidades do campo elétrico na configuração de ondas estacionárias possa ser

minimizada, estabelecendo-se de forma dispersa. Tal cavidade está representada na Figura 4.3, com vista superior (A) e vista lateral obtida por corte longitudinal (AA). A cavidade faz parte de um sistema ao qual está ligado o gerador de micro-ondas [17] de 5,8 GHz (700 W) (Gerling Applied Eng., EUA), que transmite as micro-ondas mediante um guia de onda [18] conectado a um sistema monitorador de potência de micro-ondas constituído dos seguintes componentes: um circulador de 3 portas [19], um banho termostático [20], um acoplador duplo [21], dois wattímetros para medir potências de micro-ondas transmitida e refletida [22], um sintonizador ou casador de impedâncias de 4 tocos [23], terminando o guia de onda [18] em curva de 90° até a entrada na tampa superior da cavidade.



1-coluna cilíndrica de vidro de borossilicato; 2- cavidade de micro-ondas (prisma de seção hexagonal) removível de paredes laterais perfuradas; 3- entrada das micro-ondas; 4- autoclave cilíndrica envoltória da cavidade micro-ondas; 5- saída do ar de secagem; 6- entrada do ar de secagem; 7- visores de observação.

Figura 4.3: Configuração da cavidade para aplicação de micro-ondas, com localização do principais itens.

Inicialmente foi realizada a montagem do secador LFPR com a cavidade de aplicação de micro-ondas e seus equipamentos periféricos. Após a montagem, foram realizados ajustes que permitiram a vedação do sistema, para que não ocorresse a perda de

material durante a secagem e não houvesse vazamento das micro-ondas. Todo o sistema experimental (Figura 4.4) foi construído e montado neste trabalho.



Figura 4.4: Fotos do sistema experimental.

Para o desenvolvimento deste projeto os resultados obtidos por Godoi (2009), na secagem de PHB por convecção no LFPR, foram tomados como referência. O LFPR com aplicação de micro-ondas utilizado no presente trabalho possui as mesmas dimensões e características de distribuição de ar usadas por Godoi (2009). As condições operacionais utilizadas nesse projeto, como massa de PHB, frequência de rotação, vazão mássica e temperatura do ar durante a secagem convectiva encontram-se apresentadas na Tabela 4.1 e correspondem às indicadas em Godoi (2009) como ótimas para a secagem apenas por convecção.

Tabela 4.1: Parâmetros experimentais utilizados.

	m (g)	f (Hz)	Q_{ar} (kg/min)	T (°C)
Godoi (2009)	600	7	0,48	90

Por meio de testes preliminares foram definidos os procedimentos experimentais para a secagem, como a alimentação e retirada do PHB do leito, forma de amostragem durante os ensaios de secagem para a posterior análise das curvas de secagem e tempo de

processo. Com relação à aplicação das micro-ondas, foram realizados testes para definir a faixa de potência que deveria ser utilizada durante os experimentos de secagem, de modo que não ocorresse a queima do produto.

4.3 Procedimento experimental

O procedimento para os ensaios de secagem e determinação das curvas de secagem encontra-se descrito a seguir.

Ligava-se o compressor [12] e o desumidificador do ar [13]; paralelamente o banho termostático [20] do sistema de micro-ondas era ligado para que fosse mantida a temperatura de 15 °C. Após, ligava-se o ventilador centrífugo [5], ajustando-se a vazão do ar de entrada, por meio da válvula de esfera [7], e o aquecedor [6], ajustando-se o *set point* do controlador digital da temperatura do ar de secagem. Quando atingidas as condições de regime permanente, o ar era desviado do leito por meio de duas válvulas borboletas [24] e o material úmido alimentado pela parte superior do leito com o auxílio de um funil. Retornava-se então o direcionamento da vazão do ar para o leito e acionava-se o motor [4] para a rotação do diafragma, fazendo com que o ar pulsante começasse a fluidizar o material no interior do leito. Para dar início à aplicação de micro-ondas, o gerador de micro-ondas [17] era ligado e a potência regulada conforme o desejado. Acompanhava-se no decorrer do experimento o valor da potência transmitida e da potência refletida, sem que esta última ultrapassasse 5 % do valor da primeira, pois trata-se de um parâmetro por meio do qual é possível conferir se o material está absorvendo as micro-ondas aplicadas. Para isto regulava-se manualmente o sintonizador [23] para manter otimizadas (casadas) as impedâncias do sistema. As amostras de material eram retiradas do leito nos seguintes tempos: 5, 10, 20, 25, 30, 35, 45, 60, 75 e 90 min, conforme determinado em testes preliminares, totalizando a retirada de menos de 10 % da massa total no leito. Após cada experimento o material seco era retirado do equipamento com o auxílio de um aspirador.

Durante os experimentos de secagem os seguintes parâmetros foram acompanhados:

- massa de partículas elutriadas;
- temperatura do ar na entrada do leito;
- umidade relativa do ar na entrada do leito;

- temperatura do ar na saída do leito;
- umidade relativa do ar na saída do leito;

O monitoramento da temperatura *bulk* do material durante a secagem foi realizado para alguns experimentos, mediante o uso de um sensor de fibra óptica no interior do leito, acoplado a um aparelho aquisitor (Luxtron FOT LAB Kit, M604, Lumasense Technologies), com auxílio do *software Labview 7.1*

4.4 Planejamento experimental aplicado aos ensaios de secagem

Após a definição das faixas para as condições operacionais foram montados dois planejamentos experimentais, um do tipo fatorial completo e outro do tipo composto central rotacional. O objetivo de ambos foi analisar a influência das condições experimentais (variáveis independentes) na secagem do PHB. As variáveis independentes foram: temperatura do ar e potência de micro-ondas; e como resposta foi analisada a umidade final do PHB para um mesmo tempo de secagem.

O planejamento do tipo composto central rotacional permite obter modelos de segunda ordem, mais preditivos se comparados com planejamentos fatoriais simples. Tem como vantagem ser formado por três partes distintas, podendo assim ser construído conforme a necessidade (BARROS NETO; SCARMINO; BRUNS, 2002).

Abaixo são descritos detalhadamente cada um dos planejamentos experimentais executados e analisados:

Planejamento 1) Secagem convectiva do material combinada com a aplicação de micro-ondas a partir dos 20 min de processo. Neste planejamento foram utilizados diferentes níveis de temperatura do ar durante o experimento, de acordo com os diferentes períodos da secagem. No período de secagem correspondente à taxa constante, quando a umidade do material é retirada com facilidade, as condições experimentais usadas foram as condições ótimas determinadas por Godoi (2009), ou seja, 90 °C para a temperatura do ar. A partir da retirada desta umidade superficial a temperatura do ar era diminuída para que não houvesse a queima do produto e iniciada a aplicação de micro-ondas, de forma a auxiliar a secagem

do material, uma vez que esse tipo de radiação faz com que o calor seja absorvido por todo material, diminuindo o tempo do processo.

Segundo Godoi (2009), para a temperatura do ar de 90 °C o período de taxa de secagem constante do PHB compreendeu cerca de 20 min. Portanto, as variáveis independentes utilizadas para o planejamento dizem respeito à temperatura do ar e à potência de micro-ondas aplicadas a partir de 20 min do processo, conforme a Tabela 4.2. Em resumo, os experimentos foram executados com as condições: até 20 min de processo com a temperatura do ar de secagem em 90 °C, vazão de ar de fluidização igual a 0,48 kg/min, frequência de rotação do disco igual a 7 Hz e sem aplicação de micro-ondas; para o período de 20 a 90 min as mesmas condições de vazão de ar de fluidização e frequência de rotação do disco, entretanto, para a temperatura do ar e a potência de micro-ondas os níveis utilizados foram os apresentados na Tabela 4.2. A Tabela 4.3 apresenta a matriz do planejamento experimental.

Tabela 4.2: Variáveis e níveis utilizados.

	-1	0	+1
T _{ar} (°C)	35	45	55
P (W)	250	350	450

Tabela 4.3: Planejamento experimental 1.

Ensaio	T _{ar}	P
1	-1	-1
2	-1	1
3	1	-1
4	1	1
5 (C)	0	0
6 (C)	0	0
7 (C)	0	0

Em todos os experimentos de secagem, a massa inicial de PHB foi 600 g. Considerando essa massa, as densidades de potência aplicadas para cada nível de potência incidente (250, 350 e 450 W) foram: 0,42; 0,58 e 0,75 W/g.

Planejamento 2) Secagem convectiva do material combinada com a aplicação contínua de micro-ondas durante toda a secagem. Neste planejamento foram utilizados diferentes níveis de potência de micro-ondas durante o experimento. A partir da realização de testes preliminares definiu-se que, durante um período inicial (30 min) seria utilizada uma potência de micro-ondas elevada para auxiliar na retirada da umidade superficial do produto, sendo que após esse período a potência seria então diminuída. A temperatura do ar de secagem foi mantida constante durante todo o experimento. As variáveis independentes estão apresentadas na Tabela 4.4 e a matriz do planejamento na Tabela 4.5. Na Tabela, $P_{inicial}$ se refere à potência de micro-ondas aplicada até 30 min de secagem e P_{final} se refere à potência aplicada na etapa de secagem a partir de 30 min.

Tabela 4.4: Variáveis e níveis utilizados.

	-1,68	-1	0	+1	1,68
T_{ar} (°C)	28	35	45	55	62
$P_{inicial}$ (W)	132	200	300	400	468
P_{final} (W)	24	75	150	225	276

Tabela 4.5: Planejamento experimental 2.

Ensaio	T _{ar}	P _{inicial}	P _{final}
1	-1	-1	-1
2	-1	-1	1
3	-1	1	-1
4	-1	1	1
5	1	-1	-1
6	1	-1	1
7	1	1	-1
8	1	1	1
9	-1,68	0	0
10	1,68	0	0
11	0	-1,68	0
12	0	1,68	0
13	0	0	-1,68
14	0	0	1,68
15 (C)	0	0	0
16 (C)	0	0	0
17 (C)	0	0	0

Considerando a massa inicial de PHB de 600 g utilizada em cada experimento, as densidades de potência aplicadas para a fase inicial da secagem foram: 0,22; 0,33; 0,5; 0,67; 0,78 W/g e para fase final: 0,04; 0,125; 0,25; 0,375; 0,46 W/g.

4.5 Cinética de secagem

Utilizando o sistema de amostragem foram feitas coletas do material durante os experimentos de secagem, nos tempos apresentados no *item 4.3*, para posteriormente construir as curvas de secagem. Essas curvas de secagem foram obtidas para todos os experimentos dos dois planejamentos experimentais. Os dados foram obtidos em triplicata.

Para a determinação da umidade média das amostras de PHB utilizou-se o equipamento Smart (Smart 5, CEM), em que se obtém a quantidade total de voláteis evaporados utilizando-se radiação micro-ondas. Esse equipamento é composto por uma cavidade octogonal, onde a radiação micro-ondas é aplicada. Durante a análise do material, a massa e a temperatura da amostra são continuamente monitoradas. A calibração do equipamento foi realizada em 03/12/2010 pela empresa Automação Analítica (Certificado SMT5-5760-1210).

Para avaliar os resultados das cinéticas de secagem foram construídas curvas, explorando-se o conteúdo de umidade e o adimensional de umidade em função do tempo de secagem e a taxa de secagem em função do conteúdo de umidade do material (b.s.). Na obtenção da curva da taxa de secagem, aqui representada por $(-dX/dt)$, fez-se a diferenciação de uma regressão linear para o período de taxa constante da secagem, utilizando-se, portanto, o coeficiente angular dessa equação. Enquanto que, para o período de taxa decrescente (no qual o ajuste linear não foi satisfatório) foram realizadas diferenciações numéricas dos dados experimentais, ou seja, dos valores de umidade (b.s.) em função do tempo.

O estudo da cinética de secagem do PHB foi realizado utilizando o modelo representado pela segunda lei de Fick para geometria esférica, para o período em que a secagem ocorre a taxa decrescente (Equação 3.6). O valor do raio foi obtido pela média dos raios do PHB úmido e seco, obtidos da definição de diâmetro de *Sauter*. Além disso, também foi utilizado o modelo semi-empírico de Page (Equação 3.9) para avaliar a cinética de secagem do PHB.

4.6 Caracterização do PHB

As análises de caracterização do PHB seco foram realizadas com amostras correspondentes aos ensaios nos quais foram obtidos os menores conteúdos de umidade para cada planejamento experimental realizado.

4.6.1 Isotermas de equilíbrio

As isotermas de dessorção para o PHB úmido foram determinadas por meio do método estático com uso de soluções ácidas. As isotermas foram obtidas nas temperaturas de 40, 50 e 60 °C, em triplicatas. Os experimentos foram feitos em potes de vidro hermeticamente fechados, garantindo uma atmosfera constante. Cada pote foi preenchido 1/3 em volume com uma solução de ácido sulfúrico de concentração que define uma determinada umidade relativa no ambiente. Foram utilizados dez potes com diferentes soluções de ácido sulfúrico em dez concentrações diferentes, garantindo a variação da umidade relativa de 5 a 82 %. As amostras foram pesadas e colocadas em um suporte no interior dos potes, não permitindo o contato com a solução ácida. Os potes com as amostras permaneceram em estufa incubadora, com temperatura controlada durante o tempo necessário para que atingissem o equilíbrio. As pesagens das amostras foram realizadas em intervalos regulares, em balança analítica com precisão de 0,0001 g. Quando alcançadas as condições de equilíbrio, a umidade de equilíbrio do material foi determinada pelo método de estufa a 105 °C por 24 h.

As isotermas de adsorção foram determinadas para amostras do PHB seco à temperatura de 25 °C, a fim de verificar características quanto a sua higroscopicidade. Foi utilizado o método dinâmico, em que as amostras são colocadas em uma câmara de secagem DVS (Dynamic Vapor Sorption-2, Londres, Inglaterra) alimentada por gás com temperatura e umidade relativa controladas.

A análise de regressão não-linear foi realizada para os dados experimentais das isotermas de equilíbrio de PHB utilizando o *software Statistica 7.0*, obtendo assim os parâmetros dos modelos matemáticos de BET, GAB e GDW. A adequação dos ajustes dos

modelos foi avaliada pelo coeficiente de determinação (R^2), pela distribuição dos resíduos e pela raiz do erro quadrado médio (REQM), obtida por meio da Equação 4.1.

$$REQM = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (X_{pred}^i - X_{exp}^i)^2} \quad (4.1)$$

O calor de dessorção foi determinado para o PHB úmido, utilizando a equação de Clausius-Clapeyron (Equação 3.15). Para essa determinação obteve-se o valor do calor isostérico líquido a partir do gráfico de $\ln(U_R)$ versus $1/T$ nas temperaturas analisadas pela inclinação dos pontos (coeficiente angular) a partir de uma regressão linear, variando a umidade de equilíbrio de 0,2 a 0,6 % (b.s.). O cálculo do calor de dessorção para o PHB foi realizado para a temperatura de 60 °C, considerada como uma possível temperatura de secagem.

4.6.2 Análises térmicas

As análises térmicas do PHB seco foram realizadas por meio das técnicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e de termogravimetria (TGA). A análise de DSC fornece informações qualitativas e quantitativas sobre mudanças físicas e químicas que envolvem os processos endotérmicos, exotérmicos ou mudanças na capacidade calorífica (MOTHE; AZEVEDO, 2002), enquanto a análise por TGA fornece dados de estabilidade térmica do material, natureza das ligações químicas e físicas e sobre a presença de voláteis na amostra (TONHI, 1999).

4.6.3 Distribuição de massa molar (DMM)

A natureza da DMM em um produto influencia suas propriedades mecânicas e o comportamento do sólido termoplástico quando processado em altas temperaturas. Os polímeros estão sujeitos, durante sua manufatura, a variações de suas cadeias poliméricas, resultando em diferentes tamanhos de macromoléculas quimicamente idênticas (CHANDA, 2000).

Para um polímero no estado fundido, as cadeias moleculares adquirem formas irregulares quando se entrelaçam entre si. Quanto maior a massa molar de uma molécula maior é o número de moléculas vizinhas que com ela se entrelaça. Por isso o aumento da massa molar eleva a viscosidade no estado fundido. A razão entre M_w/M_n (massa molar ponderal média e massa molar numérica média) é chamada de índice de polidispersidade, e é uma estimativa da distribuição de massa molar (DMM). Quanto maior a massa molar e menor a DMM aumenta a probabilidade de ocorrer os entrelaçamentos (SCURACCHIO, 1998).

Esta análise foi realizada no laboratório da Biocycle[®] utilizando a técnica de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) para a determinação da massa molar média e polidispersidade na amostra de PHB úmido e seco, com o objetivo de avaliar se as condições operacionais da secagem ocasionaram a degradação da cadeia polimérica.

4.6.4 Granulometria e distribuição granulométrica

A determinação da distribuição do tamanho de partículas foi realizada com a utilização de peneiras da série *Tyler* para o PHB úmido e seco (em replicatas). Por meio da distribuição foi determinado o diâmetro médio de *Sauter* (Equação 4.2).

$$d_p = \sum \frac{1}{\Delta x/D} \quad (4.2)$$

em que x representa a fração mássica retida e D é o diâmetro médio da abertura da peneira.

4.6.5 Análise do PHB em microscópio eletrônico de varredura (MEV)

A morfologia das partículas de PHB antes e após o processo de secagem foi analisada em microscópio eletrônico de varredura (MEV) (440i, LEO, Inglaterra) com ampliação de até 10.000 X. O preparo das amostras consistiu em recobrir as partículas de PHB com uma fina camada de ouro em um metalizador com vácuo.

4.7 Avaliação das propriedades dielétricas

As análises das propriedades dielétricas do PHB úmido e seco foram realizadas no Instituto Mauá de Tecnologia utilizando cavidade ressonante, por meio da técnica de perturbação de cavidade, em cinco repetições. Para estas análises foram usados tubos de teflon na forma circular cilíndrica. O método baseia-se em medir inicialmente os parâmetros com a cavidade vazia, e após, com a amostra no interior, inserida na região de máximo campo (nesse caso, no centro da cavidade), baseando-se no fato de que as cavidades são estruturas ressonantes com alto fator de qualidade. Uma pequena amostra de material introduzida dentro de uma cavidade de ressonância desloca o centro de frequência e altera o fator de qualidade da cavidade. Estes parâmetros são medidos por um analisador de rede, e um *software* calcula as propriedades dielétricas do material. O método da cavidade de ressonância é adequado para medir as propriedades dielétricas de materiais como petróleo, papel, plástico, vidro ou madeira (TANG et al., 2002).

Como já mencionado anteriormente e verificado por Godoi (2009), a umidade presente no PHB é composta por água e por um solvente. O solvente é considerado um residual proveniente da etapa de extração do processo de obtenção do polímero. Conforme análises realizadas por Godoi (2009) uma amostra de PHB úmido com 33,51 % (b.u.) de umidade (água e solvente), foi caracterizada por possuir 27,31 % (b.u.) de umidade na forma de água. Sendo assim, a umidade correspondente ao solvente foi de 6,2 % (b.u.). As informações com relação ao solvente utilizado pela Biocycle[®] na obtenção do PHB são sigilosas, entretanto, é possível afirmar que se trata de um solvente apolar com ponto de ebulição de 156 °C.

Para auxiliar a avaliação das propriedades dielétricas do PHB foram realizadas também análises das propriedades dielétricas dos líquidos (água e solvente) que compõem a umidade das amostras. Para isto, utilizou-se o aparelho de sonda coaxial com extremidade aberta (Hewlett Packard, HP85070B), conectado a um analisador de rede (HP8752). Durante a análise, a sonda é parcialmente imersa na amostra líquida, sendo o sinal de micro-ondas emitido nas frequências entre 300 kHz e 6,0 GHz. A intensidade do sinal refletido na interface sonda-amostra é detectada pelo analisador de rede (HP8752) que envia os sinais transmitido e refletido a um computador (HP-Vectra), com um programa

instalado que interpreta os sinais e calcula os valores das constantes dielétricas e das constantes de perda em função das frequências do intervalo. A análise foi realizada com cinco repetições. São consideradas algumas hipóteses para a análise: material não magnético, isotrópico, homogêneo e infinito. A utilização desse método é indicada para líquidos e materiais semi-sólidos, uma vez que é necessário ter-se uma superfície plana e lisa para que o contato entre o sólido e a superfície da sonda seja bom, sem a existência de espaços com ar. Além disso, não se recomenda a utilização do método para plásticos e óleos, pois estes se caracterizam por possuir baixas propriedades dielétricas (TANG et al., 2002).

4.8 Avaliação energética do processo de secagem

Para os cálculos de eficiência energética do processo de secagem foram consideradas as definições usadas por Kudra (2004). Devido ao processo ocorrer em batelada, e assim as propriedades do ar na saída do equipamento caracterizarem-se por sofrerem constantes alterações durante os experimentos, optou-se por calcular a eficiência energética para determinados intervalos de tempo da secagem.

Salienta-se que o processo da secagem de PHB em LFPR com aplicação de micro-ondas utilizado neste trabalho ocorreu com o fornecimento contínuo do ar de secagem e da radiação micro-ondas para as faixas de tempo apresentadas nos planejamentos experimentais. Entretanto, com relação à alimentação do produto submetido à secagem, o mesmo caracteriza-se como um processo em batelada (massa de 600 g utilizada em cada experimento). Para que fosse então possível realizar os cálculos da eficiência energética, trabalhou-se com as potências (kJ/s) requerida e fornecida para o processo. Sendo assim, a definição usada para cálculo da eficiência energética foi a apresentada Equação 4.3.

$$\varepsilon_E = \frac{\text{potência requerida para evaporar a umidade}}{\text{potência total fornecida ao secador}} \quad (4.3)$$

Para a realização dos cálculos considerou-se que o conteúdo de umidade presente no PHB é composto totalmente por água, embora, de acordo com Godoi (2009) a umidade do PHB seja composta de água e também de um solvente usado na extração do produto. Não

foi possível considerar a presença do solvente nos cálculos de eficiência, pois o percentual de solvente presente não foi quantificado para cada intervalo de tempo em que a amostragem era realizada (cinética da secagem). O procedimento adotado, apesar de simplificado foi considerado adequado, já que de acordo com o exposto por Godoi (2009) o percentual correspondente à água na umidade inicial do PHB é 4 vezes superior ao percentual correspondente ao solvente.

Para o cálculo da potência requerida para aquecer o material da temperatura inicial até a temperatura correspondente a cada intervalo de tempo, foi utilizada a Equação 4.4.

$$P_{req\ aq} = \frac{M_m(c_{m,2} \cdot T_{m2} - c_{m,1} \cdot T_{m1})}{t} \quad (4.4)$$

em que $P_{req\ aq}$ é a potência necessária para aquecer o material (kJ/s), M_m é a massa de material úmido no início de cada intervalo de tempo (kg), $c_{m,1}$ é o calor específico do material no início (kJ/kg.K), $c_{m,2}$ é o calor específico do material no final de cada intervalo (kJ/kg.K), T_{m1} é a temperatura inicial do material (K), T_{m2} é a temperatura final do material (K) e t é o tempo do intervalo (s).

O calor específico do PHB úmido (e a cada intervalo de tempo) foi determinado pela Equação 4.5.

$$c_{m,i} = \frac{c_{ms} + c_{A1} \cdot X}{1 + X} \quad (4.5)$$

em que C_{A1} é o calor específico da umidade contida no material na fase líquida (kJ/kg.K), c_{ms} é o calor específico do material seco (kJ/kg.K) e X é o teor de umidade do material.

Utilizou-se para o calor específico da água líquida uma média dos valores na faixa de temperatura de interesse, igual a 4,195 kJ/kg.K (GEANKOPLIS, 1993).

Para a obtenção do calor específico do material seco (c_{ms}) foram utilizados os resultados das análises da técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) para a faixa de temperatura de interesse. A equação 4.6 foi utilizada para este cálculo.

$$c_{ms} = \frac{Q_{DSC}}{m \cdot \Delta T} \quad (4.6)$$

em que Q_{DSC} é o calor liberado pela amostra (kJ), m é a massa de amostra utilizada (kg) e ΔT é a faixa de temperatura de interesse.

O cálculo da potência requerida para evaporar a umidade foi obtido pela Equação 4.7.

$$P_{req\ evap} = \Delta H_{v,w} \cdot M_{w,ev} \quad (4.7)$$

em que $P_{req\ evap}$ é a potência necessária para evaporar a umidade (kJ/s), $M_{w,ev}$ é a massa de umidade evaporada em determinado tempo (kg/s) e $\Delta H_{v,w}$ é o calor de vaporização da água na temperatura da amostra (kJ/kg).

Para a determinação da quantidade de umidade evaporada utilizou-se a Equação 3.25.

O calor latente de evaporação foi considerado como aquele necessário para evaporar a água livre, de acordo com Muthu e Chattopadhyay (1993) *apud* Lima (1995), sendo válido para materiais com teores de umidade elevados. Os autores apresentaram a seguinte equação para o calor de vaporização (kJ/kg) em função da temperatura.

$$\Delta H_{v,w} = 2502,535259 - 2,38576424 \cdot (T + 273) \quad \text{para } 0^\circ\text{C} < T < 65,56^\circ\text{C} \quad (4.8)$$

A potência gasta para elevar a temperatura do ar de secagem desde uma condição ambiente até a condição do experimento foi calculada conforme Equação 3.24.

Para o cálculo do calor específico do ar fez-se uma média para a faixa de temperatura de interesse (ambiente até 90 °C), tendo sido obtido o valor de 1,0069 kJ/kg.K. A massa específica utilizada para cálculo da vazão mássica de ar variou de 0,964 a 1,137 kg/m³, conforme a temperatura do ar (GEANKOPLIS, 1993).

A potência gasta durante a aplicação da radiação micro-ondas (P_{mw}) na operação de secagem foi a potência de micro-ondas incidente no secador (P_{apl}).

Para os cálculos não foram consideradas as perdas de calor para o ambiente, a eficiência da conversão de energia elétrica em radiação micro-ondas, nem mesmo a energia requerida para operação dos equipamentos periféricos (desumidificador, ventilador, motor

do pulsador). Portanto, a eficiência energética estimada tem como principal objetivo comparar os gastos energéticos da secagem convectiva (aquecimento do ar) e da aplicação da radiação micro-ondas, de acordo com as variáveis dos planejamentos experimentais propostos neste trabalho.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Resultados preliminares

Após a montagem e adaptação do LFPR à cavidade de aplicação de micro-ondas e seus equipamentos periféricos, foram realizados alguns testes preliminares para analisar o comportamento fluidodinâmico das partículas de PHB no LFPR. Foi verificado, conforme o esperado, que o PHB apresentou uma boa fluidização para as condições consideradas “ótimas” no trabalho desenvolvido por Godoi (2009) (Tabela 4.1). A observação do comportamento fluidodinâmico foi visual, por meio dos visores localizados na parede lateral envoltória da autoclave (conforme Figura 5.1).



Figura 5.1: Autoclave cilíndrica envoltória da cavidade de aplicação de micro-ondas, com os visores para observação do leito.

Após a observação da boa movimentação das partículas no leito para as condições operacionais definidas, iniciaram-se os testes de secagem do PHB no LFPR com aplicação de micro-ondas. Esses testes foram realizados em diferentes temperaturas do ar de entrada e potência de aplicação de micro-ondas, possibilitando a escolha das faixas para as condições experimentais para a secagem. Ressalta-se que foi por meio da realização destes testes preliminares que surgiu a proposta de efetuar dois planejamentos experimentais. O estudo da secagem convectiva aliada à aplicação de micro-ondas em momentos diferentes da

secagem (Tabelas 4.3 e 4.5) mostrou-se interessante, pois, a partir dos resultados é possível a comparação entre os processos adotados em termos de qualidade do produto e energia despendida para cada um. Ou ainda, as vantagens de realizar-se um planejamento aplicando micro-ondas somente a partir de 20 min de processo (tempo aproximado para retirar a umidade superficial do PHB), e outro durante todo o processo, avaliando assim a necessidade da aplicação de micro-ondas durante toda secagem.

É importante ressaltar que a granulometria da amostra de PHB usada neste trabalho difere da utilizada no trabalho de Godoi (2009). No presente trabalho o PHB apresentou diâmetro médio de *Sauter* (d_p) de 338 μm , enquanto no trabalho de Godoi este foi de 816 μm . Por tratar-se de um material biológico, essa diferença pode estar relacionada com as condições de produção do polímero. Tal diferença faz com que o PHB utilizado na secagem com aplicação de micro-ondas tenha uma maior área superficial específica, o que pode influenciar a cinética de secagem.

5.2 Resultados da secagem – Planejamento 1

Os resultados obtidos para o teor de umidade final para o tempo fixo de secagem de 90 min em todos os experimentos do Planejamento 1 estão apresentados na Tabela 5.1. O conteúdo de umidade inicial para o PHB utilizado nesses experimentos variou entre 30,6 e 32,5 % (b.u.).

Tabela 5.1: Resultados do Planejamento Experimental 1.

Ensaio	T_{ar} ($^{\circ}\text{C}$)	P (W)	X_f (% b.u.) [*]
1	35	250	$0,95 \pm 0,03$
2	35	450	$0,47 \pm 0,03$
3	55	250	$0,52 \pm 0,03$
4	55	450	$0,38 \pm 0,05$
5 (C)	45	350	$0,41 \pm 0,03$
6 (C)	45	350	$0,48 \pm 0,01$
7 (C)	45	350	$0,51 \pm 0,04$

^{*}Média \pm desvio médio (n = 3)

Observa-se que foram obtidos valores na faixa de 0,38-0,95 % (b.u.). Por meio desses resultados foi possível constatar que a combinação da secagem convectiva em LFPR com aplicação de micro-ondas a partir dos 20 min do processo proporcionou a obtenção de baixos valores de umidade final, sendo que para algumas condições experimentais, o valor especificado para este produto foi alcançado (< 0,5 %). É importante salientar que para maiores tempos de secagem outras condições poderiam também resultar na umidade especificada para o produto.

Comparando esses resultados com os apresentados em Godoi (2009) para a secagem apenas convectiva com duração de 2 h, verifica-se que a aplicação de micro-ondas acelerou o processo de secagem. Com a aplicação da radiação foi possível atingir baixos conteúdos de umidade (< 0,5 %) para quatro corridas experimentais em um tempo de secagem de 90 min, enquanto que no trabalho de Godoi (2009) os baixos conteúdos atingidos (0,55-0,56 %) foram apenas para duas condições experimentais. Desta forma, a aplicação de micro-ondas proporcionou a redução de pelo menos 25 % do tempo de secagem quando comparada com a secagem convectiva nas condições ótimas. Para o *Experimento 4*, por exemplo, o conteúdo de umidade exigido foi alcançado em um tempo inferior a 90 min, pois a amostra possuía 0,38 % de umidade no final do experimento.

A fim de avaliar o efeito das variáveis operacionais na secagem do PHB foram realizadas análises estatísticas, que estão apresentadas a seguir.

5.2.1 Análise estatística dos resultados – Planejamento 1

Por meio da análise estatística dos resultados, verificou-se a influência das condições operacionais do processo (variáveis independentes) no conteúdo final de umidade do PHB após 90 min de secagem. A Tabela 5.2 mostra a influência dos efeitos principais e de suas interações para um limite de confiança de 95 % ($p \leq 0,05$).

Tabela 5.2: Estimativa dos efeitos para a resposta umidade final.

	Efeito	<i>p</i>
Média	0,531	0,001
(X ₁) Temperatura do ar	-0,26	0,037
(X ₂) Potência de micro-ondas	-0,31	0,026
X ₁ *X ₂	0,17	0,080

Observando a Tabela 5.2 verifica-se que ambas as variáveis operacionais tiveram efeitos significativos para o conteúdo final de umidade do produto, com um limite de confiança de 95 %. Observa-se também que a interação entre as variáveis independentes não teve influência significativa na resposta. Isto pode ser verificado pelos valores de *p*, que para esse nível de confiança devem ser menores que 0,05 para que o efeito seja significativo. Por meio da Tabela 5.2 também se pode verificar que os efeitos tiveram uma influência negativa, conforme o esperado, pois com o aumento da potência ou da temperatura do ar o conteúdo de umidade final diminuiu. Observando o diagrama de *Pareto* (Figura 5.2) é possível confirmar a significância dos efeitos principais, em que os efeitos estatisticamente significativos localizam-se à direita do limiar de significância ($p \leq 0,05$).

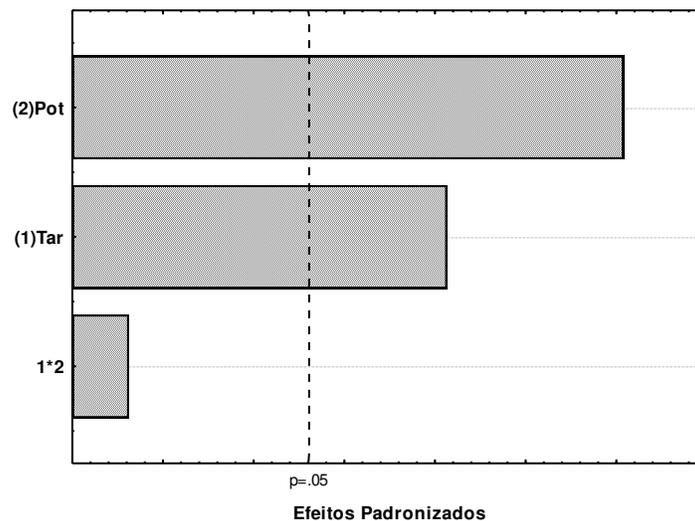


Figura 5.2: Diagrama de *Pareto*.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 5.2 e na Figura 5.2 também se observa que o efeito da potência de micro-ondas foi o mais pronunciado.

Por meio da análise de variância (ANOVA) constatou-se que não é possível utilizar o modelo matemático gerado na análise estatística para estimar a umidade final em função da potência de micro-ondas e temperatura do ar. A Tabela 5.3 apresenta os resultados para a ANOVA, considerando somente os efeitos significativos, em que se verifica que a regressão não foi significativa (pois $F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$) e que, devido ao valor da $SQ_{\text{faj}} > SQ_{\text{ep}}$ existem grandes chances de o modelo estatístico não ajustar bem os resultados experimentais para essa resposta.

Tabela 5.3: Análise de variância (ANOVA) - Planejamento 1.

	SQ - Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	$F_{\text{calculado}}$	F_{tabelado}
Regressão (reg)	0,1637	2	0,08185	5,83	6,94
Resíduos (res)	0,056186	4	0,0140465		
Falta de ajuste (faj)	0,050919	2	0,02546	9,67	19
Erro puro (ep)	0,005267	2	0,002633		
Total	0,219886	6			

Dessa forma, a análise estatística mostrou as tendências da resposta em função de variações na potência de micro-ondas e temperatura do ar, além da significância estatística de cada uma dessas variáveis. No entanto, o ajuste de uma correlação entre a variável dependente e as variáveis independentes significativas não apresentou qualidade satisfatória.

5.2.2 Acompanhamento dos parâmetros durante a secagem

De acordo com o proposto na metodologia experimental acompanharam-se alguns parâmetros de processo durante os experimentos, sendo esses: a quantidade de partículas

elutriadas e a evolução da temperatura e umidade relativa do ar na entrada e na saída do secador.

Para os resultados da massa de partículas de PHB elutriadas, apresentados na Tabela 5.4 e na Figura 5.3, verificou-se que a quantidade total de partículas elutriadas foi entre 3,0 e 7,2 % em relação à massa total de PHB usada no experimento (600 g). Estes valores são menores que os relatados por Godoi (2009), em que se observou a elutriação de 10 a 15 % do PHB durante o processo de secagem.

Tabela 5.4: Massa elutriada para cada experimento.

Ensaios	T _{ar} (°C)	P (W)	Massa elutriada (g)	% massa
1	35	250	21,07	3,5
2	35	450	18,25	3,0
3	55	250	24,35	4,1
4	55	450	43,42	7,2
5 (C)	45	350	19,56	3,3
6 (C)	45	350	19,55	3,2
7 (C)	45	350	17,97	3,0

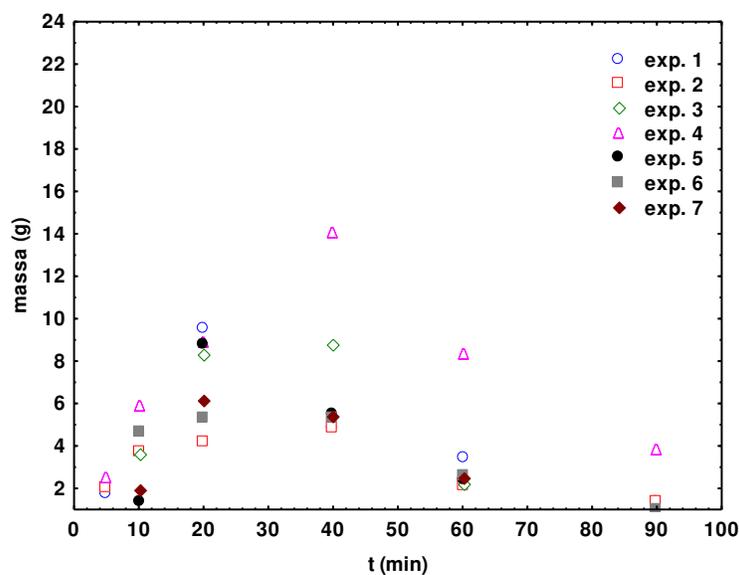


Figura 5.3: Massa de partículas elutriadas - Planejamento 1.

Observando a Figura 5.3 constata-se que a elutriação ocorreu predominantemente no início da secagem (até 40 min), o que pode ser atribuído ao excesso de umidade superficial presente no PHB, que resulta em instabilidade dinâmica e elutriação de material. Nesse período, devido a presença de umidade superficial são formadas grandes bolhas de ar no leito de partículas, que explodem e fazem com que as partículas mais finas sejam arremessadas para cima e secas rapidamente, conseqüentemente são elutriadas para fora do leito. Quando o sistema atinge estabilidade dinâmica, a explosão de grandes bolhas de ar não mais ocorre e a elutriação é cessada. Esse comportamento também foi verificado em Godoi (2009). A estabilidade dinâmica é atingida quando a umidade do material provém principalmente do seu interior, ou seja, não modifica a superfície da partícula. Também observaram-se diferenças entre as massas elutriadas para cada experimento, sendo que a elutriação de partículas para o *Experimento 4* foi a mais pronunciada, tendo seu pico em 40 min. Infere-se que isto ocorreu porque nestas condições experimentais trabalhou-se com maior temperatura do ar e potência de micro-ondas aplicadas, o que fez com que houvesse maior quantidade de partículas secas nos instantes iniciais da secagem. Os resultados apresentados posteriormente no *item 5.2.3* irão confirmar estas constatações.

As figuras apresentadas a seguir mostram os resultados para o acompanhamento das temperaturas e umidades relativas na entrada e saída do secador, para as condições correspondentes ao ponto central do Planejamento 1, em que é possível verificar a reprodutibilidade dos dados. Os resultados para os outros ensaios experimentais encontram-se no Apêndice A.

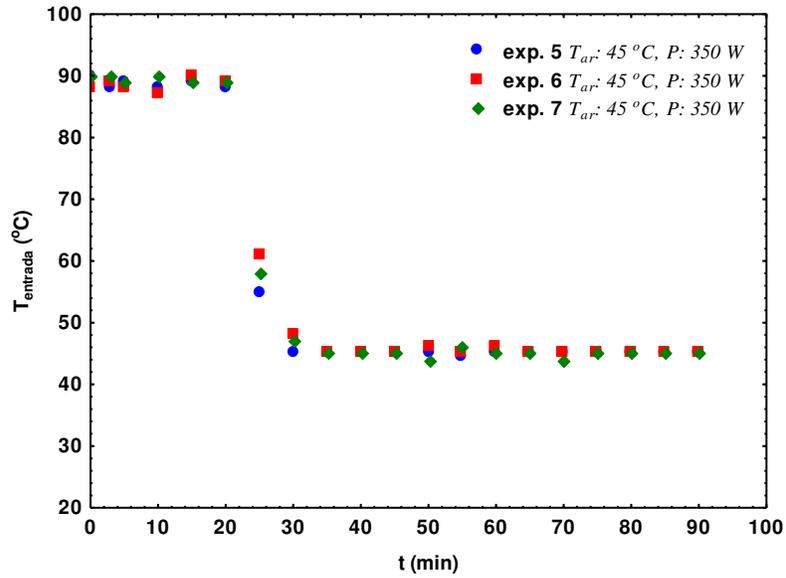


Figura 5.4: Temperatura do ar na entrada do leito ($T_{ar}: 45^{\circ}C, P: 350 W$).

Na Figura 5.4 observa-se que o controle da temperatura foi efetivo, uma vez que esta permaneceu controlada nos valores ajustados (inicialmente 90 °C, e após 20 min 45 °C), sendo o mesmo observado para todos os experimentos.

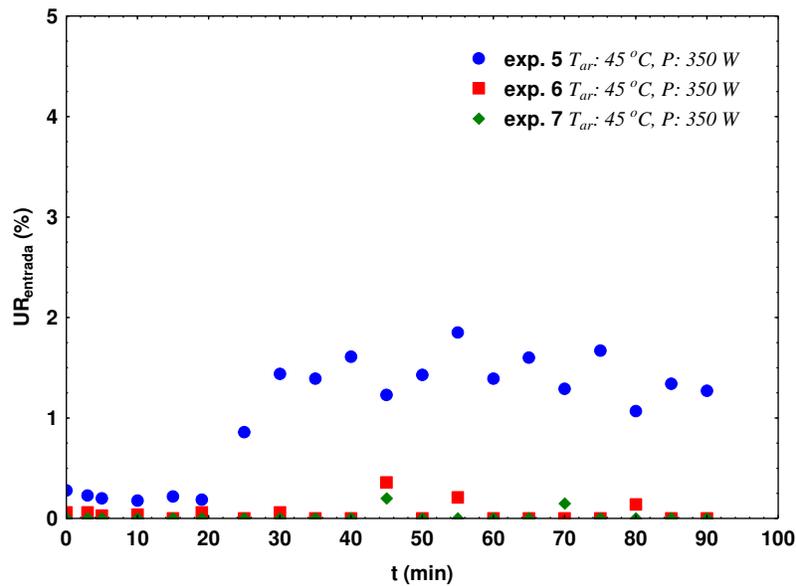


Figura 5.5: Umidade relativa do ar na entrada do leito ($T_{ar}: 45^{\circ}C, P: 350 W$).

Por meio da Figura 5.5 constata-se que foram assegurados baixos valores para a umidade relativa na entrada do secador para o início de cada corrida experimental, e que a mesma manteve-se baixa durante todo o experimento. Este comportamento é atribuído à utilização do sistema de desumidificação instalado na entrada do secador, que funcionou a contento.

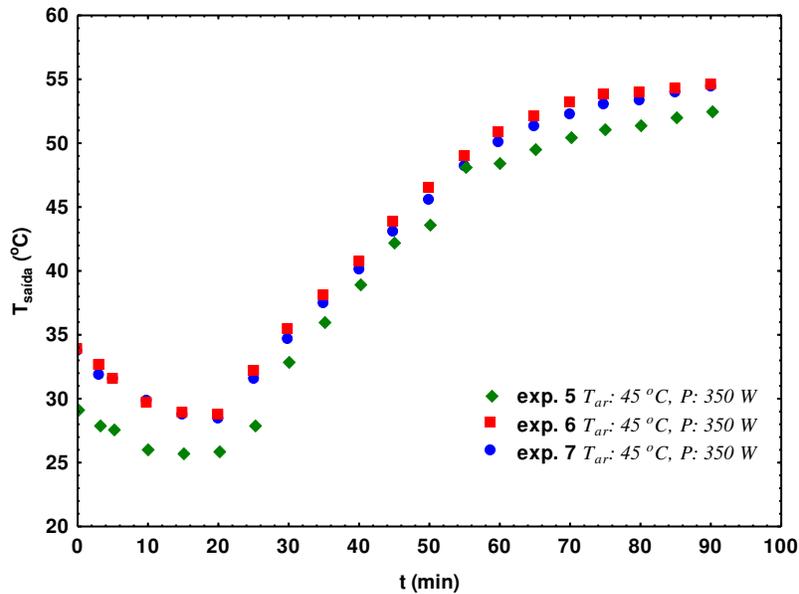


Figura 5.6: Temperatura do ar na saída do leito ($T_{ar}: 45^{\circ}C, P: 350 W$).

Os resultados apresentados na Figura 5.6 mostram uma diminuição da temperatura do ar na saída do leito nos 10 min iniciais da secagem, em seguida permanecendo praticamente constante até os 20 min, quando se iniciou a aplicação de micro-ondas. As partículas de PHB eram colocadas no secador na temperatura ambiente, portanto, nos instantes iniciais da secagem ocorreu um decréscimo na temperatura do ar, que permaneceu baixa enquanto havia umidade superficial nas amostras de PHB. A aplicação de micro-ondas, que ocorreu somente após os 20 min de secagem, proporcionou a elevação da temperatura do interior do leito, e conseqüentemente, da temperatura do ar de saída.

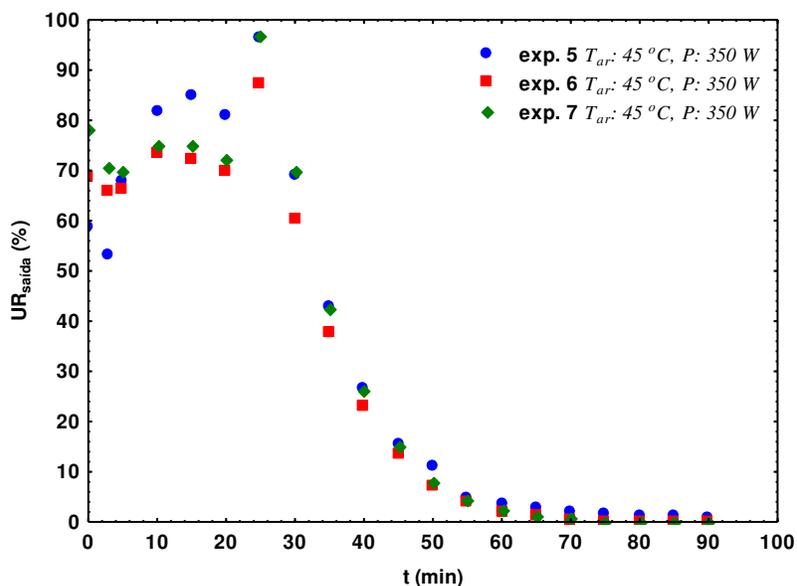


Figura 5.7: Umidade relativa do ar na saída do leito ($T_{ar}: 45^{\circ}C, P: 350 W$).

Na Figura 5.7 observa-se oscilação na umidade relativa do ar na saída do secador até cerca de 30 min de processo, o que pode ser devido à própria instabilidade do leito por causa da umidade superficial do PHB. Os valores de umidade relativa na saída durante os minutos iniciais da secagem foram altos devido à retirada de grande quantidade de umidade. A partir dos 30 min, a umidade relativa do ar apresentou um contínuo decréscimo até valores próximos à umidade relativa na entrada do secador, no final da secagem, o que está de acordo com o previsto pela teoria.

5.2.3 Cinética de secagem

Por meio do sistema de amostragem utilizado durante os ensaios de secagem foi possível determinar o conteúdo de umidade do PHB em diferentes tempos de secagem. A seguir encontram-se as curvas de secagem, em que se explorou o conteúdo de umidade e o adimensional de umidade em função do tempo de secagem e a taxa de secagem em função do conteúdo de umidade do material (b.s.).

A Figura 5.8 ilustra a curva da cinética de secagem para o *Experimento 5*, em que observa-se a diminuição do conteúdo de umidade (b.u.) com o decorrer da operação de secagem. Verificam-se também os baixos valores obtidos para as barras de erro em cada

ponto experimental, correspondente aos desvios médios de cada triplicata da análise de umidade. Os resultados obtidos em termos de variação da umidade durante a secagem para as demais condições do planejamento experimental encontram-se no Apêndice A.

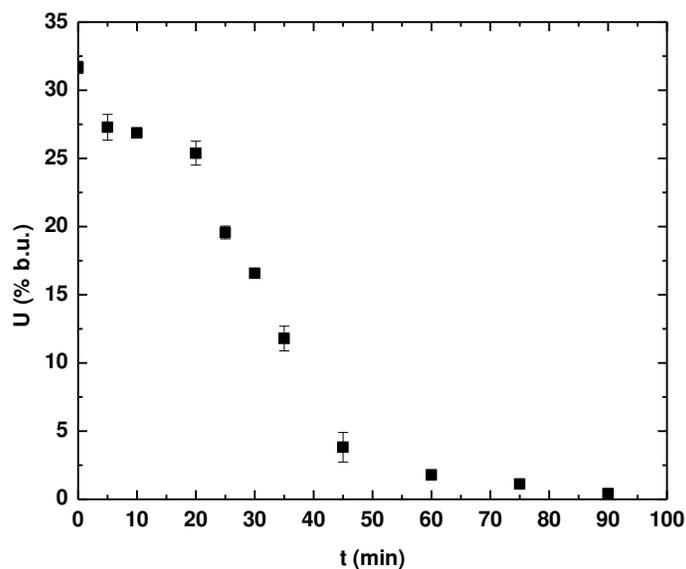


Figura 5.8: Cinética de secagem referente ao *Experimento 5* ($T_{ar}: 45^{\circ}C, P: 350 W$).

As Figuras 5.9 e 5.10 ilustram as curvas de secagem para o PHB, referentes ao ponto central do planejamento, onde se pode verificar que houve uma boa reprodutibilidade do processo.

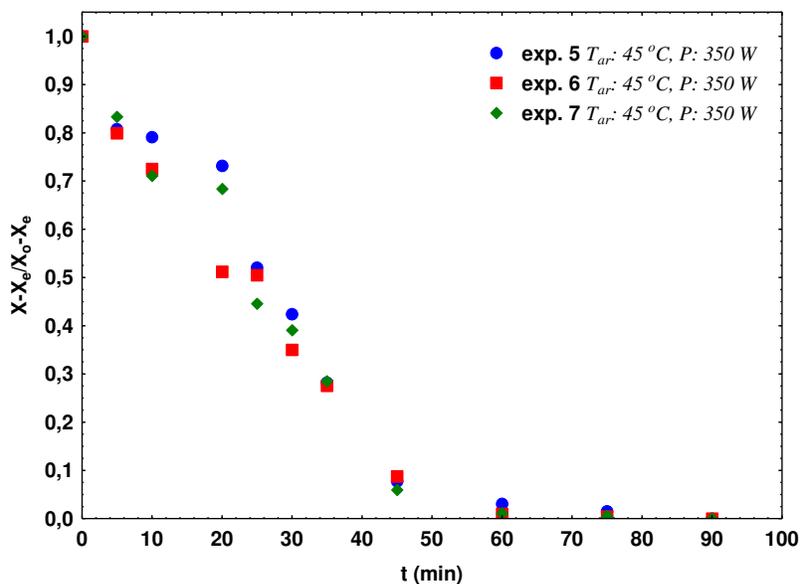


Figura 5.9: Adimensional de umidade em função do tempo de secagem ($T_{ar}: 45^{\circ}C, P: 350 W$).

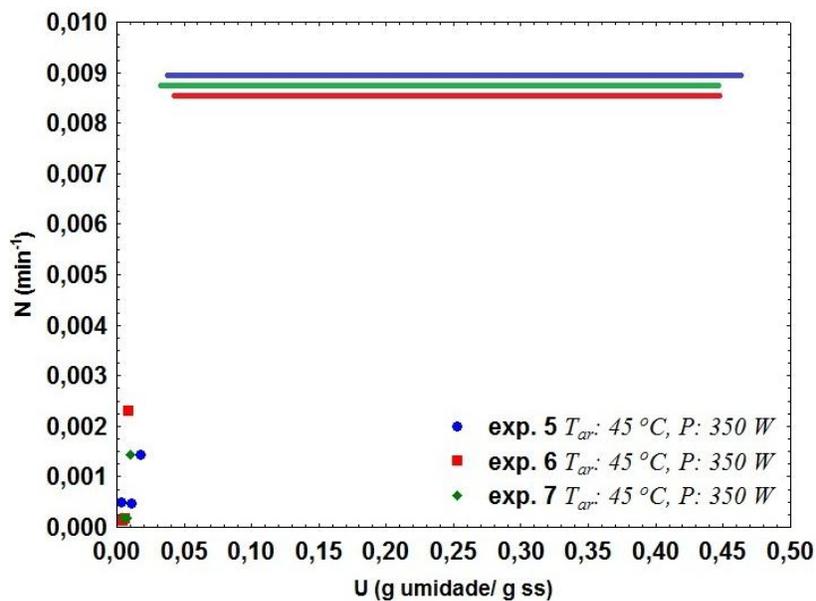


Figura 5.10: Taxa de secagem em função do conteúdo de umidade do material ($T_{ar}: 45^{\circ}C, P: 350 W$).

Observando as Figuras 5.9 e 5.11 verifica-se que para alguns experimentos houve uma diferença no perfil da retirada de umidade entre os 20 min iniciais e o intervalo de 20 até 45 min. Para o período correspondente aos 45 min iniciais, a secagem no LFPR com aplicação de micro-ondas ocorreu a taxa constante, exceto para o *Experimento 4* em que a taxa constante durou até 35 min. Essa consideração foi baseada nos bons resultados para o

coeficiente de determinação ($R^2 > 90 \%$) do ajuste linear realizado para estes pontos experimentais.

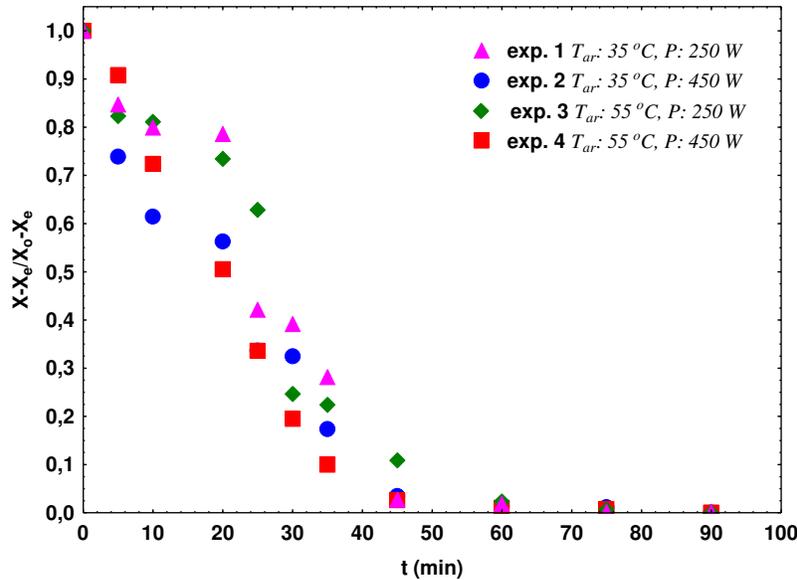


Figura 5.11: Cinética de secagem para os experimentos referentes ao Planejamento 1.

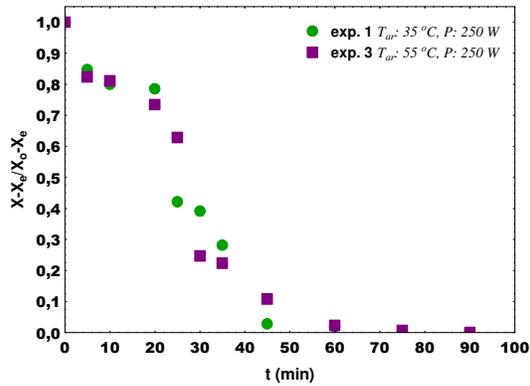
Os resultados obtidos neste trabalho diferem dos reportados por Godoi (2009), onde foi constatada a taxa constante somente até os 20 min do processo. Infere-se este comportamento devido ao início da aplicação da radiação micro-ondas, pois esta auxiliou a retirada de umidade do PHB, mantendo a evaporação a um nível maior e constante por maior tempo. Durante este período, a umidade superficial do PHB foi retirada sem que houvesse uma resistência referente à estrutura interna do PHB. É possível também relacionar este comportamento com os resultados obtidos para a elutriação das partículas, pois a mesma ocorreu prioritariamente no período de secagem à taxa constante, sendo que após este, o leito apresentou maior estabilidade dinâmica, o que acarretou em menores perdas por elutriação. A Tabela 5.5 apresenta os valores para a taxa de secagem na fase constante (N_c), em que se pode observar que os resultados foram próximos uns dos outros, sendo que a maior taxa foi obtida para o *Experimento 4*, que corresponde aos maiores níveis de temperatura do ar e potência utilizados. Os valores de R^2 se referem ao ajuste linear dos pontos da curva de secagem para o período a taxa constante.

Tabela 5.5: Taxa de secagem na fase constante (N_c).

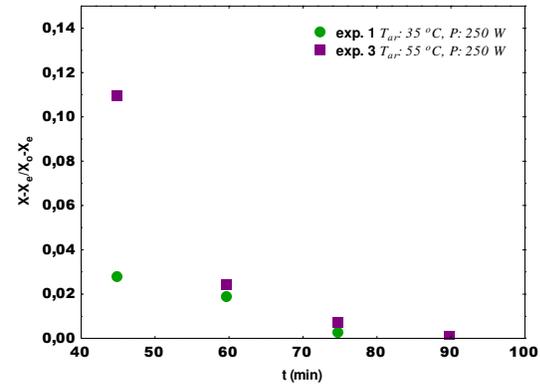
Ensaio	T_{ar} (°C)	P (W)	N_c (min ⁻¹)	R ² (%)
1	35	250	0,0091	95,0
2	35	450	0,0091	95,5
3	55	250	0,0090	91,0
4	55	450	0,0127	99,6
5 (C)	45	350	0,0089	95,9
6 (C)	45	350	0,0084	98,3
7 (C)	45	350	0,0087	97,1

Após o período em que a secagem ocorreu a taxa constante observou-se a predominância de um período de taxa decrescente (Figuras 5.9 e 5.11), o qual permaneceu até o final da secagem. Embora durante grande parte deste período a taxa de secagem tenha apresentado valores extremamente baixos, o processo foi conduzido até os 90 min e foi possível atingir o nível de conteúdo de umidade indicado (< 0,5 % b.u.) para algumas condições experimentais (Tabela 5.1). A aplicação da radiação de micro-ondas foi essencial para se atingir o nível de umidade desejado.

Para analisar a influência das condições operacionais (variáveis independentes) na cinética de secagem, foram realizadas análises comparativas entre as curvas de secagem. As figuras a seguir apresentam as curvas de secagem referentes aos experimentos 1 (**35 °C**, 250 W) e 3 (**55 °C**, 250 W) na Figura 5.12 e experimentos 2 (**35 °C**, 450 W) e 4 (**55 °C**, 450 W) na Figura 5.13, em que se verifica a influência da temperatura do ar na secagem do PHB, tanto no período de taxa constante (a) como no período de taxa decrescente (b).

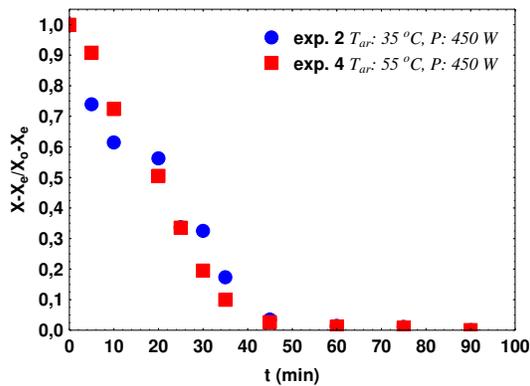


(a)

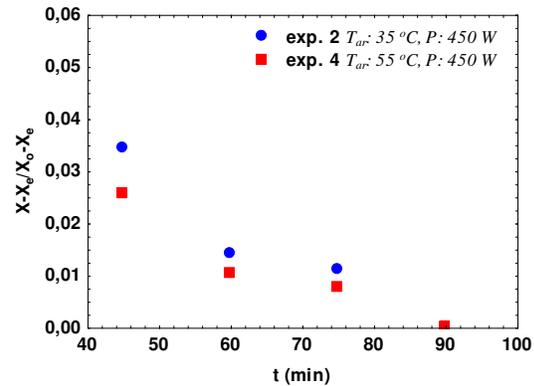


(b)

Figura 5.12: Influência da temperatura do ar na secagem do PHB (a); período final (b) para Experimentos 1 (T_{ar} : 35 °C, P : 250 W) e 3 (T_{ar} : 55 °C, P : 250 W).



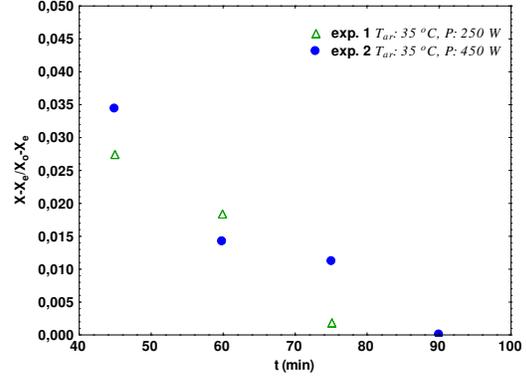
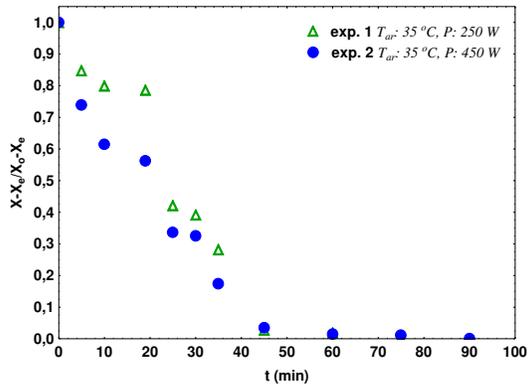
(a)



(b)

Figura 5.13: Influência da temperatura do ar na secagem do PHB (a); período final (b) para Experimentos 2 (T_{ar} : 35 °C, P : 450 W) e 4 (T_{ar} : 55 °C, P : 450 W).

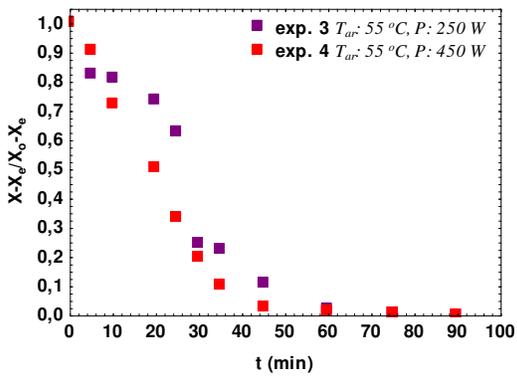
As figuras a seguir apresentam as curvas de secagem referentes aos experimentos 1 (35 °C, 250 W) e 2 (35 °C, 450 W) na Figura 5.14 e experimentos 3 (55 °C, 250 W) e 4 (55 °C, 450 W) na Figura 5.15, em que se verifica a influência da potência de micro-ondas na secagem do PHB.



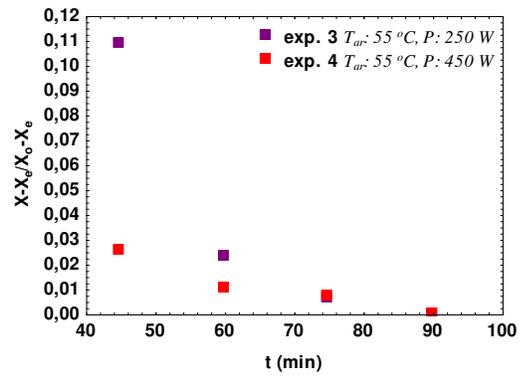
(a)

(b)

Figura 5.14: Influência da potência de micro-ondas na secagem do PHB (a); período final (b) para Experimentos 1 ($T_{ar}: 35^{\circ}C, P: 250 W$) e 2 ($T_{ar}: 35^{\circ}C, P: 450 W$).



(a)



(b)

Figura 5.15: Influência da potência de micro-ondas na secagem do PHB (a); período final (b) para Experimentos 3 ($T_{ar}: 55^{\circ}C, P: 250 W$) e 4 ($T_{ar}: 55^{\circ}C, P: 450 W$).

A Figura 5.16 apresenta a taxa de secagem para os Experimentos 3 e 4, em que observa-se, de forma mais evidente, a influência da potência durante o período de taxa constante de secagem do PHB.

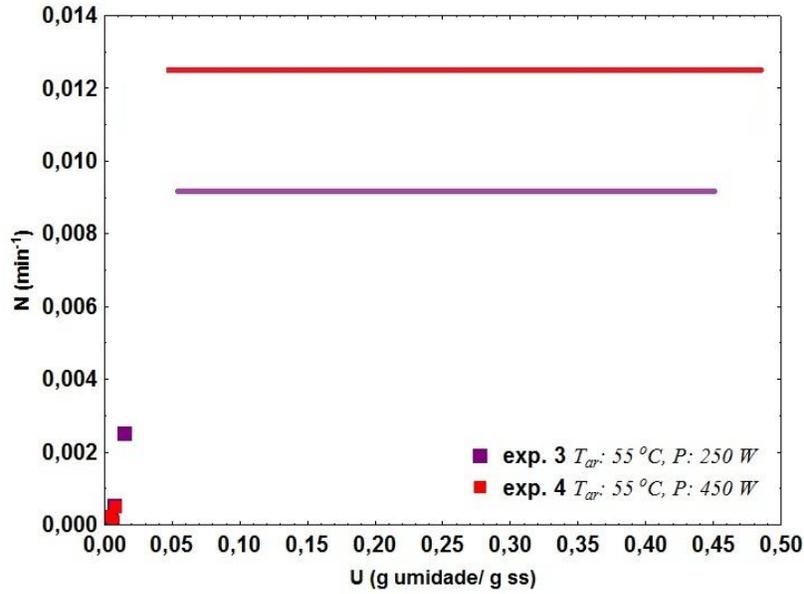


Figura 5.16: Taxa de secagem em função do conteúdo de umidade do material para Experimentos 3 ($T_{ar}: 55^{\circ}C, P: 250 W$) e 4 ($T_{ar}: 55^{\circ}C, P: 450 W$).

Após uma análise comparativa entre os experimentos, foi possível constatar que as condições experimentais referentes ao Experimento 4 foram as que proporcionaram a obtenção de uma cinética de secagem com diferenças significativas das demais, sendo que essa corresponde à temperatura mais elevada e maior potência de micro-ondas. Para esse ensaio a cinética da secagem ocorreu de forma mais acelerada, quando comparado aos demais. Pode-se perceber através das comparações, que algumas curvas de secagem não apresentaram o comportamento esperado (ex: Figura 5.12-b). Além disso, também constataram-se diferenças na cinética de secagem durante os 20 min iniciais, quando a secagem era somente convectiva. Esses comportamentos podem estar relacionados com a instabilidade dinâmica do leito durante esse período inicial, devido à presença de umidade superficial no PHB. Outro fator que pode ter contribuído com essas diferenças é a granulometria do PHB usado neste trabalho ser menor do que o utilizado por Godoi (2009).

5.2.4 Ajuste dos dados experimentais de cinética de secagem

Conforme apresentado nas curvas de secagem, os resultados demonstraram que a secagem de PHB em LFPR com aplicação de micro-ondas ocorreu em períodos de taxa de secagem constante e decrescente. Para descrever o processo de secagem durante o período de taxa constante utilizou-se a equação de uma reta, enquanto que para o período de taxa

decrecente utilizou-se o modelo teórico representado pela segunda lei de Fick para geometria esférica (Equação 3.6). Além disso, também avaliou-se a cinética de secagem do PHB pelo modelo semi-empírico de Page (Equação 3.9). Na Tabela 5.6 são apresentados os valores das constantes do ajuste linear (período de taxa constante), valores de difusividade efetiva (D_{ef}) e parâmetros do modelo de Page. Os resultados na forma gráfica para esses ajustes encontram-se no Apêndice A.

Tabela 5.6: Ajustes para cinética de secagem.

Ensaio	T_{ar} (°C)	P (W)	Equação da reta			Modelo teórico		Modelo de Page		
			A	B	R ² (%)	D_{ef} (cm ² /s)	R ² (%)	n	K'' (min ⁻¹)	R ² (%)
1	35	250	1,015	-0,021	95,0	$1,11 \cdot 10^{-9}$	86,9	1,938	0,0014	96,5
2	35	450	0,896	-0,020	95,5	$1,03 \cdot 10^{-9}$	80,9	1,081	0,0341	96,6
3	55	250	1,016	-0,021	91,7	$7,30 \cdot 10^{-10}$	81,4	1,983	0,0012	95,5
4	55	450	1,012	-0,026	99,6	$9,55 \cdot 10^{-10}$	87,5	1,615	0,0065	99,6
5	45	350	0,999	-0,020	95,6	$7,88 \cdot 10^{-10}$	96,2	1,719	0,0027	96,9
6	45	350	0,945	-0,020	98,4	$8,12 \cdot 10^{-10}$	78,8	1,236	0,0169	97,7
7	45	350	0,974	-0,020	97,0	$9,13 \cdot 10^{-10}$	89,9	1,454	0,0075	96,9

Observa-se que os valores de difusividade efetiva para o PHB foram inferiores ao reportado no trabalho de Godoi (2009) ($1,4$ a $3,1 \cdot 10^{-7}$ cm²/s). Pela análise dos valores dos coeficientes de determinação (R²) constatou-se que o modelo semi-empírico de Page apresentou melhor ajuste aos dados experimentais (R² > 95 %), quando comparado ao modelo representado pela segunda lei de Fick (R² > 78 %). Esse resultado pode estar relacionado com as considerações adotadas para a validade dessa equação, como o conteúdo de umidade inicial uniforme, conteúdo de umidade máximo no centro da partícula, umidade superficial igual à umidade de equilíbrio e difusividade constante. Além disso, devido aos poucos pontos experimentais correspondentes ao período de secagem a

taxa decrescente, o modelo foi utilizado considerando somente o primeiro termo da série significativo.

Analisando os valores obtidos para o parâmetro constante de secagem (K''), do modelo de Page, verifica-se que estes são da mesma ordem de grandeza de outros valores reportados na literatura, que variam de 0,0023 a 0,4 min^{-1} , como no caso da secagem convectiva com aplicação de micro-ondas de folhas de urtiga (ALIBAS, 2010), na secagem de fatias de tomate com micro-ondas a vácuo (SONG et al., 2009), na secagem de partículas de cenoura em leite pulso fluidizado com aplicação de micro-ondas (REYES et al., 2008) e na secagem convectiva com aplicação de micro-ondas de espinafre (KARAASLAN; TUNÇER, 2008). O parâmetro K'' está relacionado com a resistência interna à secagem, enquanto o parâmetro n reflete os efeitos das condições externas durante a secagem. A faixa obtida para o parâmetro n foi entre 1 e 1,9, o que está de acordo com valores reportados na literatura (VIEIRA, 2006), sendo que quanto mais afastado da unidade (1), mais os fatores externos estão influenciando a cinética de secagem. Contudo, não foi encontrada nenhuma tendência de comportamento desses parâmetros com as condições operacionais do processo, sendo que também não foi observada reprodutibilidade com relação aos experimentos do ponto central.

A Figura 5.17 apresenta os valores residuais para o modelo de Page (*Experimento 1*), em que observa-se a distribuição aleatória dos resíduos em torno do zero, o que valida a análise estatística realizada. O mesmo foi observado para os outros experimentos.

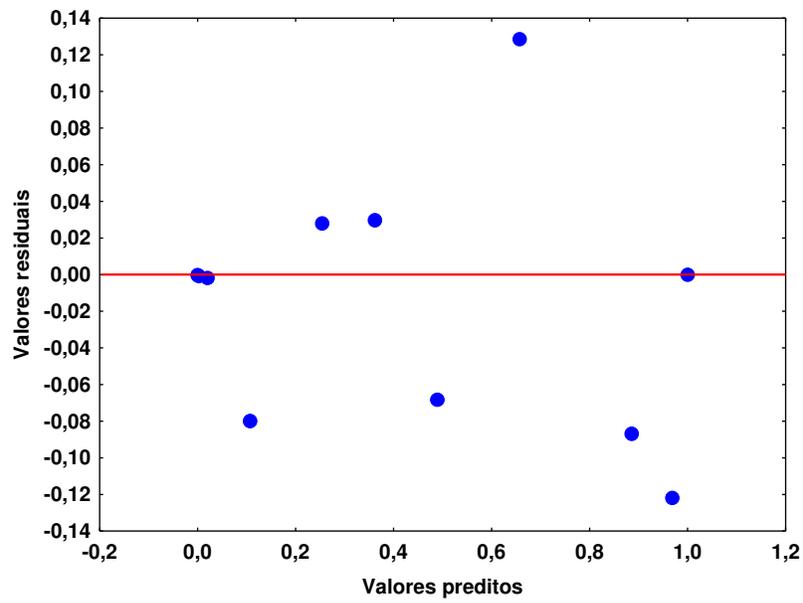


Figura 5.17: Distribuição dos resíduos para o *Experimento 1* (T_{ar} : 35 °C, P : 250 W).

5.3 Resultados da secagem – Planejamento 2

Os resultados obtidos para o conteúdo de umidade final para o tempo fixo de 90 min de secagem em todos os experimentos do Planejamento 2 estão apresentados na Tabela 5.7. O conteúdo de umidade do PHB úmido utilizado nos ensaios variou entre 30,4 e 32,8 % (b.u.).

Tabela 5.7: Resultados do Planejamento Experimental 2.

Ensaio	T _{ar} (°C)	P _{inicial} (W)	P _{final} (W)	X _f (% b.u.) [*]
1	35	200	75	1,62 ± 0,02
2	35	200	225	0,99 ± 0,06
3	35	400	75	0,99 ± 0,06
4	35	400	225	0,70 ± 0,01
5	55	200	75	0,94 ± 0,03
6	55	200	225	0,51 ± 0,01
7	55	400	75	0,65 ± 0,05
8	55	400	225	0,47 ± 0,01
9	28	300	150	1,17 ± 0,05
10	62	300	150	0,39 ± 0,02
11	45	132	150	1,12 ± 0,06
12	45	468	150	0,76 ± 0,03
13	45	300	24	1,17 ± 0,02
14	45	300	276	0,75 ± 0,03
15 (C)	45	300	150	0,90 ± 0,07
16 (C)	45	300	150	0,88 ± 0,06
17 (C)	45	300	150	0,63 ± 0,03

^{*}Média ± desvio médio (n = 3)

Pode-se observar que foram obtidos valores na faixa de 0,39-1,62 % (b.u.) para o Planejamento 2. Da mesma forma que no Planejamento 1, foi possível obter alguns valores para o conteúdo de umidade final do PHB abaixo de 0,5 % (b.u.) (*Experimentos 8 e 10*) para o tempo de secagem de 90 min.

5.3.1 Análise estatística dos resultados – Planejamento 2

Para o segundo planejamento experimental também foi confirmada a influência das condições operacionais no conteúdo final de umidade do PHB. A Tabela 5.8 apresenta o resultado para a influência dos efeitos principais e de suas interações para um limite de confiança de 95 % ($p \leq 0,05$).

Tabela 5.8: Estimativa dos efeitos para a resposta umidade final.

	Efeito	p
Média	0,807	0,011
(X ₁) Temperatura do ar (L)	-0,425	0,035
(X ₁) Temperatura do ar (Q)	-0,044	0,668
(X ₂) Pot inicial (L)	-0,292	0,069
(X ₂) Pot inicial (Q)	0,068	0,5724
(X ₃) Pot final (L)	-0,364	0,047
(X ₃) Pot final (Q)	0,164	0,209
X ₁ (L)*X ₂ (L)	0,112	0,401
X ₁ (L)*X ₃ (L)	0,112	0,401
X ₂ (L)*X ₃ (L)	0,112	0,401

A temperatura do ar e a potência de micro-ondas aplicada no segundo estágio da secagem (a partir de 30 min) tiveram efeitos significativos para o conteúdo final de umidade, com um limite de confiança de 95 %. Isto pode ser verificado pelos valores de p , que para uma confiança de 95 % devem ser menores que 0,05 para que o efeito seja significativo. Por meio da Tabela 5.8 também se pode verificar que esses efeitos tiveram uma influência negativa, conforme o esperado. A variável independente isolada potência de micro-ondas aplicada na fase inicial da secagem, os termos quadráticos referentes às variáveis e as interações entre as variáveis não apresentaram efeitos estatisticamente significativos nesse nível de confiança. Por meio do diagrama de *Pareto* (Figura 5.18), é possível confirmar a significância dos efeitos principais, em que os efeitos estatisticamente significativos localizam-se à direita do limiar de significância ($p \leq 0,05$).

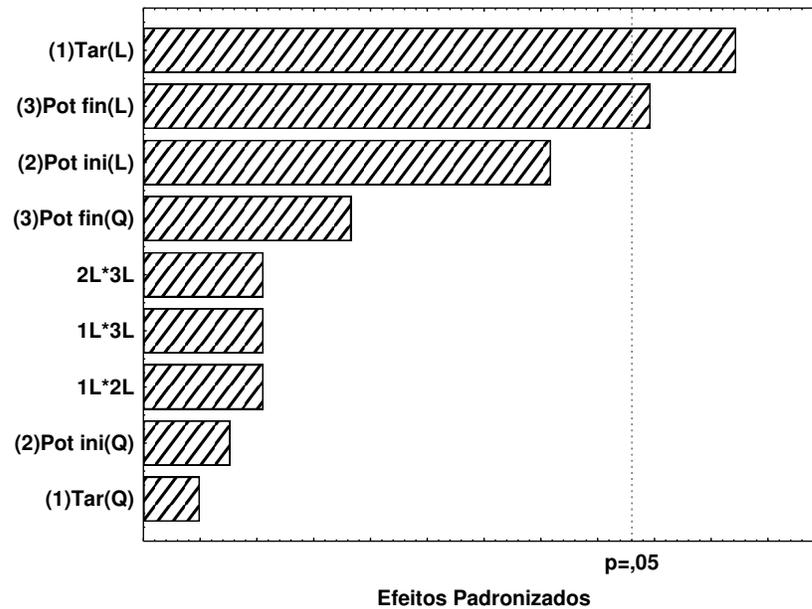


Figura 5.18: Diagrama de *Pareto*.

Com base nos resultados apresentados na Tabela 5.8 e na Figura 5.18 observa-se que a temperatura do ar teve efeito mais pronunciado, diferente do resultado obtido no Planejamento 1. Isso se deve ao fato de a faixa para o intervalo de temperaturas utilizadas nos experimentos (28 a 62 °C) ser maior do que no Planejamento 1 (35 a 55 °C). Por meio da análise de variância (ANOVA) verificou-se que o modelo matemático estatístico (Equação 5.1) é significativo para estimar a umidade final do PHB como uma função dos parâmetros estatisticamente significativos ($p < 0,05$) na faixa de condições experimentais deste trabalho. O modelo representado na Equação 5.1 está na forma codificada.

$$Y_{umid} = 0,8829 - 0,2125 X_1 - 0,1818 X_3 \quad (5.1)$$

em que X_1 é a temperatura do ar e X_2 é a potência de micro-ondas aplicada na etapa final da secagem.

A significância do modelo foi atestada pelo teste F (Tabela 5.9) (regressão - $F_{calculado} > F_{tabelado}$) e, o mesmo teste F, mas para verificar a qualidade do ajuste mostrou que o modelo previsto não apresentou falta de ajuste (falta de ajuste - $F_{calculado} < F_{tabelado}$). Entretanto, com relação ao coeficiente de determinação (R^2), o mesmo conseguiu explicar

somente 65,6 % da variação que ocorre em torno do valor médio, tendo como valor máximo explicável 97,2 %. Sendo assim, optou-se por não gerar as superfícies de resposta e as curvas de contorno utilizando o modelo da Equação 5.1, sendo que desta forma a ênfase do Planejamento 2, assim como no Planejamento 1, está relacionada com a análise da influência dos parâmetros operacionais sobre a resposta conteúdo de umidade final do PHB.

Tabela 5.9: Análise de variância (ANOVA) – Planejamento 2.

	SQ - Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	F _{calculado}	F _{tabelado}
Regressão (reg)	1,068075	2	0,5340375		
Resíduos (res)	0,056186	14	0,0040133	133,07	3,74
Falta de ajuste (faj)	0,514611	12	0,042884		
Erro puro (ep)	0,045267	2	0,022633	1,89	19,41
Total	1,627953	16			

5.3.2 Acompanhamento dos parâmetros durante a secagem

Da mesma forma que para o Planejamento 1, acompanharam-se alguns parâmetros da secagem durante os ensaios experimentais. Para a elutriação de partículas, observou-se a quantidade de massa elutriada, que foi de 4,3 a 9,6 % (Tabela 5.10 e Figura 5.19). Embora esses valores sejam um pouco maiores que o constatado no Planejamento 1, ainda encontram-se abaixo de 10 %, o que se considerou satisfatório. A observação que se faz é que a diferença constatada para o Planejamento 2 é devido à utilização da radiação micro-ondas desde o início da secagem, o que acelerou a evaporação da umidade nos instantes iniciais, favorecendo a elutriação. Apesar de o efeito da potência aplicada na fase inicial da secagem não ter sido significativo para o conteúdo final de umidade, ela influenciou a elutriação das partículas.

Tabela 5.10: Massa elutriada para cada experimento.

Ensaio	T _{ar} (°C)	P _{inicial} (W)	P _{final} (W)	Massa elutriada (g)	% massa
1	35	200	75	42,31	7,1
2	35	200	225	32,34	5,4
3	35	400	75	27,04	4,5
4	35	400	225	57,71	9,6
5	55	200	75	25,61	4,3
6	55	200	225	27,20	4,5
7	55	400	75	34,40	5,7
8	55	400	225	46,45	7,7
9	28	300	150	31,01	5,2
10	62	300	150	28,83	4,8
11	45	132	150	27,01	4,5
12	45	468	150	32,67	5,4
13	45	300	24	57,02	9,5
14	45	300	276	42,99	7,2
15 (C)	45	300	150	42,76	7,1
16 (C)	45	300	150	44,41	7,4
17 (C)	45	300	150	43,16	7,2

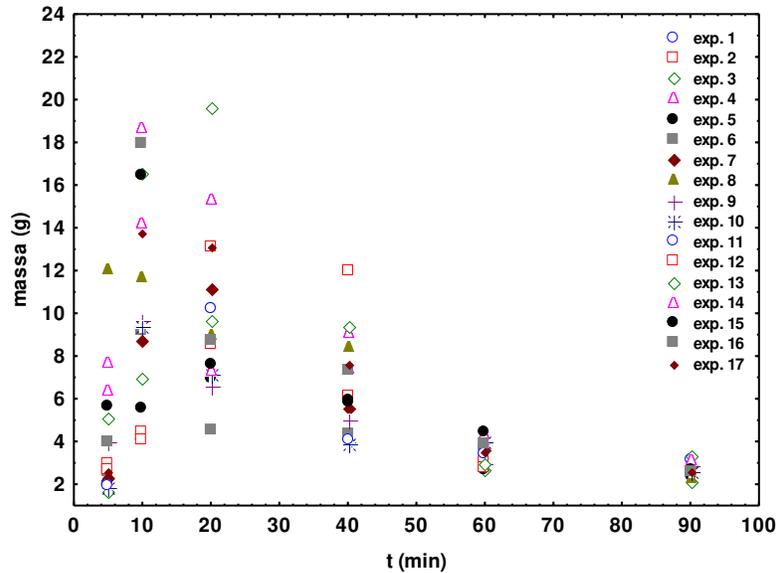


Figura 5.19: Massa de partículas elutriadas – Planejamento 2.

Por meio dos dados apresentados na Figura 5.19 observa-se que a elutriação das partículas para o Planejamento 2 é maior até os 20 min do processo de secagem, devido à presença de umidade superficial no PHB, que compromete a fluidodinâmica do leito, da mesma forma como explicado anteriormente no Planejamento 1. Entretanto, para o Planejamento 1, a quantidade de partículas elutriadas foi maior até o tempo de 40 min (Figura 5.3). Desta forma, destaca-se que a secagem com aplicação de micro-ondas desde o início da operação proporcionou a aceleração da retirada da umidade nestes instantes iniciais e por isso a elutriação foi maior até os 20 min, conforme será apresentado a seguir. Após a retirada da umidade livre, com a dinâmica do processo mais estável, a elutriação se torna bem menos evidente.

As Figuras 5.20 a 5.23 apresentadas a seguir mostram os resultados obtidos para o acompanhamento das temperaturas e umidades relativas na entrada e saída do secador para as condições correspondentes ao ponto central do Planejamento 2. Os resultados correspondentes aos outros ensaios encontram-se no Apêndice B.

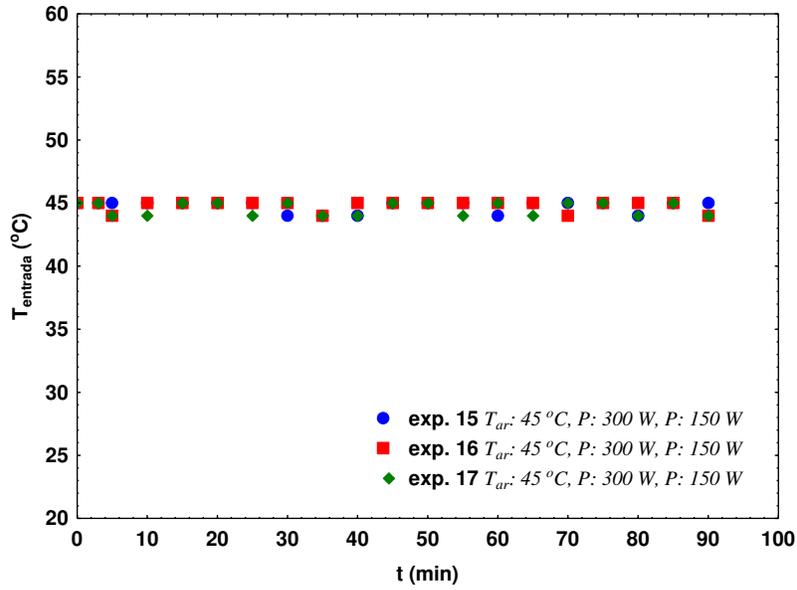


Figura 5.20: Temperatura do ar na entrada do leito ($T_{ar}: 45^{\circ}C, P: 300 W, P: 150 W$).

Na Figura 5.20 observa-se novamente que o controle da temperatura foi efetivo, uma vez que esta permaneceu controlada no valor ajustado.

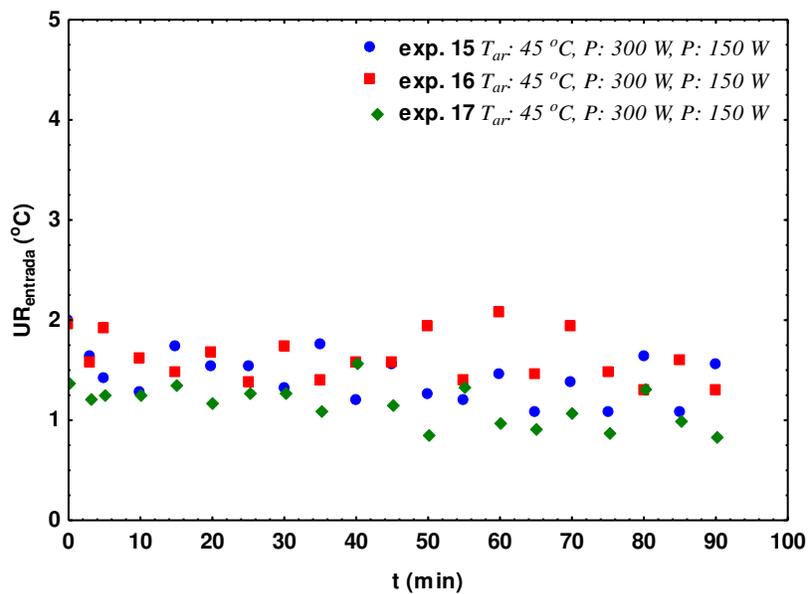


Figura 5.21: Umidade relativa do ar na entrada do leito ($T_{ar}: 45^{\circ}C, P: 300 W, P: 150 W$).

Na Figura 5.21 constata-se que para o Planejamento 2 também o desumidificador de ar instalado assegurou baixos valores para a umidade relativa na entrada do secador para o início de cada corrida experimental, apresentando pequena variação durante todo tempo.

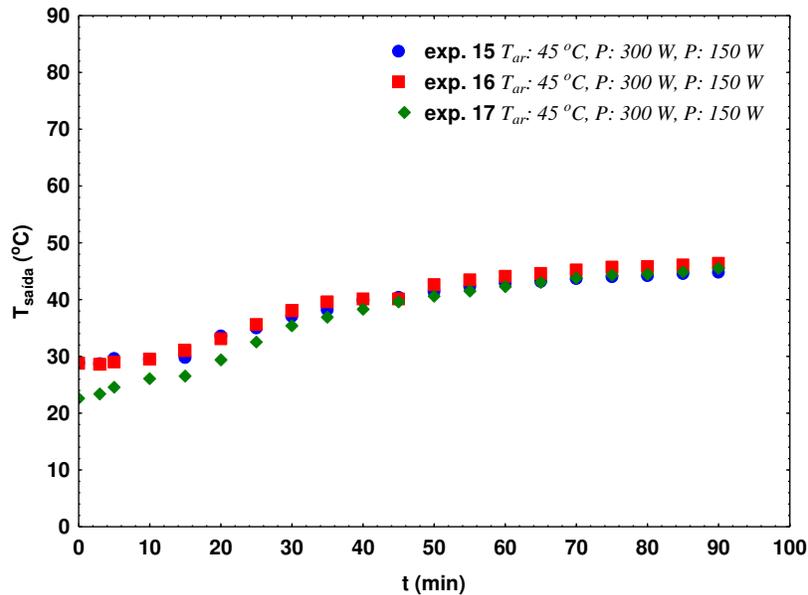


Figura 5.22: Temperatura do ar na saída do leito ($T_{ar}: 45^{\circ}C$, $P: 300 W$, $P: 150 W$).

Os resultados apresentados na Figura 5.22 mostram que a temperatura de saída do secador teve um comportamento diferente do observado para o Planejamento 1 (Figura 5.6). Devido à aplicação da radiação micro-ondas ter sido realizada desde o início dos experimentos, observou-se que a temperatura do ar na saída apresentou um aumento contínuo desde o início da secagem, porém, menos pronunciado no instante inicial (até aproximadamente 20 min) pois neste período o PHB era caracterizado por conter um elevado conteúdo de umidade superficial. A partir dos 50 min do processo observa-se que a temperatura da saída tendeu a estabilizar-se, uma vez que o conteúdo de umidade do material estava baixo (valores do conteúdo de umidade $< 2,6 \%$, b.u.).

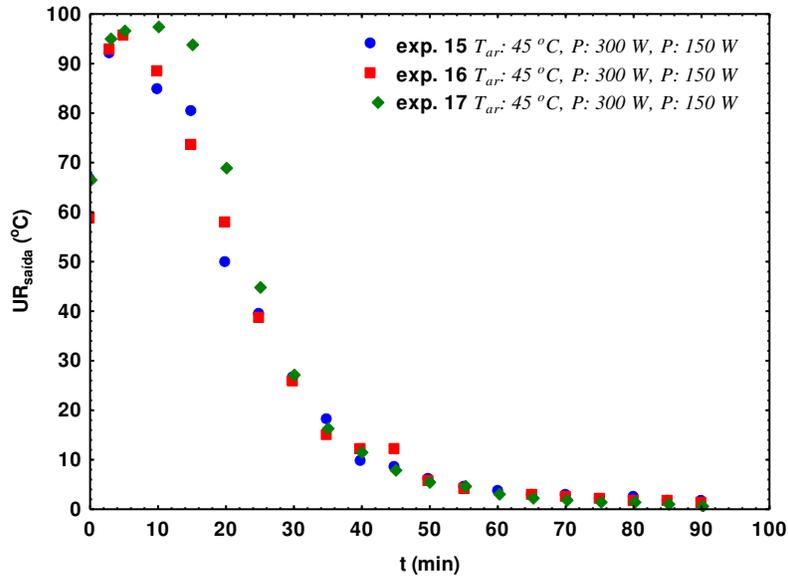


Figura 5.23: Umidade relativa do ar na saída do leito ($T_{ar}: 45^{\circ}C, P: 300 W, P: 150 W$).

Na Figura 5.23 observa-se que nos instantes iniciais da secagem os valores de umidade relativa aproximam-se de 100 %, e após, estes valores diminuem até valores próximos aos de entrada, conforme o andamento do experimento de secagem ($t > 50$ min). O resultado mostra a retirada de grande parte da umidade superficial em um tempo de secagem bem menor (praticamente a metade) quando comparado ao resultado do Planejamento 1, pois a diminuição contínua da umidade relativa do ar na saída do secador começa em aproximadamente 15 min de processo (no caso do Planejamento 1 esse tempo foi de aproximadamente 30 min para o ponto central - Figura 5.7).

Embora se tenha constatado na análise estatística realizada no *item 5.3.1* que a potência aplicada durante a etapa inicial da secagem não influenciou no conteúdo de umidade final do PHB, verificou-se que esse mesmo parâmetro (potência inicial) influenciou o andamento do processo, conforme exposto anteriormente para a elutriação de partículas (Figura 5.19) e para a umidade relativa do ar na saída do secador (Figura 5.23), durante os minutos iniciais da secagem.

5.3.3 Cinética de secagem

Por meio do sistema de amostragem utilizado durante os ensaios de secagem obtiveram-se os valores para o conteúdo de umidade do PHB em diferentes tempos de secagem.

A Figura 5.24 ilustra a curva da cinética de secagem para o *Experimento 8*, em que observa-se a diminuição do conteúdo de umidade (% b.u.) com o decorrer da operação de secagem e os baixos valores para as barras de erro. Os resultados obtidos em termos de variação da umidade durante a secagem para as demais condições do planejamento experimental encontram-se no Apêndice B.

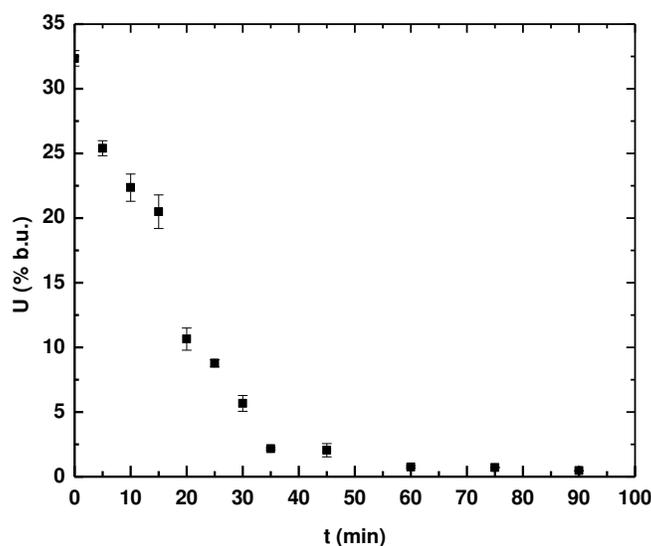


Figura 5.24: Cinética de secagem referente ao *Experimento 8*
(T_{ar} : 55 °C, P : 400 W, P : 255 W).

As Figuras 5.25 e 5.26 ilustram as curvas de secagem para o PHB referentes ao ponto central do planejamento, em que se pode verificar a reprodutibilidade dos ensaios.

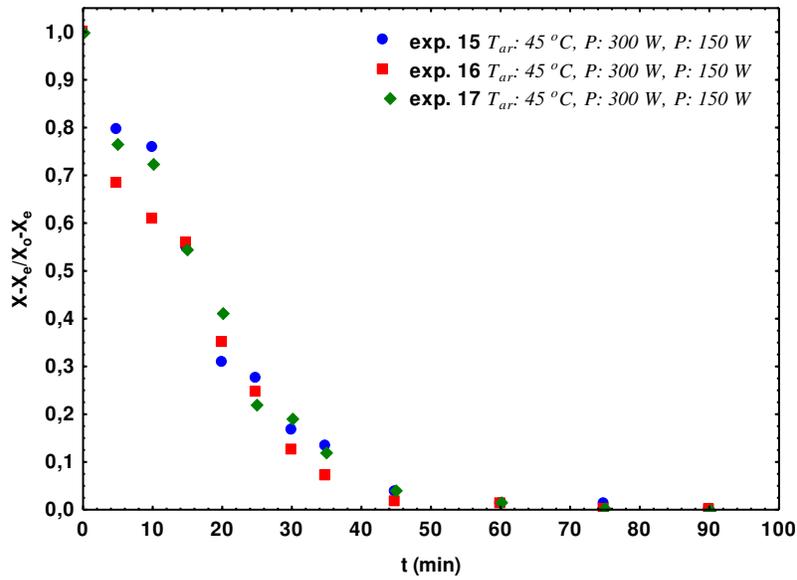


Figura 5.25: Adimensional de umidade em função do tempo de secagem ($T_{ar}: 45^{\circ}C, P: 300 W, P: 150 W$).

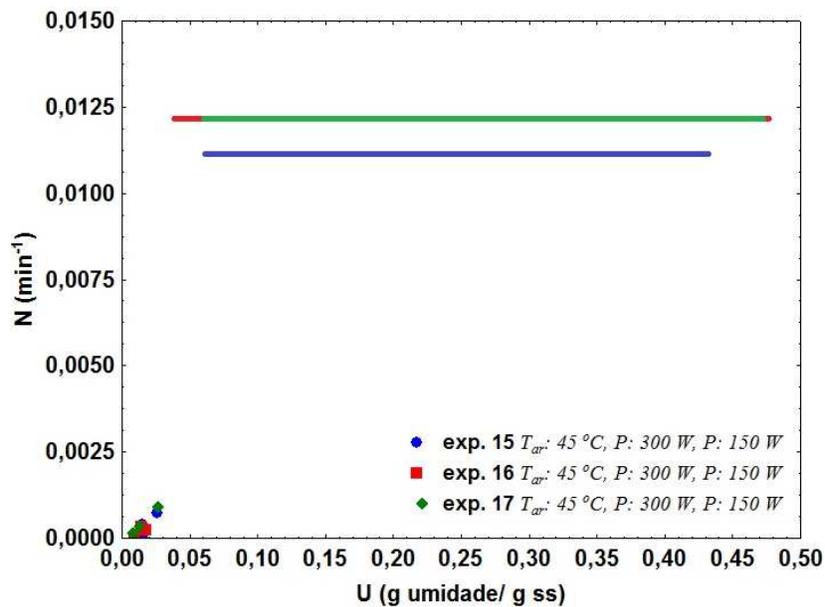


Figura 5.26: Taxa de secagem em função do conteúdo de umidade do material ($T_{ar}: 45^{\circ}C, P: 300 W, P: 150 W$).

Por meio das curvas verificou-se que a taxa de secagem constante para o PHB seco no LFPR com aplicação de micro-ondas desde o início da secagem durou até os 35 min, um tempo inferior ao observado para a maioria dos ensaios do Planejamento 1 - 45 min (Figura 5.9). A partir dos 35 min observou-se a predominância de um período de taxa decrescente,

o qual permaneceu até o final da secagem. A definição do período em que a secagem estava ocorrendo à taxa constante foi baseada no intervalo de tempo em que se obteve bons resultados para o coeficiente de determinação ($R^2 > 90 \%$) de um ajuste linear dos pontos experimentais.

A Tabela 5.11 apresenta os valores para a taxa de secagem na fase constante (N_c), em que se pode observar que a maior taxa ocorreu para o *Experimento 7*. Este experimento corresponde ao uso dos maiores níveis de temperatura ($55 \text{ }^\circ\text{C}$) e potência aplicada na fase inicial da secagem (400 W), relacionado então ao minutos iniciais do processo, quando a secagem ocorre a taxa constante. Quando comparados os resultados da taxa de secagem constante dos Planejamentos 1 e 2 (Tabelas 5.5 e 5.11), verifica-se que para o segundo os valores da taxa são maiores, corroborando o fato de a aplicação de micro-ondas desde o início da operação conseguir acelerar ainda mais a retirada da umidade superficial (período de taxa constante até 35 min), quando comparado à aplicação da radiação somente a partir dos 20 min do processo.

Tabela 5.11: Taxa de secagem na fase constante (N_c).

Ensaio	T_{ar} (°C)	$P_{inicial}$ (W)	P_{final} (W)	N_c (min^{-1})	R^2 (%)
1	35	200	75	0,0108	98,6
2	35	200	225	0,0103	99,1
3	35	400	75	0,0109	95,0
4	35	400	225	0,0120	95,0
5	55	200	75	0,0108	98,7
6	55	200	225	0,0102	98,4
7	55	400	75	0,0132	97,1
8	55	400	225	0,0126	95,2
9	28	300	150	0,0112	98,9
10	62	300	150	0,0119	98,9
11	45	132	150	0,0082	94,6
12	45	468	150	0,0121	95,8
13	45	300	24	0,0105	96,9
14	45	300	276	0,0110	96,8
15 (C)	45	300	150	0,0110	95,7
16 (C)	45	300	150	0,0120	96,2
17 (C)	45	300	150	0,0120	97,2

Por meio de uma análise comparativa entre as curvas de secagem, para diferentes condições operacionais (variáveis independentes), foi possível confirmar a influência destas na secagem do PHB.

As Figuras 5.27, 5.29, 5.31 e 5.32 apresentam diferentes curvas da taxa de secagem, onde se verifica a influência da temperatura do ar (Exp. 3: **35 °C**, 400 W, 75 W e Exp. 7: **55 °C**, 400 W, 75 W), da potência aplicada na fase inicial (Exp. 2: 35 °C, **200 W**, 225 W e Exp. 4: 35 °C, **400 W**, 225 W) e na fase final (Exp. 5: 55 °C, 200 W, **75 W** e Exp. 6: 55 °C, 200 W, **225 W**) da secagem do PHB. Para possibilitar a melhor visualização da influência da temperatura e da potência de micro-ondas aplicada na fase inicial, construiu-se também as curvas das taxas de secagem (90 min) para os experimentos 3 e 7 e 2 e 4, respectivamente (Figuras 5.28 e 5.30), evidenciando desta forma a influência destes

parâmetros durante o início da secagem (período em que a secagem ocorre a taxa constante).

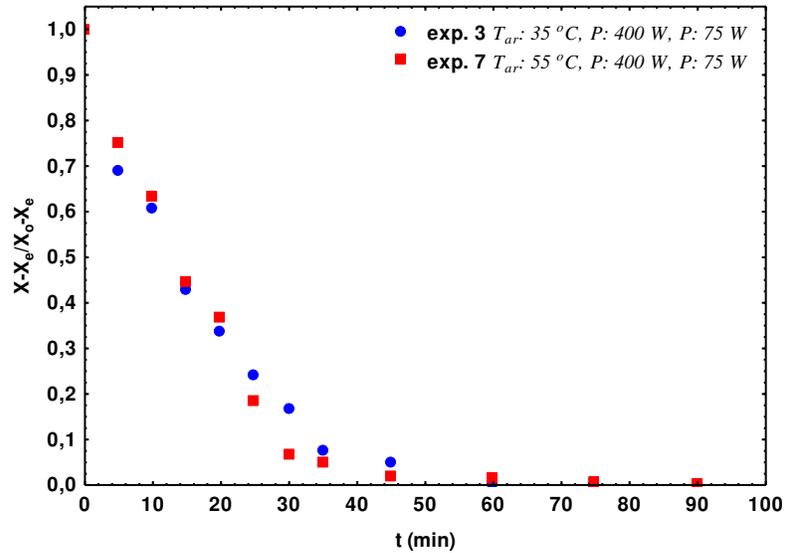


Figura 5.27: Influência da temperatura do ar na secagem do PHB para Experimentos 3 (T_{ar} : $35\text{ }^{\circ}\text{C}$, P : 400 W , P : 75 W) e 7 (T_{ar} : $55\text{ }^{\circ}\text{C}$, P : 400 W , P : 75 W).

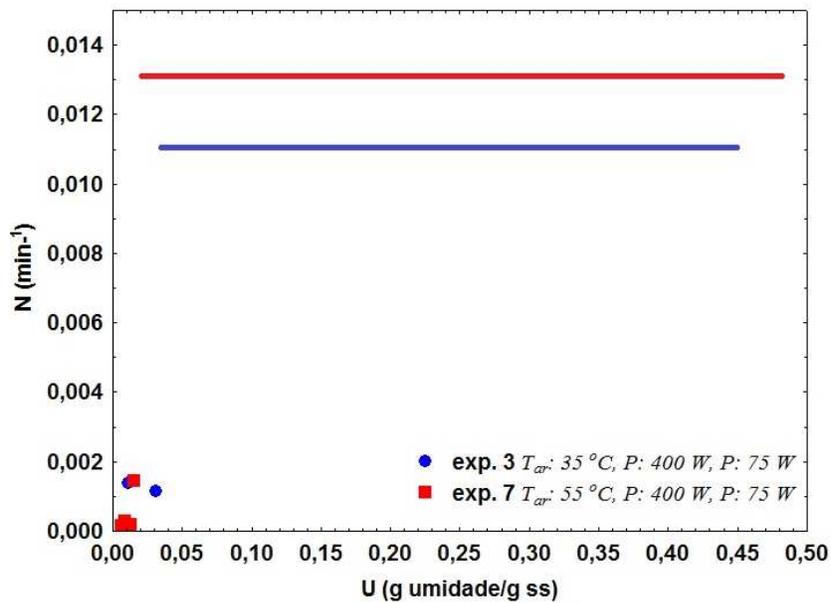


Figura 5.28: Influência da temperatura do ar na taxa de secagem do PHB para Experimentos 3 (T_{ar} : $35\text{ }^{\circ}\text{C}$, P : 400 W , P : 75 W) e 7 (T_{ar} : $55\text{ }^{\circ}\text{C}$, P : 400 W , P : 75 W).

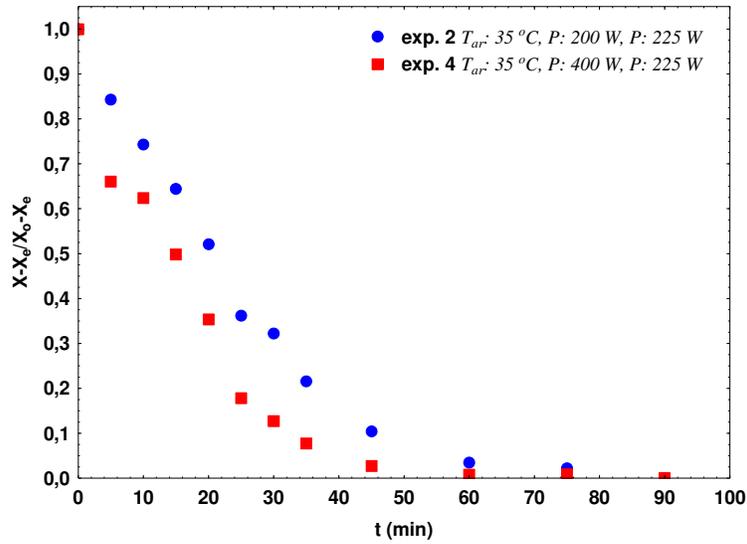


Figura 5.29: Influência da potência de micro-ondas aplicada na fase inicial da secagem do PHB, para Experimentos 2 ($T_{ar}: 35\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P: 200\text{ W}$, $P: 225\text{ W}$) e 4 ($T_{ar}: 35\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P: 400\text{ W}$, $P: 225\text{ W}$).

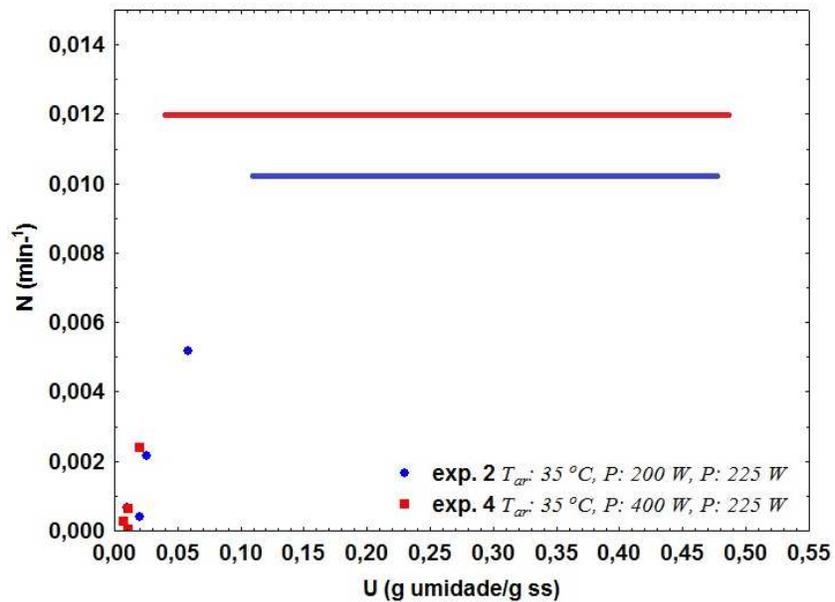


Figura 5.30: Influência da potência de micro-ondas aplicada na fase inicial na taxa de secagem do PHB, para Experimentos 2 ($T_{ar}: 35\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P: 200\text{ W}$, $P: 225\text{ W}$) e 4 ($T_{ar}: 35\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P: 400\text{ W}$, $P: 225\text{ W}$).

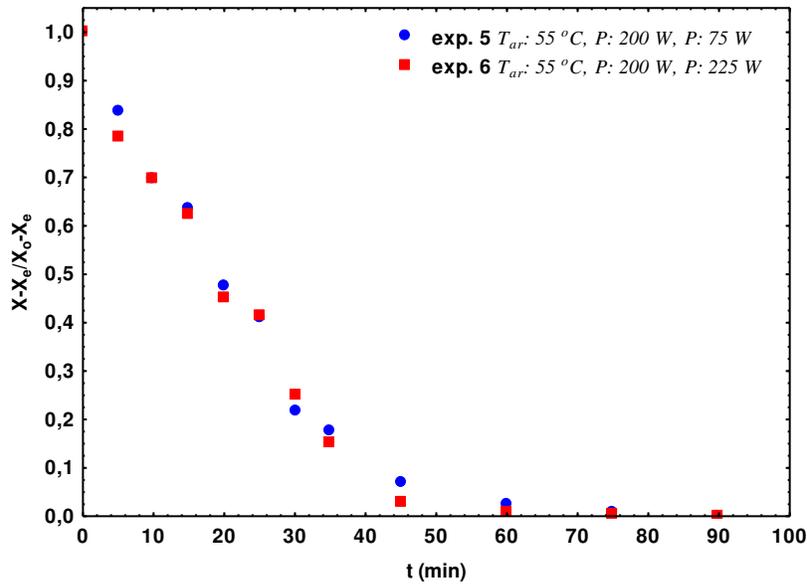


Figura 5.31: Influência da potência de micro-ondas aplicada na fase final da secagem do PHB, para Experimentos 5 ($T_{ar}: 55^{\circ}C, P: 200 W, P: 75 W$) e 6 ($T_{ar}: 55^{\circ}C, P: 200 W, P: 225 W$).

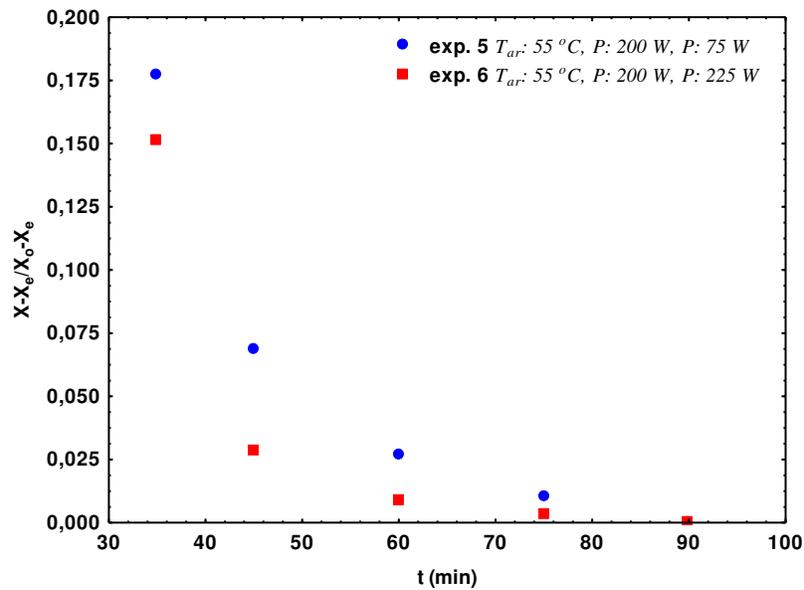


Figura 5.32: Influência da potência de micro-ondas na fase final da secagem – após 30 min de processo, para Experimentos 5 ($T_{ar}: 55^{\circ}C, P: 200 W, P: 75 W$) e 6 ($T_{ar}: 55^{\circ}C, P: 200 W, P: 225 W$).

Embora por meio da análise estatística somente os parâmetros temperatura do ar e potência de micro-ondas aplicada na fase final da secagem mostraram-se significativos para

o conteúdo de umidade final do PHB, no momento em que se analisam as Figuras 5.27 a 5.32 e avalia-se o processo de secagem como um todo (composto pela taxa constante e decrescente) observa-se que, como esperado, a temperatura mais elevada do ar (*Experimento 7*), e as condições em que foram aplicadas as maiores potências de micro-ondas (*Experimentos 4 e 6*), tanto no início quanto no final da secagem, proporcionaram um aumento da taxa de evaporação e perda de umidade do PHB. Entretanto, ressalta-se mais uma vez que a potência aplicada na fase inicial da secagem não foi significativa para atingir-se os menores conteúdos de umidade do PHB ao final de 90 min de processo. Caso a resposta observada fosse a umidade crítica na secagem, poderia ser significativa a potência aplicada na fase inicial da secagem.

Assim como para o Planejamento 1, constata-se uma redução de pelo menos 25 % no tempo de secagem quando comparado ao processo realizado por Godoi (2009) nas condições ótimas de secagem convectiva em LFPR, em que foi obtido um material com 0,56 % (b.u.).

5.3.4 Ajuste dos dados experimentais de cinética de secagem

Conforme apresentado nas curvas, a secagem do PHB em LFPR com aplicação de micro-ondas para o Planejamento 2 também ocorreu em períodos de taxa de secagem constante e decrescente. A cinética de secagem do PHB foi avaliada da mesma forma que para o Planejamento 1, pelo modelo teórico simplificado e pelo modelo semi-empírico de Page. Na Tabela 5.12 são apresentados os valores das constantes do ajuste linear (período de taxa constante), valores de difusividade efetiva (D_{ef}) (período de taxa decrescente, Equação 3.6) e parâmetros do modelo de Page. Os resultados na forma gráfica encontram-se no Apêndice B.

Tabela 5.12: Ajustes para cinética de secagem.

Ensaio				<i>Equação da reta</i>			<i>Modelo teórico</i>		<i>Modelo de Page</i>		
	T _{ar} (°C)	P _{inicial} (W)	P _{final} (W)	A	B	R ²	D _{ef} (cm/s)	R ²	n	K'' (min ⁻¹)	R ² (%)
1	35	200	75	1,012	-0,026	98,6	6,60.10 ⁻¹⁰	93,5	1,54	0,0076	99,6
2	35	200	225	0,971	-0,022	99,1	5,99.10 ⁻¹⁰	84,2	1,33	0,0133	99,5
3	35	400	75	0,870	-0,024	95,0	9,97.10 ⁻¹⁰	92,2	1,04	0,0515	99,1
4	35	400	225	0,882	-0,025	95,0	1,03.10 ⁻⁹	93,0	1,12	0,0413	97,7
5	55	200	75	0,968	-0,024	98,7	6,96.10 ⁻¹⁰	84,2	1,35	0,0135	99,0
6	55	200	225	0,948	-0,023	98,4	8,16.10 ⁻¹⁰	73,1	1,32	0,0153	98,2
7	55	400	75	0,915	-0,027	97,1	1,19.10 ⁻⁹	94,9	1,31	0,0238	98,8
8	55	400	225	0,896	-0,027	95,2	1,23.10 ⁻⁹	72,7	1,22	0,0317	97,9
9	28	300	150	0,948	-0,024	98,9	7,38.10 ⁻¹⁰	91,8	1,27	0,0195	99,3
10	62	300	150	0,985	-0,027	99,0	9,56.10 ⁻¹⁰	84,5	1,57	0,0082	99,7
11	45	132	150	0,908	-0,019	94,5	5,01.10 ⁻¹⁰	75,0	1,06	0,0298	97,6
12	45	468	150	0,874	-0,025	95,8	1,16.10 ⁻⁹	89,5	1,07	0,0491	98,5
13	45	300	24	0,917	-0,025	96,9	9,22.10 ⁻¹⁰	70,6	1,24	0,0248	98,9
14	45	300	276	0,929	-0,026	96,8	8,09.10 ⁻¹⁰	88,8	1,25	0,0239	98,8
15	45	300	150	0,952	-0,026	95,7	8,22.10 ⁻¹⁰	83,2	1,41	0,0145	98,8
16	45	300	150	0,897	-0,025	96,2	1,09.10 ⁻⁹	91,1	1,16	0,0344	97,4
17	45	300	150	0,943	-0,025	97,2	8,45.10 ⁻¹⁰	88,8	1,34	0,0173	98,9

Os resultados para a difusividade efetiva foram semelhantes aos valores do Planejamento 1, entretanto, assim como no primeiro planejamento, o modelo baseado na 2^a lei de Fick apresentou valores baixos para o coeficiente de determinação (> 70 %), enquanto que o modelo de Page apresentou melhor ajuste aos dados experimentais (> 97

%). Os valores para o parâmetro constante de secagem (K'') do modelo de Page são da mesma ordem de grandeza dos reportados no Planejamento 1, sendo que para estes também não foi encontrada nenhuma tendência de comportamento com relação às condições operacionais do processo, nem mesmo reprodutibilidade com relação ao ponto central.

A Figura 5.33 apresenta os valores residuais para o modelo de Page (*Experimento 15*), em que observa-se a distribuição aleatória dos resíduos em torno do zero, o que valida a análise estatística realizada. Sendo que o mesmo foi observado para os outros experimentos.

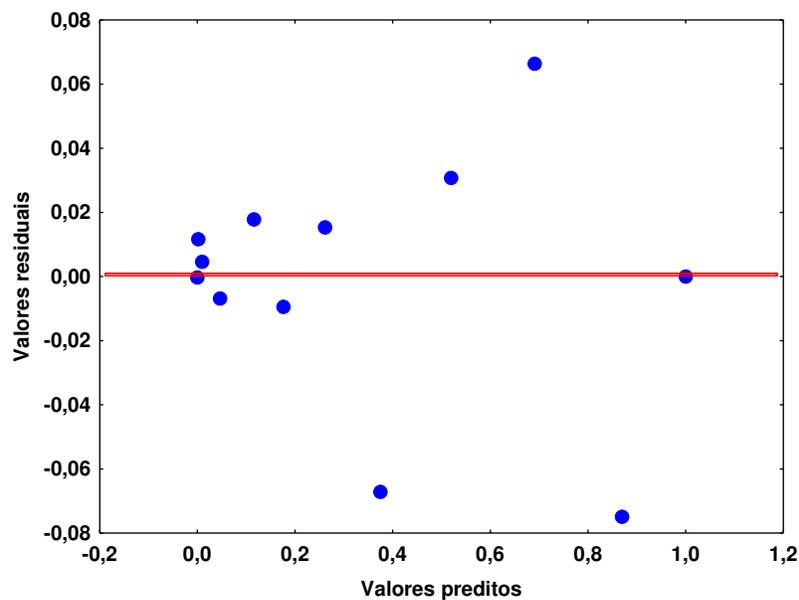


Figura 5.33: Distribuição dos resíduos para o *Experimento 15* ($T_{ar}: 45^{\circ}C$, $P: 300 W$, $P: 150 W$).

5.4 Caracterização do PHB

5.4.1 Isotermas de dessorção

As isotermas para o PHB úmido foram obtidas por meio do método estático. A Figura 5.34 ilustra essas isotermas nas temperaturas de 40, 50 e 60 °C. Pode ser verificado que as curvas apresentaram formato sigmoidal, que é característico da maioria dos materiais alimentícios e biológicos, assim como dos compostos poliméricos (GOCHO et al., 2000). A natureza sigmoidal das isotermas tem sido descrita por diversos modelos matemáticos, sendo que esse tipo de curva pode ser dividida em três partes. Para baixos valores de umidade relativa (0-15 %) a adsorção na monocamada sobre a superfície é dominante, entre 15 e 70% a formação de multi-camadas de água nos micro capilares ocorre, e acima de 70% a condensação capilar torna-se cada vez mais dominante (HILL; NORTON; NEWMAN, 2009). Os dados também indicam que os valores de umidade de equilíbrio diminuíram com o aumento da temperatura, para umidade relativa constante.

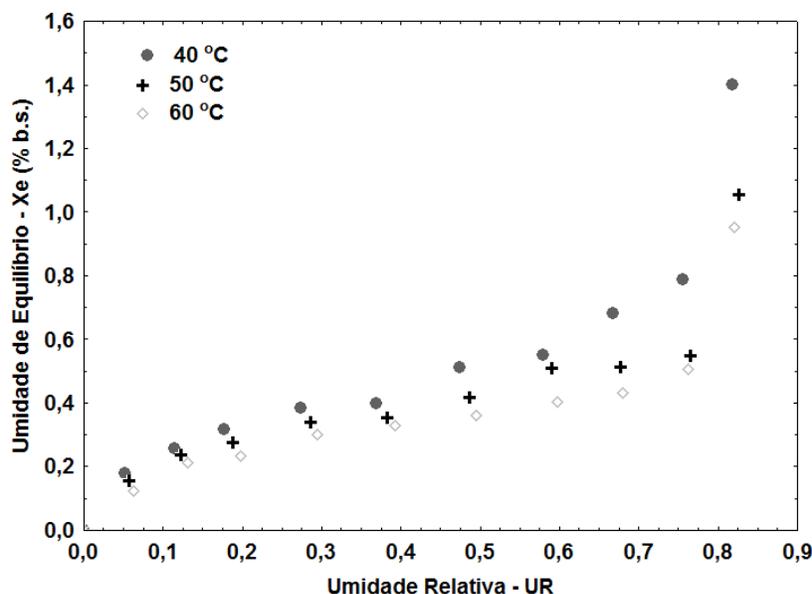


Figura 5.34: Isotermas de dessorção para o PHB a diferentes temperaturas.

Foi aplicada a análise de regressão não-linear aos dados experimentais das isotermas de dessecção, utilizando os modelos de BET, GAB e GDW. Os resultados são apresentados na Tabela 5.13.

Tabela 5.13: Parâmetros estimados, R^2 e REQM.

Constantes	40 °C	50 °C	60 °C
BET			
X_m [%]	0,24	0,17	0,16
C_B	118,91	1681327	741429
R^2 [%]	95,9	90,0	91,5
REQM	7,5	8,6	7,2
GAB			
X_m [%]	0,23	0,20	0,16
C_G	180,91	168,56	213,79
K	1,01	0,95	0,99
R^2 [%]	96,0	91,2	91,4
REQM	7,5	8,1	7,2
GDW			
u [%]	0,59	0,61	0,72
K'	6,58	4,59	2,39
k	1,16	1,19	1,22
w	0,091	0,017	0,0009
R^2 [%]	99,5	99,3	98,9
REQM	5,1	4,4	3,4

A Tabela 5.13 demonstra que todos os modelos resultaram em um bom ajuste dos dados experimentais. No entanto, o modelo GDW proporcionou maiores coeficientes de determinação ($R^2 > 98$ %) e menores valores para a raiz do erro quadrático médio (REQM $\leq 5,1$ %). Diante dos resultados dos modelos de BET e GAB verificou-se um ajuste semelhante, pois o parâmetro K ficou próximo de 1.

Os resultados para os valores residuais dos modelos analisados apresentaram distribuição aleatória em torno do zero, o que valida a análise estatística realizada. A Figura 5.35 apresenta os valores residuais para o modelo de GAB na temperatura de 60 °C, sendo que o mesmo perfil foi verificado para as outras temperaturas e modelos.

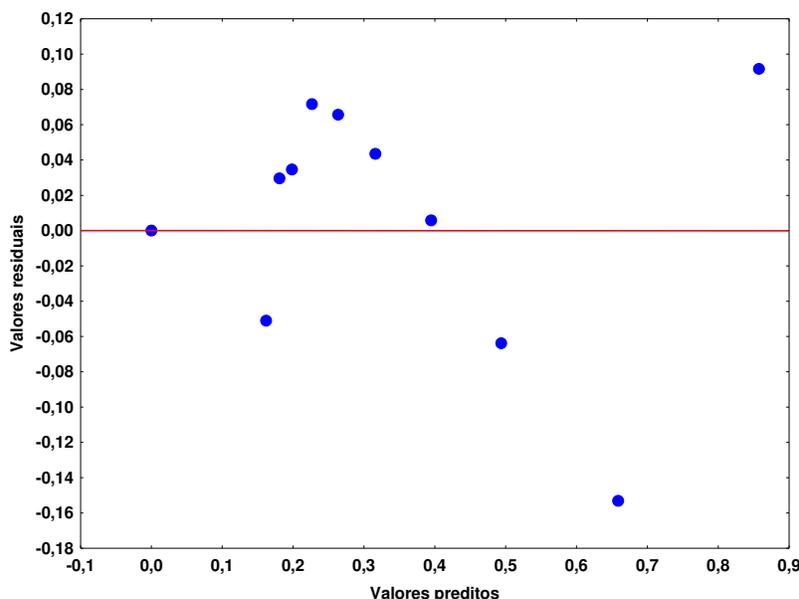


Figura 5.35: Distribuição dos resíduos (GAB, 60 °C).

O conteúdo de umidade da monocamada (X_m) resultante dos modelos de BET e GAB representa o teor de umidade do material quando toda a superfície é coberta com uma fina camada de umidade (ARIAHU; KAZE; ACHEM, 2006). Também foi observado que o valor de X_m diminuiu com o aumento da temperatura.

No modelo GDW o valor de w é consideravelmente menor do que uma unidade, portanto, apenas uma pequena quantidade das moléculas de água adsorvidas nos centros primários se convertem para os centros secundários. Resultados semelhantes foram apresentados por Furmaniak et al. (2009) para semolina e leite em pó.

A Figura 5.36 apresenta os resultados das curvas de $-\ln(UR)$ em função de $1/T$, isostéricas, para as três temperaturas estudadas, variando o conteúdo de umidade de equilíbrio de 0,2 a 0,6 % (b.s.).

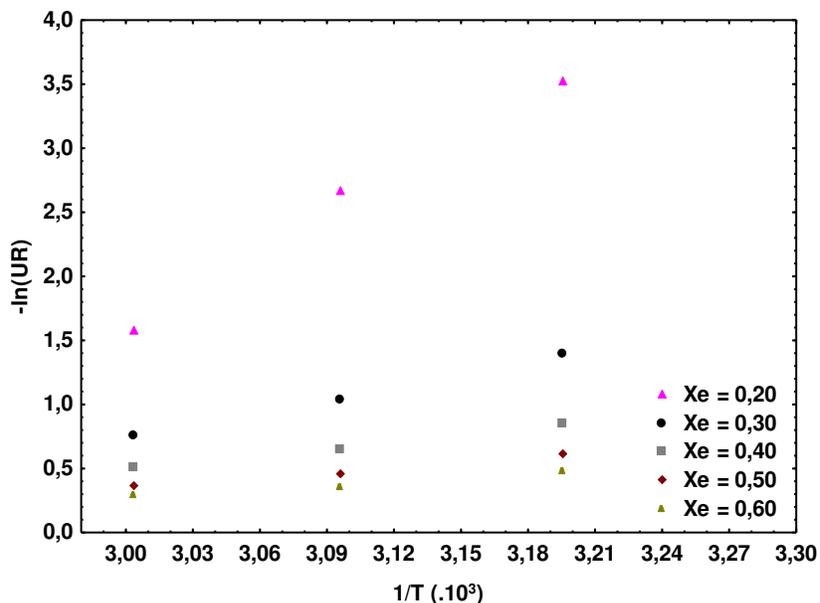


Figura 5.36: Curvas isostéricas, de $-\ln(UR)$ versus $1/T$.

Os valores para o calor isostérico líquido de sorção foram calculados a partir dos dados de coeficiente angular das retas apresentadas na Figura 5.36, de acordo com a Equação 3.15. Os coeficientes de determinação para estas regressões lineares foram maiores que 95 %. O calor isostérico integral de dessorção (Q_{st}), função do conteúdo de umidade de equilíbrio (Equação 3.16), é mostrado na Figura 5.37, para a temperatura de 60 °C. O calor isostérico de dessorção varia com a quantidade de água adsorvida no substrato. É uma maneira de quantificar a energia necessária para romper as forças intermoleculares entre as moléculas de vapor de água e a superfície do material (RIZVI, 1995).

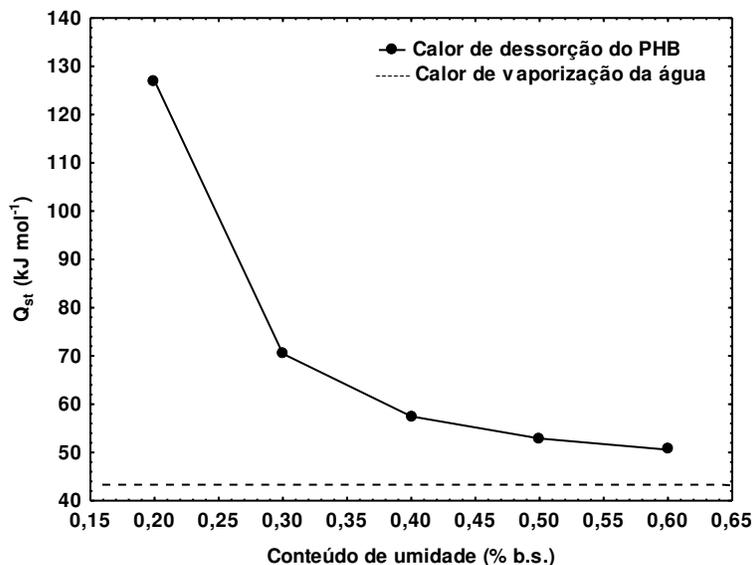


Figura 5.37: Calor isostérico de dessorção para diferentes conteúdos de umidade do PHB.

De acordo com a Figura 5.37 o valor máximo do calor de dessorção (126 kJ/mol) foi obtido para o conteúdo de umidade de 0,2 % (b.s.). Comportamentos semelhantes foram observados em outros estudos, como o caso da microalga *Spirulina platensis* (OLIVEIRA et al., 2009), amora (MASKAN; GOGUS, 1998), maçã (MORAES; ROSA; PINTO, 2008) e biscoitos e salgadinhos (PALOU; LOPES; ARGAIZ, 1997). Na determinação do calor de dessorção para a *Spirulina platensis* obteve-se valor máximo de 140 kJ/mol, enquanto que para a maçã este foi 100 kJ/mol (OLIVEIRA et al., 2009; MORAES; ROSA; PINTO, 2008).

Os resultados apresentados mostram que o calor de dessorção aumenta exponencialmente para baixos conteúdos de umidade, pois as moléculas de água estão fortemente ligadas em forma de monocamada, e a quantidade de energia requerida para remover essas moléculas de água é grande. Este aumento do calor de dessorção para baixos valores de umidade pode ser explicado considerando a exposição dos centros com energia de ligação maior, que não estavam disponíveis anteriormente (PALOU; LOPES; ARGAIZ, 1997).

5.4.2 Isotermas de adsorção

As isotermas para o PHB seco (*Experimento 4 – Planejamento 1 e Experimento 10 - Planejamento 2*) foram obtidas por meio do método dinâmico (DVS). A Figura 5.38 ilustra essas isotermas na temperatura de 25 °C, juntamente com a isoterma do PHB seco no trabalho desenvolvido por Godoi (2009) por secagem convectiva do biopolímero.

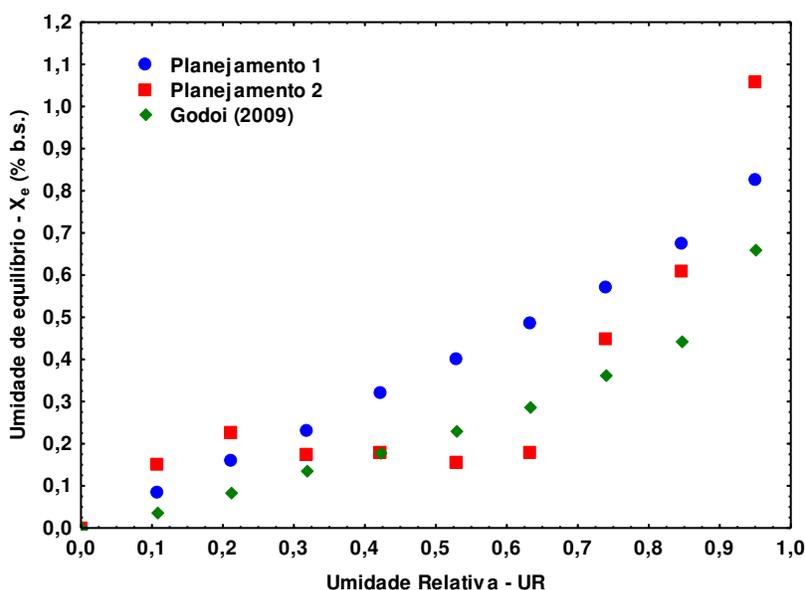


Figura 5.38: Isotermas de adsorção, temperatura de 25 °C.

Observa-se na Figura 5.38 que os valores para a umidade de equilíbrio foram extremamente baixos para toda faixa avaliada de umidade relativa. Isso significa que mesmo quando o PHB seco for submetido a condições de armazenamento com elevados valores de umidade relativa, ele tende a não adsorver água na sua estrutura. Comparando os resultados obtidos para as amostras secas com e sem aplicação de micro-ondas não se observam diferenças significativas, uma vez que todas as amostras adsorveram menos que 1,1 % (b.s.) de água. Portanto, pode-se afirmar que a secagem em LFPR com aplicação de micro-ondas proporcionou a obtenção de um produto seco com propriedades que facilitam o armazenamento e o pós-processamento.

Foi aplicada a análise de regressão não-linear aos dados experimentais das isotermas de adsorção, utilizando os modelos de BET, GAB e GDW. Os resultados são apresentados na Tabela 5.14.

Tabela 5.14: Parâmetros estimados, R² e REQM.

Constantes	Planejamento 1	Planejamento 2
BET		
X_m [%]	0,25	0,13
C_B	3,64	7,17.10 ⁶
R ² [%]	99,9	89,4
REQM	0,2	38,8
GAB		
X_m [%]	0,49	0,11
C_G	3,08	3,65.10 ⁶
K	0,56	0,93
R ² [%]	99,9	96,3
REQM	0,7	5,9
GDW		
u [%]	26,43	0,12
K'	0,028	1,38.10 ⁶
k	0,929	0,933
w	0,025	1,048
R ² [%]	99,9	96,3
REQM	0,4	5,9

Verifica-se que os melhores resultados em termos da qualidade do ajuste foram obtidos para os modelos de GAB e GDW, sendo que estes apresentaram bons ajustes aos dados experimentais, com R² ≥ 96,3 % e baixos valores para a REQM (≤ 5,9 %). O modelo de BET, por apresentar limitação com relação à umidade relativa, pôde ser usado somente para valores inferiores a 42 %, sendo que ainda assim a qualidade do ajuste para o

Planejamento 2 apresentou menor valor para o R^2 e maior para a REQM. De acordo com Furmaniak, Terzyk e Gauden (2007) o modelo de GDW pode ser simplificado ao modelo de GAB se $w = 1$, e isto é equivalente à suposição de que cada molécula de água ligada no centro primário torna-se um centro secundário. No caso do PHB seco no Planejamento 2, o valor de w é muito próximo a 1.

5.4.3 Análises térmicas

As análises térmicas foram realizadas com amostras secas referentes ao *Experimento 4* – Planejamento 1 e *Experimento 10* – Planejamento 2. As Figuras 5.39 (a) e (b) apresentam os termogramas de DSC obtidos para o PHB seco. As curvas apresentadas são referentes ao aquecimento das amostras realizado da temperatura ambiente a 250 °C.

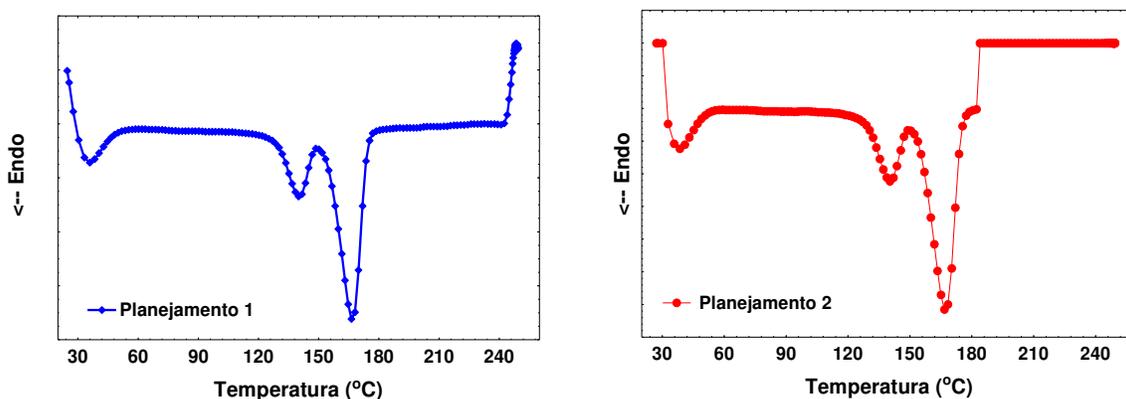


Figura 5.39: Termogramas de DSC para PHB seco.

Pode-se verificar que ambas as amostras de PHB seco apresentaram dois picos endotérmicos, sendo que o primeiro corresponde à temperatura de amolecimento Vicat, que é observada em 135 °C. A temperatura de amolecimento Vicat é um parâmetro considerado importante, pois determina a máxima temperatura de utilização do polímero. O segundo pico corresponde ao ponto de fusão do material, sendo o mesmo em torno de 170 °C (BIOCYCLE[®], 2012). Desta forma verifica-se que o processo de secagem em LFPR com aplicação de micro-ondas não provocou alterações relacionadas aos picos endotérmicos que são característicos do PHB.

A presença do pico próximo a temperatura de 30 °C pode ter ocorrido devido ao procedimento adotado durante a análise térmica. Para alguns materiais deve-se primeiramente eliminar o histórico térmico através de um aquecimento prévio da amostra, seguido de um resfriamento até a temperatura ambiente, para após proceder a análise, o que não foi realizado neste trabalho (MORAES, 2010).

A Figura 5.40 apresenta as curvas termogravimétricas (TGA) de perda de massa das amostras de PHB seco em função da temperatura.

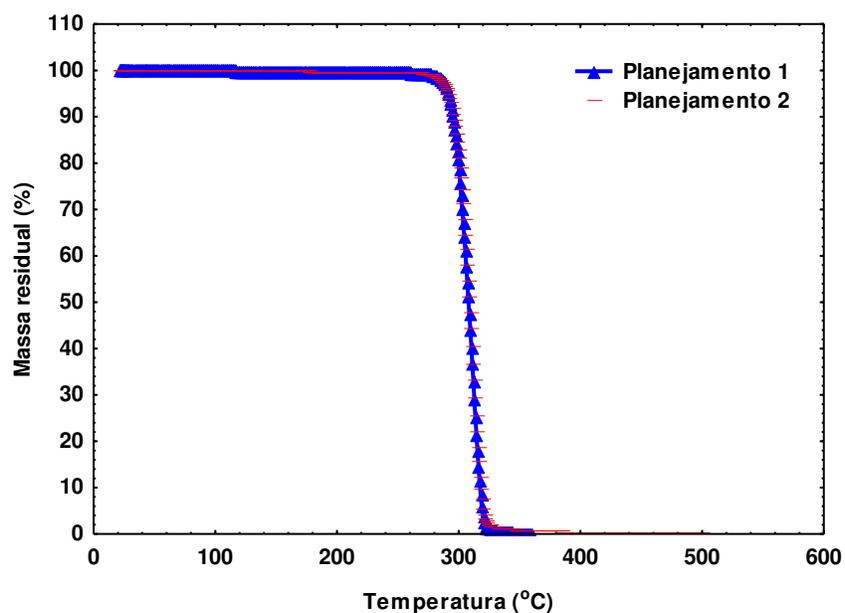


Figura 5.40: Curvas termogravimétricas para PHB seco.

A partir da análise termogravimétrica verifica-se que ambas as amostras de PHB seco apresentaram boa estabilidade térmica, uma vez que a degradação iniciou em torno de 300 °C. Para a visualização dos picos de degradação, foram feitos os gráficos da derivada da curva termogravimétrica, conforme mostrado na Figura 5.41 para cada amostra analisada.

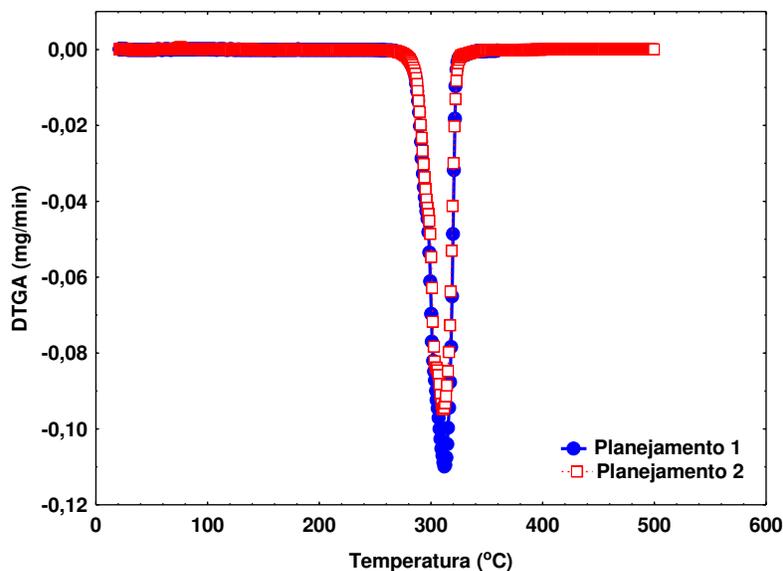


Figura 5.41: Curvas de massa residual diferencial para o PHB seco.

Observa-se a presença de um único pico de degradação térmica em 312,9 °C. Em Godoi (2009) foi realizada a análise térmica para o PHB úmido proveniente da empresa Biocycle[®], em que se verificou que o mesmo apresentava três picos de degradação: em 67,97 °C, 135,99 °C e 299,81 °C, correspondentes às perdas de água, solvente e sólidos, respectivamente. Fazendo uma comparação com o resultado deste presente estudo constata-se que a degradação observada é referente à degradação da matriz sólida, uma vez que a amostra analisada encontrava-se seca. Sendo assim, a secagem do PHB em LFPR com aplicação de micro-ondas não provocou nenhuma alteração na estabilidade térmica do material.

5.4.4 Distribuição de massa molar (DMM)

Esta análise foi realizada para o PHB úmido e PHB seco (*Experimento 4* – Planejamento 1 e *Experimento 10* – Planejamento 2). Na Tabela 5.15 estão descritos os valores de massa molar ponderal média (M_w) e da polidispersidade (M_w/M_n) das amostras analisadas.

Tabela 5.15: Massa molar ponderal média (M_w) e polidispersidade (M_w/M_n) para as amostras de PHB.

Amostras	$M_w \cdot 10^3$ (Da)	Polidispersidade
PHB úmido	599,28	2,59
PHB seco Planej. 1	538,74	2,43
PHB seco Planej. 2	559,49	2,22

Analisando a Tabela 5.15 verifica-se que não houve uma considerável alteração na massa molar e na polidispersidade das amostras secas quando comparadas à amostra úmida. Como ambas as propriedades estão relacionadas às tensões e deformações do polímero no estado fundido, relacionam-se também com a sua reologia. Sendo assim, as condições de operação das secagens não provocaram alterações nessas propriedades do polímero.

No trabalho desenvolvido por Godoi (2009) o PHB apresentou valores para massa molar entre 631 e $690 \cdot 10^3$, sendo que a diferença entre esses valores e os obtidos no presente trabalho pode estar relacionada com o fato de tratar-se de um material biológico, que tem suas características alteradas de acordo com variações no processo de obtenção.

5.4.5 Granulometria e distribuição granulométrica

A determinação da distribuição do tamanho de partículas foi realizada em replicata com a utilização de peneiras da série *Tyler* para o PHB úmido e seco (*Experimento 4* – Planejamento 1 e *Experimento 10* – Planejamento 2). Por meio da distribuição granulométrica (Figura 5.42) foi determinado o diâmetro médio de *Sauter* (Tabela 5.16).

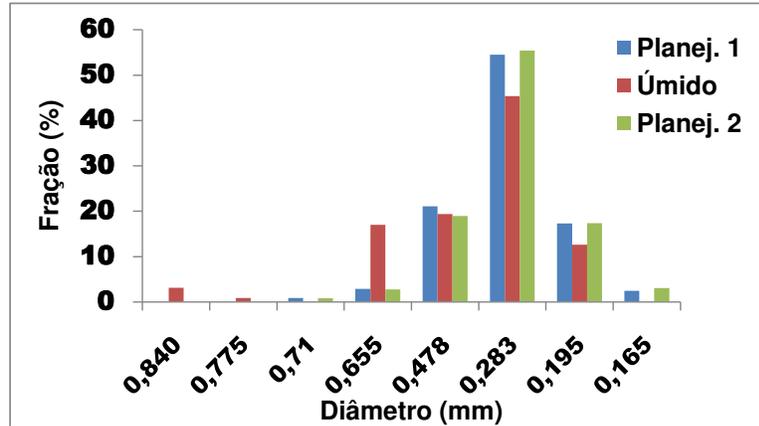


Figura 5.42: Distribuição granulométrica para o PHB.

Tabela 5.16: Diâmetro médio de *Sauter*.

Amostras	$d_p(\mu\text{m})$
PHB úmido	338 ± 16
PHB seco Planej. 1	289 ± 3
PHB seco Planej. 2	287 ± 5

Com base nos resultados apresentados verificou-se que o tamanho das partículas praticamente não apresentou alterações para o PHB seco nas diferentes condições (seco Planejamento 1 e Planejamento 2). Em relação ao PHB úmido, foi possível constatar uma pequena diminuição do diâmetro médio de *Sauter* para as amostras secas.

Conforme exposto anteriormente, com relação ao tamanho das partículas utilizadas por Godoi (2009), constata-se uma diferença significativa na granulometria do material, pois o diâmetro médio do PHB úmido naquele trabalho era em torno de 0,8 mm. Atribui-se essa diferença às condições de produção do polímero.

5.4.6 Análise do PHB em microscópio eletrônico de varredura (MEV)

Por meio da microscopia eletrônica de varredura foi possível verificar a morfologia das partículas de PHB antes e após o processo de secagem, sendo que as mesmas estão apresentadas nas figuras a seguir.

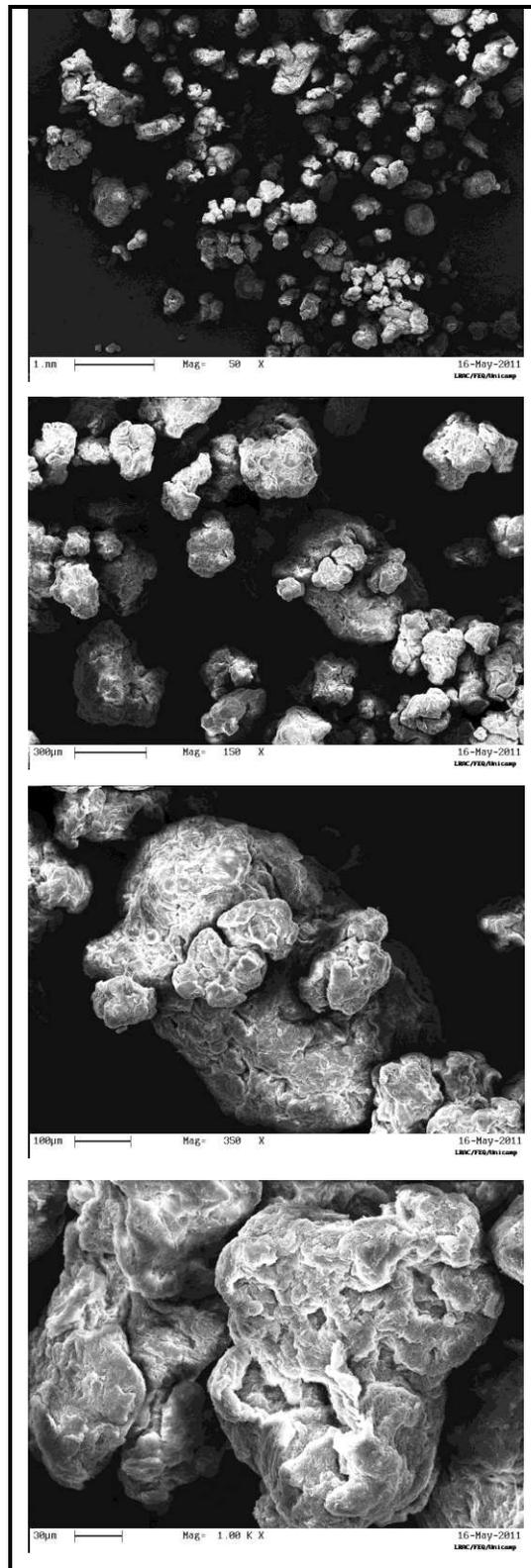


Figura 5.43: Amostra do PHB úmido.

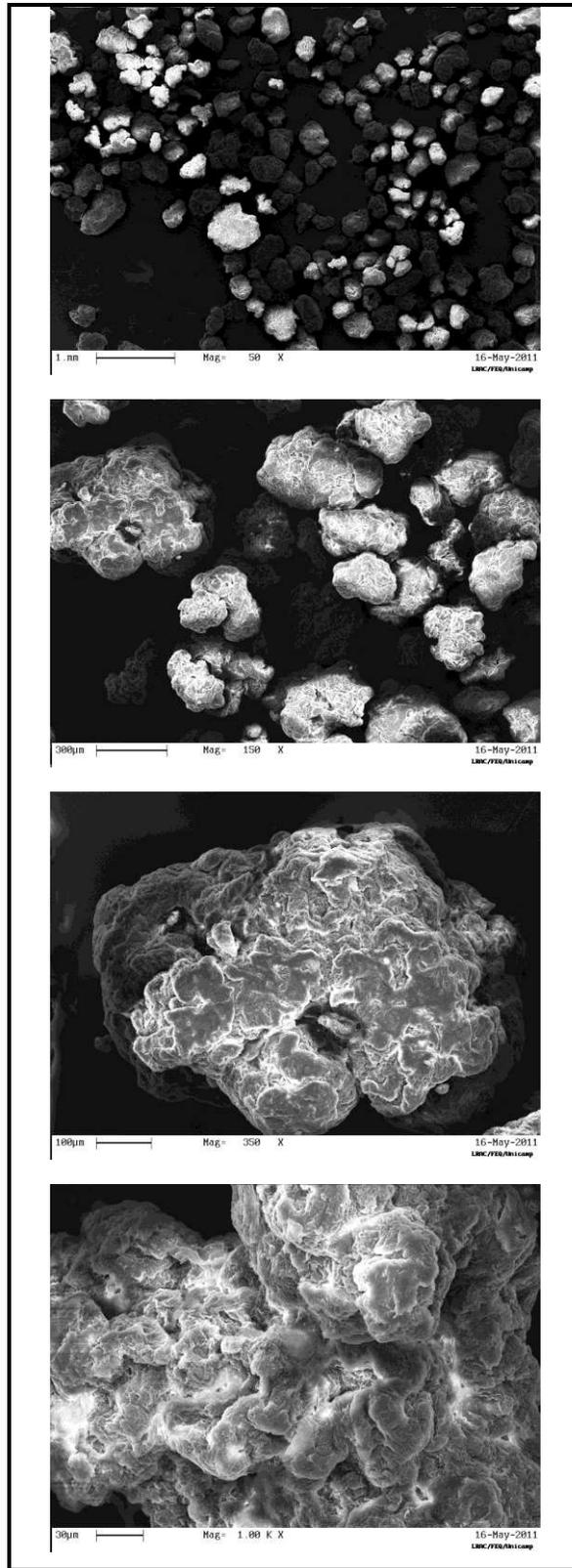


Figura 5.44: Amostra do PHB seco do Planejamento 1, *Experimento 4* (T_{ar} : 55 °C, P : 450 W).

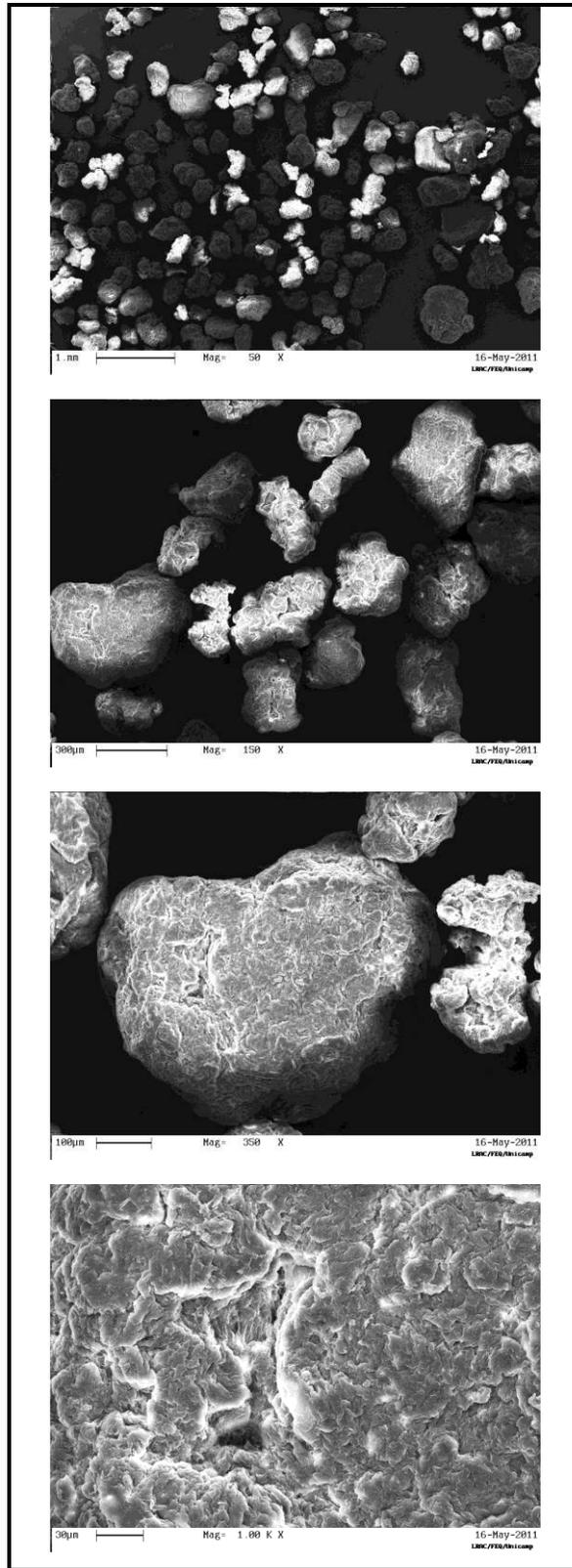


Figura 5.45: Amostra do PHB seco do planejamento 2, *Experimento 10* (T_{ar} : 62 °C, P : 300 W, P : 150 W).

Observando as Figuras 5.43 a 5.45 e comparando os resultados obtidos para o PHB úmido e para as amostras secas, após passarem pelo processo de secagem em LFPR com aplicação de micro-ondas, não se identificam diferenças em sua morfologia. O que se constata, bem como relatado por Godoi (2009), é a presença de algumas partículas extremamente finas no PHB úmido (ampliação de 50 X), enquanto que para o material seco isso não ocorre, uma vez que as mesmas foram arrastadas para o ciclone durante a secagem e perdidas então, por elutriação.

5.5 Avaliação das propriedades dielétricas

Após a realização do procedimento descrito no *item 4.7*, obteve-se os resultados para as medidas de propriedades dielétricas do PHB úmido e seco na cavidade ressonante, apresentados na Tabela 5.17. O PHB úmido utilizado nesta análise foi caracterizado por possuir um conteúdo de umidade total de 31,25 % (b.u.), o que inclui água e solvente. Já o PHB seco corresponde às amostras obtidas após a secagem nas condições do *Experimento 4* – Planejamento 1, ou seja, 55 °C para a temperatura do ar e 450 W de potência de micro-ondas aplicada, após 20 min iniciais de secagem convectiva a 90 °C. As amostras de PHB seco apresentavam um conteúdo de umidade total de 0,38 % (b.u.).

Tabela 5.17: Propriedades dielétricas do PHB (5,7 GHz, 20 °C).

	ϵ' (média \pm desvio médio)	ϵ'' (média \pm desvio médio)
PHB úmido	4,69 \pm 0,02	0,42 \pm 0,015
PHB seco	1,79 \pm 0,02	0,008 \pm 0,0005

A partir dos resultados obtidos nas análises pode-se observar que tanto a amostra do PHB úmido quanto a do seco apresentaram baixos valores para a permissividade e para o fator de perda, implicando em um baixo potencial para utilizar a energia de micro-ondas. Esses valores encontram-se na mesma ordem de grandeza que os reportados para o polietileno em Marsaioli (1991). Conforme Tang et al. (2002) plásticos são materiais comumente caracterizados por terem baixos valores para as propriedades dielétricas, sendo

que em função desta característica a realização dessas análises não deve ser feita no equipamento com sonda coaxial de extremidade aberta.

As Figuras 5.46 e 5.47 apresentam os resultados obtidos para a análise das propriedades dielétricas utilizando o método da sonda coaxial com extremidade aberta para a água e para o solvente, respectivamente. Este procedimento de varredura para diferentes frequências é realizado para verificar também as propriedades dos líquidos nas frequências utilizadas industrialmente (915 e 2450 MHz).

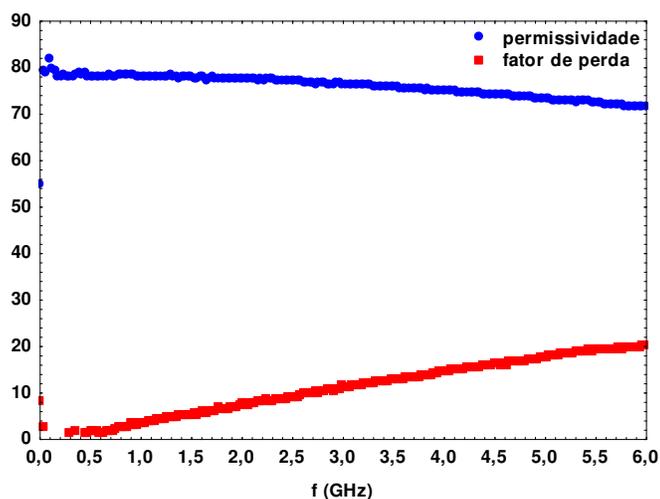


Figura 5.46: Análise das propriedades dielétricas da água, temperatura 25 °C.

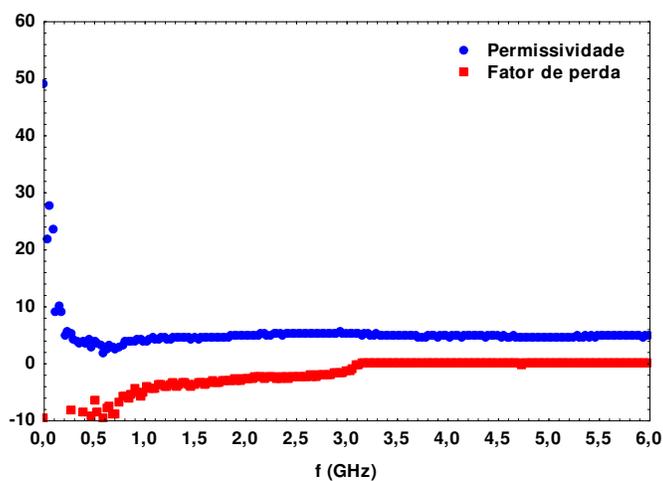


Figura 5.47: Análise das propriedades dielétricas do solvente, temperatura 25 °C.

Foi verificado que tanto para a água quanto para o solvente em questão, a permissividade apresentou comportamento ligeiramente decrescente, enquanto que o fator de perda apresentou comportamento crescente, para a faixa de frequência analisada, estando este comportamento de acordo com o relatado na literatura (NITZ, 1998).

Os valores obtidos para as propriedades dielétricas na frequência aproximada de 5,8 GHz (frequência utilizada no processo de secagem) encontram-se na Tabela 5.18.

Tabela 5.18: Propriedades dielétricas dos líquidos (5,79 GHz, 25 °C).

	ε' (média \pm desvio médio)	ε'' (média \pm desvio médio)
Água	71,79 \pm 0,08	19,54 \pm 0,27
Solvente	4,72 \pm 0,01	0,08 \pm 0,05

Com relação aos valores apresentados, a permissividade e o fator de perda obtido para a água na frequência de 5,79 GHz diferem dos resultados para a frequência de 2,45 GHz ($\varepsilon' = 77,2$ e $\varepsilon'' = 9,11$). No trabalho realizado por Marsaioli (1991) foram relatados os valores de $\varepsilon' = 76,7$ e de $\tan \delta = 0,157$, ou seja, $\varepsilon'' = 12,04$ para água na frequência de 2,45 GHz, significando que na secagem por micro-ondas na frequência maior, desconsiderando outros fatores, o produto tende a dissipar mais energia do que na frequência menor. Por outro lado, para líquidos apolares, como é o caso do solvente que compõe o conteúdo de umidade do polímero PHB, juntamente com a água, o que se observa é um comportamento diferente, os baixos valores de permissividade e do fator de perda estão relacionados à sua característica apolar, o que faz com que o potencial de secagem do PHB com a aplicação de micro-ondas esteja intimamente relacionado com o conteúdo de água do produto úmido. Gadani e Vyas (2008) relataram baixos valores para as propriedades dielétricas do solvente apolar tetra cloreto de carbono, $\varepsilon' = 2,2$ e $\varepsilon'' = 0,08$, na frequência de 5,65 GHz, comparativamente aos valores da literatura, também baixos, de $\varepsilon' = 2,17$ e $\varepsilon'' = 0,0087$, na frequência de 2,5 GHz (MEREDITH, 1998). Conforme exposto anteriormente no *item 4.7*, é sabido que o percentual correspondente à água na umidade do PHB é 4 vezes superior ao percentual correspondente ao solvente (GODOI, 2009). Sendo este resultado de grande relevância, pois demonstra a potencialidade da aplicação de micro-ondas na secagem de PHB.

Comparando-se os valores obtidos para as amostras de PHB úmida e seca (Tabela 5.17) constata-se uma diferença entre ambos, sendo a mesma atribuída ao conteúdo de umidade dessas amostras. Infere-se que, conforme exposto anteriormente, o fato da umidade da amostra ser composta principalmente de água faz com que o material úmido tenha maior habilidade em fazer uso da radiação micro-ondas para acelerar o processo de secagem, ou seja, quanto maior a umidade, maior energia será absorvida pelo material (VENKATESH; RAGHAVAN, 2004). Nitz (1999) realizou a secagem de macarrão com aplicação de micro-ondas e verificou que maiores fatores de perdas eram observados para maiores conteúdos de umidade do macarrão, comportamento atribuído ao fato de a água desempenhar fator preponderante nesta grandeza, em vista de sua característica polar.

Com relação aos valores obtidos para as amostras de PHB os mesmos mostraram-se coerentes e com baixos desvios em torno do valor médio. Entretanto, ressalta-se que para ter-se uma maior confiabilidade dos valores obtidos deveriam ser utilizados tubos calibrados de quartzo ou de vidro de baixa perda como o borosilicato, com dimensões adequadas para uso na cavidade ressonante (VENKATESH, 1996). Devido à dificuldade de obter esses tubos, optou-se por realizar a caracterização usando tubos de teflon, o que pode gerar pequenas incertezas nas medidas dos diâmetros. Ressalta-se ainda que para frequências elevadas, qualquer pequena diferença pode afetar os resultados.

Ao relacionar os resultados obtidos nas análises das propriedades dielétricas com os obtidos para a cinética de secagem, verifica-se que a aplicação de micro-ondas justifica-se devido ao fato do PHB úmido possuir elevado conteúdo de umidade sob a forma de água. Conforme apresentado acima, a presença de água na estrutura do material úmido faz com que o uso da radiação de micro-ondas durante a secagem seja mais efetivo, pois a água tem maior potencial de armazenar e dissipar energia na forma de calor. Os resultados da cinética de secagem para os Planejamentos 1 e 2 apresentados, corroboram com esta informação. Nos instantes iniciais da secagem, quando o material possuía maior conteúdo de umidade sob a forma de água foi possível acelerar o processo de secagem com a aplicação da radiação, se comparados com os resultados da secagem sem aplicação de micro-ondas nos 20 min iniciais. Entretanto, nos Planejamentos 1 e 2 a redução do tempo de secagem em relação a operação puramente convectiva foi a mesma (25 %), devido a

necessidade de atingir-se um conteúdo de umidade muito baixo para o PHB seco (< 0,5 %, b.u.)

5.6 Avaliação da eficiência energética da secagem

5.6.1 Planejamento 1

Neste item são apresentados os resultados sobre a eficiência energética da secagem de acordo com os fundamentos e métodos descritos anteriormente.

Para a obtenção do calor específico do PHB seco (c_{ms}) foram utilizados os resultados das análises de DSC. O valor obtido foi 0,449 kJ/kg.K para a faixa de temperatura de 24,7 a 50 °C. Este valor está próximo aos valores reportados na literatura para polímeros como o polietileno de alta e de baixa densidade, na faixa de 0,55 a 0,7 kJ/kg.K (MSPC, 2012).

No cálculo da potência requerida para aquecer o material considerou-se sua temperatura no interior do secador igual à temperatura de saída do ar de secagem. Essa aproximação foi feita com base em experimentos de secagem com o acompanhamento da temperatura no interior do secador. Nestes experimentos, que foram realizados com a utilização de um sensor de fibra óptica, verificou-se que esta se aproximava da temperatura do ar na saída do secador, principalmente após os instantes iniciais da secagem. Os resultados desses testes preliminares encontram-se no Apêndice C.

Analisando os resultados verificou-se que a potência requerida para aquecer o PHB apresentou valores bastante baixos e, em alguns casos negativos. Esse comportamento ocorreu devido a dois fatores. No início da secagem a temperatura de saída do ar (considerada igual à temperatura do PHB no secador) diminuiu, pois o PHB atingia a temperatura de bulbo úmido do ar de saída da secagem (Apêndice C). Após esse período, os valores negativos se devem à variação do calor específico do PHB conforme o conteúdo de umidade, uma vez que este diminui com a diminuição do conteúdo de umidade. Um exemplo deste cálculo com resultados negativos é apresentado no Apêndice D, para o *Experimento 1*. Devido a esse comportamento, a potência necessária para aquecer o material foi considerada desprezível no cálculo da eficiência energética.

Os valores de $P_{\text{req evap}}$, P_{ar} , P_{mw} e P_{total} foram obtidos para cada intervalo de tempo para os quais foram feitas as amostragens no secador, resultando em valores discretos e não de fato instantâneos de eficiência energética. Na Tabela 5.19 tem-se um exemplo das potências e consequentes valores para as eficiências energéticas calculadas para o *Experimento 1*.

Tabela 5.19: Parâmetros para cálculo de eficiência energética e resultados para a eficiência em cada intervalo - *Experimento 1*.

t (min)	U (% b.u.)	$P_{\text{req evap}}$ (kJ/s)	P_{ar} (kJ/s)	P_{mw} (kJ/s)	P_{total} (kJ/s)	$\varepsilon_E = P_{\text{req ev}}/P_{\text{total}}$
0 até 5	30,6 até 27,27	0,163	0,369	0	0,402	0,441
5 até 10	27,27 até 26,16	0,051	0,369	0	0,402	0,138
10 até 20	26,16 até 25,85	0,007	0,369	0	0,402	0,019
20 até 25	25,85 até 16,05	0,388	0,189	0,242	0,432	0,884
25 até 30	16,05 até 15,14	0,032	0,102	0,242	0,344	0,090
30 até 35	15,14 até 11,59	0,116	0,069	0,242	0,305	0,364
35 até 45	11,59 até 2,09	0,134	0,046	0,242	0,284	0,452
45 até 60	2,09 até 1,72	0,003	0,031	0,242	0,270	0,011
60 até 75	1,72 até 1,02	0,006	0,023	0,242	0,263	0,021
75 até 90	1,02 até 0,95	0,001	0,023	0,242	0,263	0,002

Verifica-se que para aqueles intervalos de tempo em que a diminuição da umidade foi mais pronunciada, a potência requerida para evaporação foi maior, conforme esperado. Até os 20 min do processo a eficiência diminuiu; lembrando que nesse período a secagem foi apenas convectiva. No intervalo de tempo correspondente ao início da aplicação da radiação micro-ondas (20 a 25 min) a eficiência energética aumentou significativamente (de 0,019 para 0,884), pois o conteúdo de umidade retirado foi maior, comparado ao período anterior. Após o início da aplicação de micro-ondas o comportamento da eficiência não foi apenas decrescente, como na secagem apenas convectiva.

Na Tabela 5.20 tem-se os valores da eficiência energética para cada intervalo e para cada experimento do Planejamento 1. Pode-se verificar que para todos os experimentos, no período em que a secagem ocorre a taxa decrescente, ou seja, a partir dos 45 min, a

eficiência energética da secagem apresentou baixos valores. Conforme discutido no *item* 5.2.4, durante grande parte deste período a retirada de umidade foi bem pequena, entretanto o processo foi conduzido até os 90 min para que fosse possível atingir o nível de conteúdo de umidade indicado para o PHB (< 0,5 % b.u.) para algumas condições experimentais.

Tabela 5.20: Eficiência energética em cada intervalo para cada experimento – Planejamento 1.

t (min)	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5	Exp. 6	Exp. 7
0 até 5	0,441	0,798	0,491	0,284	0,546	0,602	0,497
5 até 10	0,138	0,398	0,034	0,578	0,050	0,227	0,360
10 até 20	0,019	0,035	0,068	0,154	0,047	0,162	0,021
20 até 25	0,884	0,394	0,187	0,302	0,449	0,014	0,496
25 até 30	0,090	0,022	0,988	0,259	0,240	0,366	0,133
30 até 35	0,364	0,321	0,058	0,173	0,350	0,182	0,262
35 até 45	0,452	0,155	0,149	0,066	0,252	0,227	0,277
45 até 60	0,011	0,015	0,074	0,009	0,011	0,062	0,039
60 até 75	0,021	0,002	0,014	0,002	0,012	0,004	0,005
75 até 90	0,002	0,008	0,005	0,005	0,013	0,003	0,005

Visando analisar a eficiência instantânea e média, conforme indicado em Kudra (2004), optou-se por utilizar os resultados da cinética de secagem do PHB ajustados pelo modelo semi-empírico de Page para trabalhar com uma função contínua. Com os resultados do ajuste para cada experimento, calculou-se a variação do conteúdo de umidade durante a secagem, utilizando os mesmos para os novos cálculos de eficiência energética em intervalos de 1 min. No Apêndice E tem-se um exemplo do procedimento de cálculo adotado, para o *Experimento 4*.

Com base nessa metodologia foram construídas as curvas das Figuras 5.487 e 5.49 para a eficiência energética instantânea dos experimentos do Planejamento 1. Observa-se que a eficiência aumenta rapidamente no período inicial da secagem. Durante o período inicial, em que a secagem ocorre a taxa constante, a eficiência energética atinge valores máximos, tendo-se a operação comandada pelas condições externas do processo. A partir dos 45 min de secagem, período em que a secagem passa a ocorrer a taxa decrescente, e

assim é comandada pelas condições internas do processo (ex: estrutura interna do produto), observam-se baixos valores para a eficiência energética.

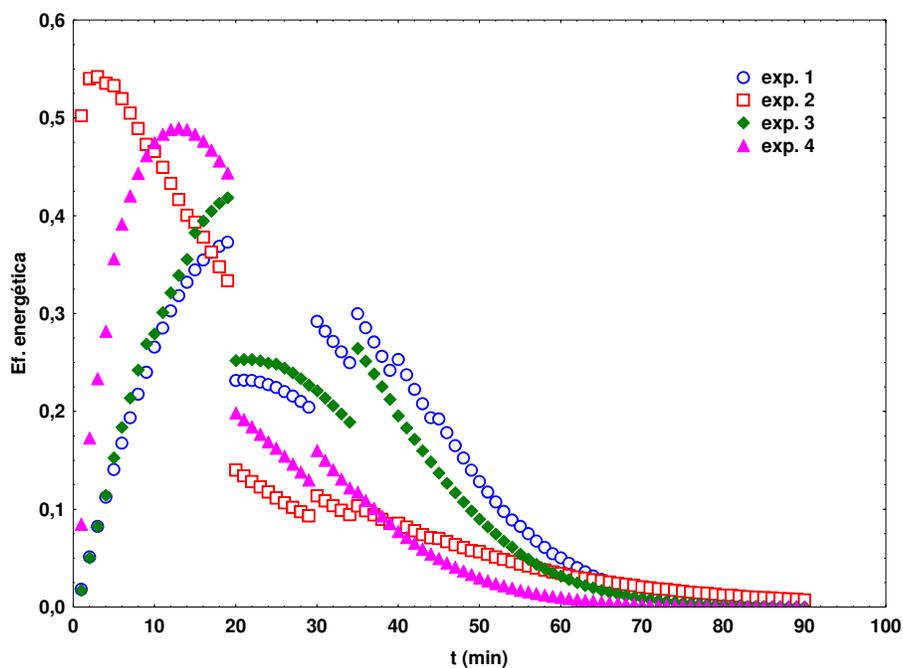


Figura 5.48: Eficiência energética instantânea para *Experimentos 1, 2, 3 e 4*.

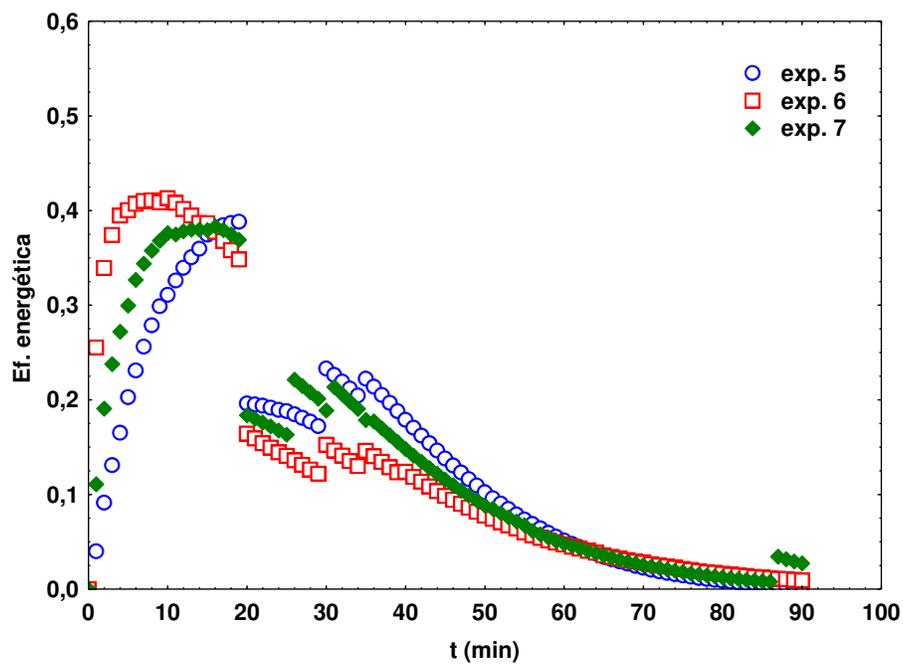


Figura 5.49: Eficiência energética instantânea para *Experimentos 5, 6 e 7 (ponto central)*.

Na Figura 5.48 verifica-se que os maiores valores de eficiência energética foram obtidos durante o período inicial das secagens dos *Experimentos 2 e 4*. Para este período, que compreende os primeiros 20 min do processo, esperava-se que o comportamento da eficiência energética fosse muito próximo para todos os experimentos, uma vez que a secagem é somente convectiva, com ar de secagem na temperatura de 90 °C, sem aplicação de micro-ondas e em todas as condições de operação constantes. Infere-se que houve diferença nos resultados nesse período, devido à instabilidade dinâmica do leito de partículas de PHB nos instantes iniciais da secagem. Conforme já mencionado anteriormente no *item 5.2.3* (resultados referentes à elutriação de partículas) verificou-se que a elutriação ocorreu predominantemente no início da secagem (até 40 min), devido ao excesso de umidade superficial presente no PHB causando instabilidades e diferenças dinâmicas entre os experimentos. Ainda, o PHB úmido referente aos *Experimentos 2 e 4* tinha conteúdo inicial de umidade de 31,7 e 32,5 % (b.u.), enquanto que o PHB dos *Experimentos 1 e 3* tinha 30,6 e 30,8 % (b.u.), respectivamente. Embora a diferença seja pequena, pode proporcionar alteração na dinâmica do processo de secagem e na cinética da secagem no início do processo.

De acordo com a Figura 5.49, para os experimentos correspondentes ao ponto central observou-se que estes apresentaram comportamento semelhante durante todo o processo, o que demonstra a reprodutibilidade do processo de secagem nesses ensaios.

Por meio dos resultados apresentados em ambas as figuras observou-se uma modificação no perfil do comportamento da eficiência energética instantânea em dois momentos da secagem, um a partir da aplicação da radiação micro-ondas (20 min) e outro em torno dos 30-35 min do processo. Essa modificação no perfil da eficiência energética está relacionada com a aplicação da radiação micro-ondas. De acordo com o exposto no *item 5.2.1* referente à análise estatística dos resultados do Planejamento 1, verificou-se que o efeito da variável potência de micro-ondas foi mais pronunciado para a resposta conteúdo de umidade final do PHB. É possível relacionar os resultados do efeito da aplicação da radiação de micro-ondas com os resultados da eficiência energética, uma vez que o perfil da eficiência energética apresentou comportamento semelhante para todos os experimentos a partir do início da aplicação de micro-ondas.

Para todos os experimentos, ao iniciar-se a aplicação de micro-ondas, aos 20 min do processo, a eficiência energética diminuiu consideravelmente, estando isto relacionado ao fato de a potência fornecida pelo sistema aumentar. Apesar de ajustar-se o controlador da temperatura do ar de secagem a partir dos 20 min em menores valores (ex: para o *Experimento 5* ajustou-se de 90 °C para 45 °C), a temperatura selecionada só é atingida após cerca de 10 a 15 min. Estes resultados de monitoramento dos parâmetros da secagem foram apresentados anteriormente no *item 5.2.3*.

Constatou-se que este comportamento fez com que a potência fornecida pelo sistema (ar de secagem + radiação micro-ondas) fosse maior durante o intervalo de 20 a 30-35 min, quando comparada com a potência fornecida após este período de secagem. A partir dos 30-35 min, quando temperatura do ar de secagem aproximava-se do valor ajustado no controlador, a potência fornecida pelo sistema (ar de secagem + radiação micro-ondas) era menor e devido a isso os valores de eficiência energética tenderam a aumentar novamente, conforme se observa nas Figuras 5.48 e 5.49.

De acordo com o apresentado anteriormente na *Revisão Bibliográfica* (Equação 3.22), se a eficiência energética instantânea for integrada tem-se a eficiência energética média em um determinado intervalo de tempo, equivalente a determinada faixa de umidade.

Para o cálculo da eficiência energética média durante os 90 min do processo de secagem fez-se uso dos resultados apresentados nas Figuras 5.48 e 5.49 e do *software OriginPro 8.5*. Esse *software* possui uma ferramenta que possibilita a integração numérica de um conjunto de dados, utilizando a regra dos trapézios, podendo-se optar pela escolha do cálculo da área matemática (soma algébrica dos trapézios) ou da área absoluta (soma dos valores absolutos dos trapézios), sendo que para este trabalho calculou-se a área matemática. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.21.

Tabela 5.21: Resultados para eficiência energética.

Eficiência energética média	
Exp. 1	0,132
Exp. 2	0,125
Exp. 3	0,119
Exp. 4	0,120
Exp. 5	0,121
Exp. 6	0,124
Exp. 7	0,126

De acordo com a Tabela 5.21 verifica-se que os valores foram muito próximos uns dos outros, o que dificulta uma análise comparativa. O *Experimento 1* foi o que apresentou maior eficiência energética média, sendo que para este experimento as condições experimentais foram as mais brandas (correspondente a 35 °C e 250 W), o que significa que a energia fornecida pelo sistema era menor. Entretanto, para este experimento não foi possível atingir o conteúdo de umidade para a amostra seca conforme especificado para o PHB (< 0,5 %); a umidade final nesse ensaio foi 0,95 % (b.u.)

5.6.2 Planejamento 2

Para os cálculos da eficiência energética dos experimentos correspondentes ao Planejamento 2, tomou-se como base os procedimentos e considerações realizados nos cálculos do Planejamento 1. De acordo com o verificado para o Planejamento 1, utilizando os resultados da cinética de secagem e os valores do ajuste do modelo semi-empírico de Page, a análise do comportamento da eficiência energética se tornou mais evidente. Foram realizadas análises para os *Experimentos 1, 8 e 10*, correspondentes aos pontos extremos (T_{ar} : 35 °C, P : 200 W, P : 75 W; T_{ar} : 55 °C, P : 400 W, P : 225 W) e um ponto axial (T_{ar} : 62 °C, P : 300W, P : 150 W) do planejamento experimental. Para estes experimentos foram obtidos os seguintes conteúdos de umidade final: 1,62; 0,47 e 0,39 % (b.u.), respectivamente.

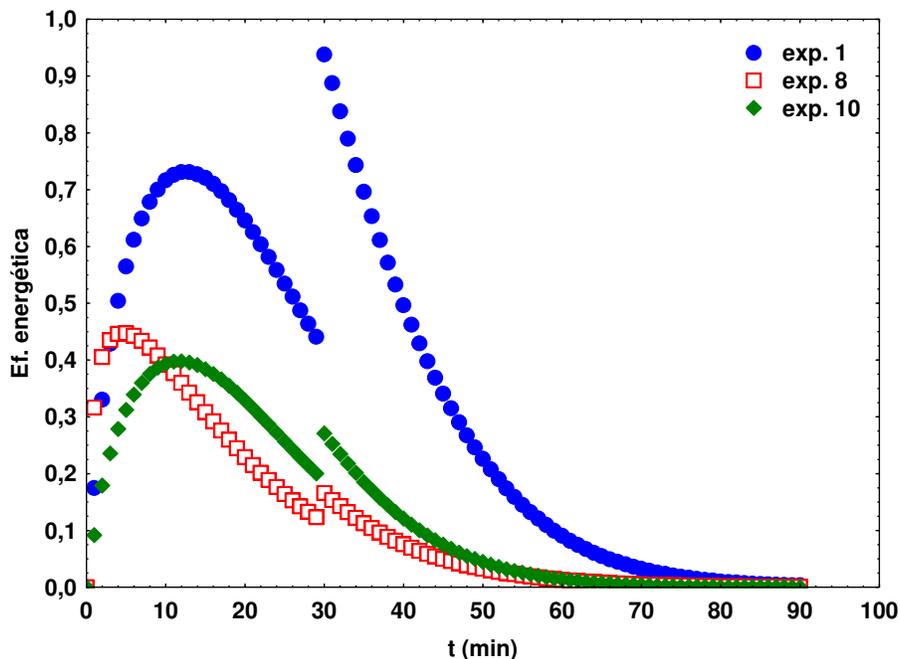


Figura 5.50: Eficiência energética instantânea para *Experimentos 1, 8 e 10*.

Na Figura 5.50 observa-se que para todos os experimentos a eficiência energética aumenta nos instantes iniciais. Quando a secagem atingia o tempo de 30 min, e o nível da potência de micro-ondas aplicada era diminuído, constatou-se uma modificação no perfil da eficiência energética, sendo observado um aumento da eficiência energética, seguido de uma gradual diminuição. O aumento da eficiência está relacionado com a diminuição da potência fornecida pelo sistema, que ocorre no tempo de 30 min. Enquanto que a diminuição da eficiência está relacionada com período em que a secagem passa a ocorrer à taxa decrescente, quando torna-se mais difícil remover a umidade.

Os maiores valores de eficiência energética foram obtidos para o *Experimento 1*, que corresponde ao uso dos menores níveis de temperatura do ar de secagem e potência da radiação micro-ondas. Pode-se relacionar este comportamento ao fato de um maior percentual da potência fornecida pelo sistema ser utilizado para remover a umidade. Para este mesmo experimento obtiveram-se valores máximos de eficiência quando a potência de micro-ondas passou de 200 para 75 W, no tempo de 30 min.

Os resultados do cálculo da eficiência energética média durante os 90 min do processo de secagem utilizando o *software OriginPro 8.5* encontram-se na Tabela 5.22.

Tabela 5.22: Resultados para eficiência energética.

Eficiência energética média	
Exp. 1	0,305
Exp. 8	0,108
Exp. 10	0,122

De acordo com os valores apresentados na tabela verifica-se que o *Experimento 1* apresentou maior valor para a eficiência energética média, enquanto que para os *Experimentos 8 e 10* não houve diferença tão pronunciada. Salienta-se, entretanto, que nesse caso a umidade final foi alta, de 1,62 % após 90 min de processo

5.7 Considerações Gerais – Planejamento 1 e 2

O uso da tecnologia de secagem combinando a aplicação da radiação micro-ondas com convecção por ar quente no LFPR para o PHB apresentou um aumento da perda de umidade, acelerando esta operação, quando comparada à secagem puramente convectiva em LFPR realizada por Godoi (2009).

As Figuras 5.51 a 5.53 apresentam a cinética e a taxa de secagem de experimentos referentes ao ponto central dos Planejamentos 1 e 2. Verifica-se que o experimento referente ao Planejamento 2 apresentou uma cinética de secagem um pouco mais acentuada nos instantes iniciais do que o experimento referente ao Planejamento 1, fato este atribuído à aplicação de micro-ondas desde o início da secagem.

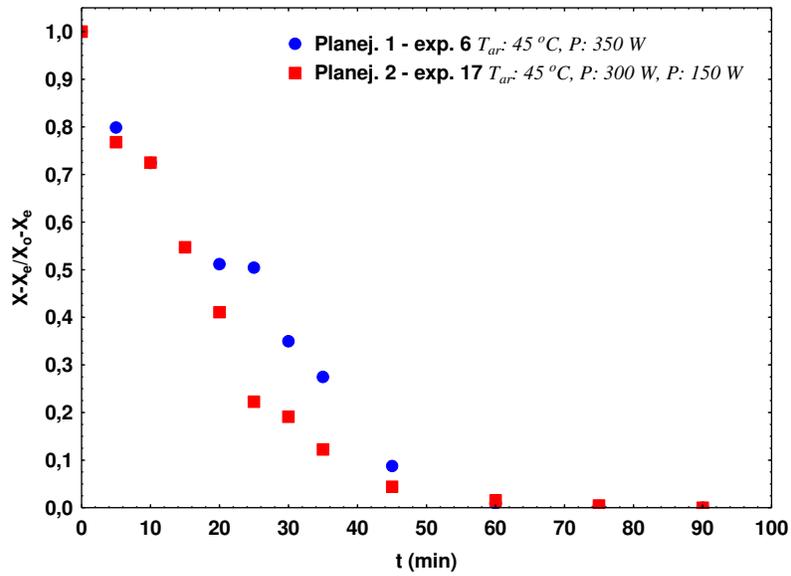


Figura 5.51: Cinética de secagem para experimentos referentes ao Planejamento 1 - *Experimento 6* ($T_{ar}: 45^{\circ}C, P: 350 W$) e Planejamento 2 - *Experimento 17* ($T_{ar}: 45^{\circ}C, P: 300 W, P: 150 W$).

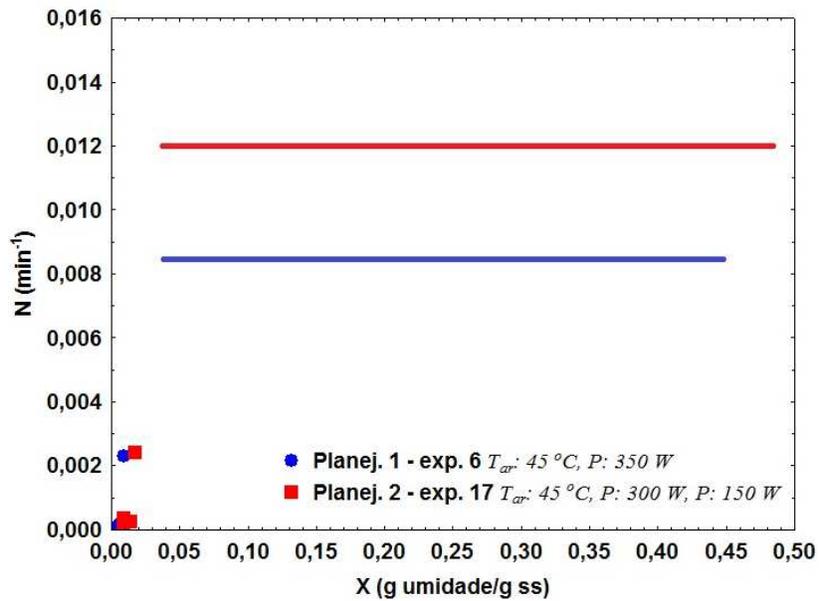


Figura 5.52: Taxa de secagem para experimentos referentes ao Planejamento 1 - *Experimento 6* ($T_{ar}: 45^{\circ}C, P: 350 W$) e Planejamento 2 - *Experimento 17* ($T_{ar}: 45^{\circ}C, P: 300 W, P: 150 W$).

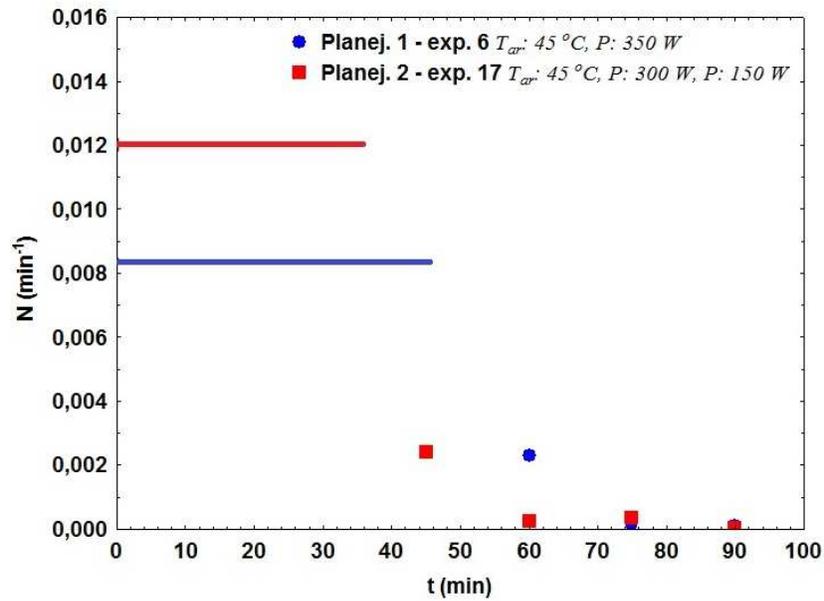


Figura 5.53: Taxa de secagem para experimentos referentes ao Planejamento 1 - *Experimento 6* ($T_{ar}: 45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P: 350\text{ W}$) e Planejamento 2 - *Experimento 17* ($T_{ar}: 45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P: 300\text{ W}$, $P: 150\text{ W}$).

Quando comparados os resultados da taxa de secagem verifica-se que o valor para a taxa constante do Planejamento 2 foi maior, sendo que para este planejamento o período de secagem a taxa constante também caracterizou-se por ter menor duração.

As Figuras 5.54 e 5.55 apresentam a cinética de secagem dos experimentos que geraram os menores conteúdos de umidade para o Planejamento 1 e 2, sendo estes, *Experimentos 4 e 10*, respectivamente.

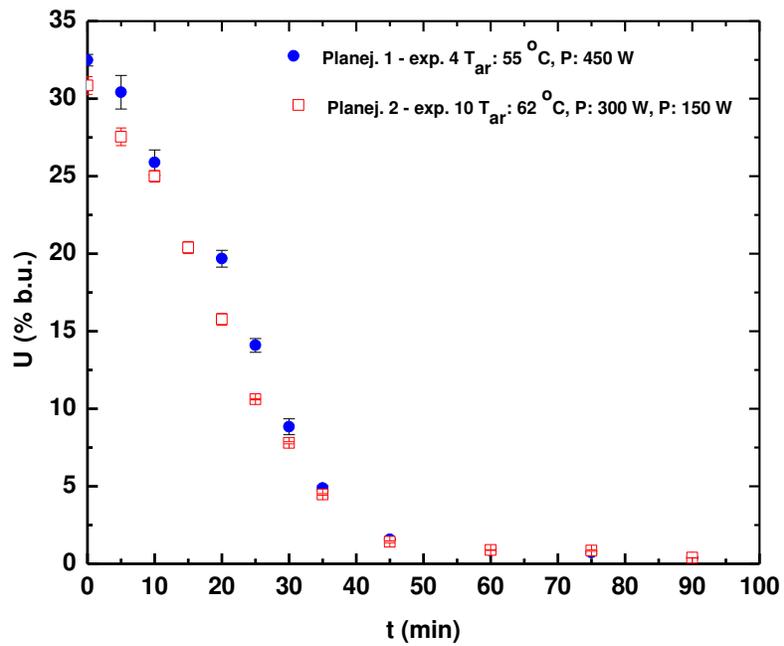


Figura 5.54: Cinética de secagem para experimentos referentes ao Planejamento 1 - Experimento 4 (T_{ar} : 55 °C, P : 450 W) e Planejamento 2 - Experimento 10 (T_{ar} : 62 °C, P : 300 W, P : 150 W).

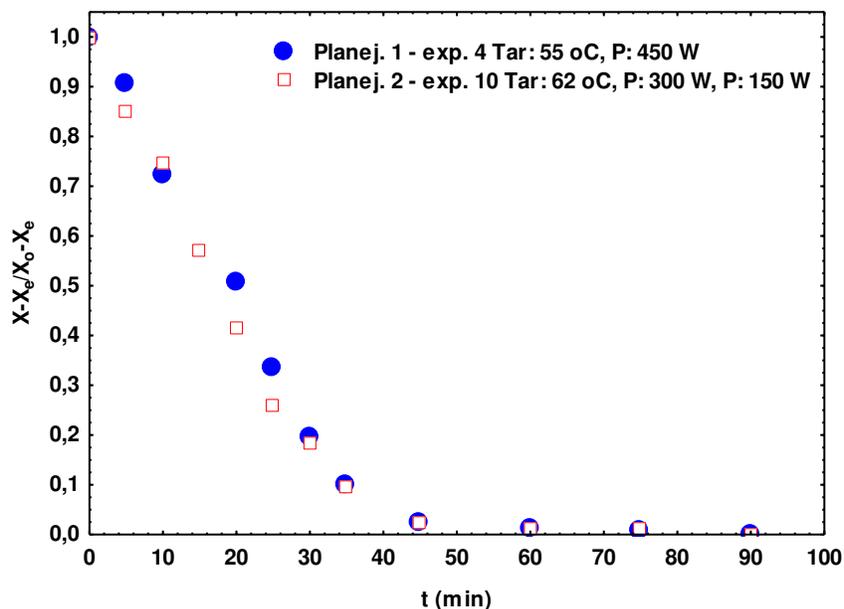


Figura 5.55: Cinética de secagem para experimentos referentes ao Planejamento 1 - *Experimento 4* (T_{ar} : 55 °C, P : 450 W) e Planejamento 2 - *Experimento 10* (T_{ar} : 62 °C, P : 300 W, P : 50 W).

Os resultados obtidos para estas cinéticas de secagem revelaram que ambas condições experimentais resultaram em um PHB seco com valores muito próximos para o conteúdo de umidade final (0,38-0,39 % b.u.). Nas Figuras 5.54 e 5.55 verifica-se que estas condições experimentais, embora bem diferentes, proporcionaram também a obtenção de um comportamento similar para a cinética de secagem durante todo o decorrer dos experimentos.

Nas análises de caracterização do PHB úmido e seco verificou-se que o processo de secagem em LFPR com aplicação de micro-ondas não provocou alterações relacionadas às propriedades físicas do material.

Com os resultados da eficiência energética pretendia-se comparar o desempenho do equipamento para diferentes condições de operação. Entretanto, para os processos conduzidos neste trabalho, em escala de laboratório, verificaram-se valores muito próximos uns dos outros e alguns baixos, menores que 20 %. No caso de operação em escala piloto ou industrial, espera-se que ocorram maiores diferenças entre os resultados para diferentes condições de processo.

Fazendo uso dos dados reportados por Godoi (2009) não foi possível realizar a análise energética do processo de secagem convectiva do PHB para comparar com os resultados deste trabalho. Entretanto, foram realizadas algumas aproximações com os resultados apresentados neste trabalho para ter-se uma projeção da ordem de grandeza da eficiência energética para a secagem convectiva sem aplicação de micro-ondas. Ressalta-se que a secagem realizada por Godoi (2009) tinha duração de 120 min. Considerando que a energia necessária para evaporar a água presente no PHB seja a mesma que para secar uma amostra de 32,5 a 0,38 % (b.u.) (193,3 g de água evaporada), são necessários 344,8 kJ. Para o cálculo da energia gasta para aquecer o ar de secagem levou-se em conta os valores para aquecer o ar como nos instantes iniciais (0 a 20 min) do Planejamento 1 para 120 min, ou seja, seriam necessários 3276 kJ em 120 min de processo. Tem-se, portanto, que a eficiência energética para secagem puramente convectiva é de 10,5 %, valor este menor que os resultados obtidos com a secagem em LFPR com aplicação de micro-ondas.

Com exceção do *Experimento 1* do Planejamento 2, em que se obteve maior eficiência energética média (0,305), todos outros experimentos apresentaram valores próximos, que variaram de 0,108 a 0,132. O resultado de maior eficiência energética não está necessariamente relacionado com a melhor condição para se realizar a secagem, pois é muito importante que se relacionem também os resultados obtidos com as características do produto final. Neste caso, por exemplo, o uso de tais condições proporcionou a obtenção do PHB seco com conteúdo de umidade de 1,62 % (b.u.), o que não está de acordo com o exigido pela indústria (< 0,5 %, b.u.) para um pós-processamento satisfatório.

Com base nos resultados pode-se afirmar que as operações foram dispendiosas, o que já foi reportado na literatura quando se trabalha com secagens em batelada e uso de ar quente (LIMA, 1995). Enfatiza-se que não foram considerados os gastos com os equipamentos periféricos e a eficiência de conversão da energia elétrica em micro-ondas. Strumillo (1986) reporta que o uso de secadores convectivos que operam com fornecimento contínuo de ar apresenta eficiência energética em torno de 0,20 (20 %), devido à grande quantidade de ar não saturado que é perdido, principalmente na fase final da secagem.

Na literatura encontram-se alguns trabalhos que relatam a eficiência energética da operação de secagem. Vieira (2006) verificou que a eficiência energética da secagem convectiva de papel reciclado em escala laboratorial variou entre 9,05 e 18,69 % para as

condições analisadas. Os maiores valores de eficiência foram obtidos para as condições operacionais mais brandas, ou seja, baixos valores de temperatura e velocidade do ar de secagem.

No trabalho realizado por Grabowski et al. (2002) a eficiência energética média para secagem de uva variou entre 0,22 e 0,83, sendo que os maiores valores foram obtidos para a operação com aplicação da radiação micro-ondas a vácuo, quando comparados aos valores da secagem convectiva com aplicação de micro-ondas. De acordo com esta pesquisa é possível afirmar que a secagem utilizando micro-ondas e ar quente foi mais dispendiosa em termos energéticos que a secagem a vácuo combinada com micro-ondas.

O comportamento verificado neste estudo, observando-se as Figuras 5.48 5.49 e 5.50, é semelhante ao apresentado por Polat, Douglas e Crotofino (1987) *apud* Kudra (2004) para secagem de papel. Observou-se que a eficiência energética instantânea para a secagem do papel também aumentou rapidamente nos instantes iniciais, atingindo um valor máximo próximo de 0,6. Entretanto, quando se iniciou o segundo período da secagem a eficiência diminuiu rapidamente, pois a remoção da umidade passou a ser controlada pela transferência interna de umidade. Segundo os autores, melhores resultados poderiam ser alcançados se reduzissem a vazão do ar de secagem e aumentassem sua temperatura.

Os baixos valores para a eficiência energética instantânea no período de secagem do PHB a taxa decrescente também estão relacionados com a diminuição do conteúdo de umidade do material e suas propriedades dielétricas. De acordo com os resultados obtidos para as propriedades dielétricas do PHB (*item 5.5*), as amostras secas são caracterizadas por possuírem menores valores para a permissividade e para o fator de perda. Desta forma, o material úmido tem maior habilidade em fazer uso da radiação micro-ondas para acelerar o processo de secagem, ou seja, quanto maior a umidade, mais energia é absorvida e emitida na forma de calor pelo material.

Levando em consideração aqueles experimentos em que se obteve o conteúdo de umidade exigido para o PHB seco, sendo estes: Planejamento 1 - experimentos 2, 4, 5 e 6; Planejamento 2 - experimentos 8 e 10, pode-se verificar que as eficiências energéticas caracterizaram-se por serem até 19 % maiores que a eficiência estimada para a secagem convectiva sem aplicação de micro-ondas (0,105). Entretanto, devido aos resultados serem próximos, não foi possível identificar diferenças significativas entre a secagem com

aplicação de micro-ondas desde o início do experimento ou somente a partir dos 20 min de processo. Esses resultados estão relacionados com o fato de o PHB precisar ser seco até um conteúdo de umidade extremamente baixo, o que acarreta em gasto de energia na etapa final da secagem, influenciando negativamente a eficiência energética. As vantagens, que poderiam ser maiores devido à aplicação de micro-ondas durante o período inicial da secagem, acabam sendo minimizadas devido à necessidade de atingir um conteúdo de umidade muito baixo.

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

6.1 Conclusões

De acordo com o proposto no início deste projeto, foi possível realizar a secagem do biopolímero PHB em leito fluidizado pulsado rotativo (LFPR) com a aplicação de micro-ondas. Baseando-se nos resultados apresentados e discutidos anteriormente, é possível concluir que:

- Com base nos resultados do Planejamento 1, em que a radiação foi aplicada após 20 min de secagem convectiva a 90 °C verificou-se que foram obtidos valores na faixa de 0,38-0,95 % (b.u.) para o conteúdo de umidade do PHB seco, para um tempo fixo de 90 min de secagem. Por meio da análise estatística dos resultados, verificou-se que o efeito da potência de micro-ondas aplicada foi mais pronunciado para o conteúdo final de umidade do PHB. Com relação à elutriação de partículas, a mesma ocorreu predominantemente no início da secagem (até 40 min), o que foi atribuído ao excesso de umidade superficial presente no PHB, o que resultou em uma instabilidade dinâmica do processo. Os resultados para a cinética de secagem apresentaram um período a taxa constante que durou entre 35 e 45 min da secagem, seguido de um período de taxa decrescente;

- Com base nos resultados do Planejamento 2, em que a radiação foi aplicada desde o início da secagem, verificou-se que foram obtidos valores na faixa de 0,39-1,62 % (b.u.), para 90 min de processo. Na análise estatística dos resultados os efeitos da temperatura do ar de secagem e da potência de micro-ondas aplicada no segundo estágio da secagem (a partir dos 30 min) foram mais pronunciados para a resposta umidade final. Com relação à elutriação de partículas, esta foi maior até os 20 min da secagem, pois a aplicação de micro-ondas desde o início da operação proporcionou a aceleração da retirada da umidade nestes instantes iniciais, deixando a dinâmica do processo mais estável, e a elutriação menos evidente. Por meio das curvas de secagem verificou-se que a taxa de secagem constante durou 35 min, ocorrendo após a predominância de um período de taxa decrescente, o qual permaneceu até o final da secagem. Desta forma evidenciou-se que o PHB submetido às condições do Planejamento 2 secou mais rapidamente nos instantes iniciais que a maioria das amostras referentes ao Planejamento 1;

- Por meio das isotermas de dessorção do PHB úmido nas temperaturas de 40, 50 e 60 °C, estimou-se o calor isostérico integral de dessorção (Q_{st}) em função do conteúdo de umidade de equilíbrio, para a temperatura de 60 °C. O valor máximo do calor isostérico de dessorção foi 126 kJ/mol, diminuindo após com o aumento do conteúdo de umidade;

- As isotermas para o PHB seco (*Experimento 4* – Planejamento 1 e *Experimento 10* – Planejamento 2) apresentaram valores para a umidade de equilíbrio extremamente baixos para toda faixa avaliada de umidade relativa. Desta forma, mesmo quando o PHB seco for submetido a condições de armazenamento com elevados valores de umidade relativa, tende a não adsorver água na sua estrutura, facilitando o armazenamento e o pós-processamento;

- Por meio das análises térmicas realizadas (DSC e TGA) com amostras secas de PHB (*Experimento 4* – Planejamento 1 e *Experimento 10* – Planejamento 2) verificou-se que a secagem em LFPR com aplicação de micro-ondas não provocou nenhuma alteração na estabilidade térmica do material;

- Com relação às análises de distribuição da massa molar e da polidispersidade das amostras úmida e secas (*Experimento 4* – Planejamento 1 e *Experimento 10* – Planejamento 2) observou-se que não houve alteração considerável das amostras secas quando comparadas à amostra úmida.

- Com relação à distribuição do tamanho de partículas do PHB úmido e seco constatou-se uma pequena diminuição do diâmetro médio de *Sauter* para as amostras secas;

- Por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) não se identificaram diferenças entre a morfologia das amostras úmida e secas. Observou-se a presença de partículas extremamente finas no PHB úmido, enquanto que para o material seco isso não ocorreu, uma vez que as mesmas foram arrastadas para o ciclone durante a secagem por elutriação;

- Após a avaliação das propriedades dielétricas constatou-se que a água presente na umidade do PHB possui maiores valores de permissividade e fator de perda, quando comparados aos resultados do solvente também presente na umidade do material. Desta forma, o potencial de secagem do PHB com a aplicação de micro-ondas está intimamente relacionado com o conteúdo de água do produto úmido. As análises das propriedades dielétricas do PHB úmido e seco apresentaram baixos valores, entretanto, constatou-se uma

diferença entre ambos, atribuída ao conteúdo de umidade dessas amostras, ou seja, o PHB úmido apresentou maiores valores que o PHB seco;

- A eficiência energética média da secagem ficou na faixa entre 10,8 e 30,5 % para os experimentos realizados. Para a estimativa da eficiência energética da secagem apenas convectiva de PHB obteve-se um resultado de 10,5 %. De um modo geral, os baixos valores para a eficiência energética instantânea no período de secagem do PHB à taxa decrescente estão relacionados com a diminuição do conteúdo de umidade do material e suas propriedades dielétricas, pois o material úmido tem maior habilidade em fazer uso da radiação micro-ondas para acelerar o processo de secagem. Dentre os experimentos em que se obteve o conteúdo de umidade exigido para o PHB seco, a eficiência energética foi até 19 % superior ao resultado da secagem sem aplicação de micro-ondas;

- Finalmente, a secagem do PHB em leito fluidizado pulsado rotativo com aplicação de micro-ondas proporcionou a obtenção de amostras com conteúdo de umidade de acordo com o especificado pela indústria (< 0,5 %, b.u.). Os baixos resultados para a eficiência energética estão relacionados com o fato de o PHB precisar ser seco até um conteúdo de umidade extremamente baixo, o que acarreta em alto gasto de energia na etapa final da secagem

6.2 Sugestões para trabalhos futuros

Para dar continuidade ao estudo do processo de secagem de PHB em LFPR com aplicação de micro-ondas, sugere-se:

- Adaptar o equipamento de forma a poder usar o sensor de fibra óptica, a fim de monitorar o perfil de temperatura no interior do leito durante todos os experimentos;

- Realizar análises das propriedades dielétricas do material verificando a influência de parâmetros como a temperatura e a densidade *bulk* do material;

- Caracterizar o PHB em cavidade ressonante nas frequências industriais de 915 e 2450 MHz, a fim de se poder prever qual seria a absorção de micro-ondas nos processos de escala ampliada;

- Avaliar a realização do processo de secagem do PHB com aplicação de micro-ondas a vácuo e também a aplicação da radiação micro-ondas no modo *on-off*, ou seja, desligando-se em períodos pré-determinados a radiação;
- Otimizar a eficiência energética do processo de secagem em função da potência de micro-ondas e temperatura do ar de secagem;
- Reaproveitar o ar de saída do equipamento de secagem, de forma que se tenha o reciclo deste passando pelo sistema de desumidificação;
- A partir das informações do processo expostas neste trabalho, estudar a viabilidade técnica e econômica do processo em unidades de maior escala.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALIBAS, I. Determination of drying parameters, ascorbic acid contents and color characteristics of nettle leaves during microwave-, air- and combined microwave–air-drying. **Journal of Food Process Engineering**, v. 33, p. 213-233, 2010.

AMBRÓSIO-UGRI, M. C. B. **Caracterização física e secagem do ácido 2-hidroxibenzóico em leito fluidizado agitado mecanicamente e em leito fluidizado pulsado rotativo**. 2003. 176 f.. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

ANDERSON, A. J.; DAWES, E. A. Occurrence, metabolism, metabolic role, and industrial uses of bacterial polyhydroxyalkanoates. **Microbiological Reviews**, v. 54, p. 450-472, 1990.

ANJOS, C. A. R. **Aplicação da energia de micro-ondas na secagem da resina de polietileno tereftalato (PET)**. 1998. 145 f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Univesidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

ARIAHU, C. C.; KAZE, S. A.; ACHEM, C. D. Moisture sorption characteristics of tropical fresh water crayfish (*Procambarus clarkii*). **Journal of Food Engineering**, v. 75, p. 355-363, 2006.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. B. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas: Editora da UNICAMP, 2002. 2ª edição, p. 261.

BARUD, H. S.; SOUZA, J. L.; SANTOS, D. B.; CRESPI, M. S.; RIBEIRO, C. A.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Bacterial cellulose/poly(3-hydroxybutirate) composite membranes. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p. 1279-1284, 2011.

BERTELI, M. N.; MARSAIOLI, A. JR. Evaluation of short cut pasta air dehydration assisted by microwaves as compared to the conventional drying process. **Journal of Food Engineering**, v. 68, p. 175-183, 2005.

BIOCYCLE, MSDS do PHB, Disponível em: <http://www.biocycle.com.br/images/msds.pdf>. Acesso em 25 de novembro de 2012.

BLACKHAM D. V.; POLLARD R. D. An improved technique for permittivity measurements using a coaxial probe. **IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement**, v. 46, p. 1093-1099, 1997.

BRAUNEGG, G.; LEFEBVRE, G.; GENSER, K. F. Polyhydroxyalkanoates, biopolyesters from renewable sources: Physiological and engineering aspects. **Journal Biotechnology**, v. 65, p. 127-161, 1998.

BRUCE, R. W. New frontiers in the use of microwave energy: power and methodology. In: SUTTON, W. H; BROOKS, M. H. CHABINSKY, I. J. In: Microwave processing of materials, 1988. Material Research Society Symposium. **Proceedings of Microwave processing of materials**, Pittsburgh, v. 124, p. 3-15.

BRUNAUER et al., 1940 *Apud*: LOWELL, S.; SHIELDS, J. E. **Powder Surface Area and Porosity**. 3 ed. New York: Chapman e Hall, 1991.

BUCCI, D. Z. **Avaliação de embalagens de PHB (poli (ácido 3-hidroxibutírico)) para alimentos**. 2003. 166 f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

BUFFLER, C. R. **Microwave cooking and processing: engineering fundamentals for the food scientist**. New York, V.N. REINHOLD AVI, 1992. 169 p.

CAMPOS, M. **O plástico que vem da cana.** Disponível em: <http://www.usp.br/jorusp>. Acesso em 12 de abril de 2010.

CAMPOS, M. S. **Influência da energia de micro-ondas na qualidade tecnológica do trigo.** 1986. 120 f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos e Agrícola) - UNICAMP, Campinas, 1986.

CHANDA, M. **Advanced polymer Chemistry: a problem solving guide.** New York: Marcel Dekker Inc, 2000, 852 p.

CHEN G.; WANG, W.; MUJUMDAR, A. S. Theoretical study of microwave heating patterns on batch fluidized bed drying of porous material. **Chemical Engineering Science**, v. 56, p. 6823-6835, 2001.

CHUA, K. J.; MUJUMDAR, A. S.; CHOU, S. K. Intermittent drying of bioproducts –an overview. **Bioresource Technology**, v. 90, p. 285-295, 2003.

COSTA, C. M. L. **Caracterização e análise experimental do recobrimento de sementes de jambu (*Spilhantes oleracea*) em leito fluidizado.** 2010. 182 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - UNICAMP, Campinas, 2010.

CRANK, J. (1975). **The Mathematics of Diffusion**, 2^a ed. S.I Claredon Press Oxford, 414p.

DALL’OGLIO, E. L. **Reações da Hexacloroacetona com o-Diaminas Aromáticas: Efeitos de Ultra-Som e Micro-ondas.** 2002. 159 f.. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

DELGADO, A. E.; SUN, D. Desorption isotherms for cooked and cured beef and pork. **Journal of Food Engineering**, v. 51, n. 2, p. 163-170, 2002.

DUNLAP, W. C.; MAKOWER, B. Radio frequency dielectric properties of dehydrated carrots. **Journal of Physical Chemistry**, v. 49, p. 601-622, 1945.

ELENKOV, V. R.; DJURKOV, T. G. Rotating-pulsed fluidized bed dryer for highmoisture content bioproducts. In: 8th INTERNATIONAL DRYING SYMPOSIUM – IDS 1992, **Proceedings of the 8th International Drying Symposium**, p. 1636-1641.

ENGELDER, D.; BUFFLER, C. Measuring dielectric properties of food products at microwave frequencies. **Microwave World**, v.12, 2, p. 6-15, 1991.

FENG, H.; TANG, J. Microwave finish drying of diced apples in a spouted bed. **Journal of Food Science**, v. 63, n. 4, p. 679-683, 1998.

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**, v. 47, n. 7, p. 1499-1512, 2001.

FORMOLO, M. C.; DUARTE, M. A. T.; SCHNEIDER, A. L.; FURLAN, S. A.; PEZZIN, A. P. T. Poliídioxialcanoatos: biopoliésteres produzidos a partir de fontes renováveis. **Revista Saúde e Ambiente/Health and Environment Journal**, v. 4, n. 2, p. 14-21, 2003.

FUKUI, T; DOI, Y. Efficient production of polyhydroxyalkanoates from plant oils by *Alcaligenes eutrophus* and its recombinant strain. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 49, p. 336-336, 1998.

FURMANIAK, S.; TERZYK, A.; GAUDEN, P. A. The general mechanisms of water sorption on foodstuffs - Importance of the multitemperature fitting of data and the hierarchy of models. **Journal of Food Engineering**, v. 82, p. 528-535, 2007.

FURMANIAK, S.; TERZYK, A.; GOLEMBIEWSKI, R.; GAUDEN, P. A.; CZEPIRSKI, L. Searching the most optimal model of water sorption on foodstuffs in the whole range of relative humidity. **Food Research International**, v. 42, p. 1203-1214, 2009.

GADANI, D. H.; VYAS, A. D. Measurement of complex dielectric Constant of soils of Guajarat at X- and C-band microwave frequencies. **Indian Journal of Radio & Space Physics**. V. 37, p. 221-229, 2008.

GAWRZYNSKI, Z. et al. Operational Tests of a Pulsed Fluid Bed Dryer / Cooler for Granulated Sugar. In: 10th INTERNATIONAL DRYING SYMPOSIUM – IDS 1996, **Proceedings of the 10th International Drying Symposium**, Poland, v. B, p. 771-777, 1996.

GAWRZYNSKI, Z.; GLASER, R.; ZGORZALEWICZ, J. Drying of granular material in pulsofluidized bed. **Hungarian J. Ind. Chem.**, v. 17, p. 245-255, 1989.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport process and unit operations**. Ed. 3, New Jersey: Prentice Hall, 1993.

GOCHO, H.; SHIMIZU, H.; TANIOKA, A.; CHOU, T. J.; NAKAJIMA, T. Effect of polymer chain end on sorption isotherm of water by chitosan. **Carbohydrate Polymers**, v. 41, p. 87-90, 2000.

GODOI, F. C. **Fluidodinâmica e secagem do polihidroxibutirato (PHB) em leite fluidizado pulsado rotativo**. 2009. 148 f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

GOKSU, E. I.; SUMNU, G.; ESIN, A. Effect of microwave on fluidized bed drying of macaroni beads. **Journal of Food Engineering**, v. 66, p. 463-468, 2005.

GOMES, J.; BUENO NETTO, C. Produção de poliésteres bacterianos. In: LIMA, U. et al. **Biotecnologia industrial processos fermentativos e enzimáticos**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 2001. v. 3, p. 219-245.

GRABOWSKI, S.; MARCOTTE, M.; POIRIER, M.; KUDRA, T. Drying characteristics of osmotically pretreated cranberries -energy and quality aspects, **Drying Technology**, v. 20, p. 1989-2004, 2002.

HASTED, J. B.; RITSON, D. M.; COLLIE, C. H. Dielectric properties of ionic solutions. Parts 1 and 2. **Journal Chemical Physics**, v. 16, p. 1-21, 1948.

HILL C. A. S.; NORTON A.; NEWMAN G. The water vapor sorption behavior of natural fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, p. 1524-1537, 2009.

IGLESIAS, H. A.; CHIRIFE, J. Prediction of the effect of temperature on water sorption isotherms of food material. **Journal of Food Technology**, v. 11, n. 1, p. 109-116, 1976.

JENDROSSEK, D.; SCHIRMER, A.; SCHLEGEL, H. G. Biodegradation of polyhydroxyalkanoic acids. Minireview. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 46, p. 451-436, 1996.

JEZOWSKA, A. Kinetics of drying in cyclically shifted spouted bed. **Drying Technology**, v. 11, n. 2, p. 319-337, 1993.

JINESCU, G.; VASILESCU, P.; ISOPENCU, G.; PETRESCU, M. Aspects concerning the intensification of drying process of powdery biomaterials. In: 12th INTERNATIONAL DRYING SYMPOSIUM – IDS 2000, **Proceedings of the 12th International Drying Symposium**, n. 243, 2000.

JONES, P. L. High frequency dielectric heating in paper making. **Drying Technology**, v. 4, n. 2, p. 103-107, 1986.

KAENSUP, W.; WONGWISES, S. Combined Microwave/Fluidized Bed Drying of Fresh Peppercorns. **Drying Technology**, v. 22, n. 4, p. 779-794, 2004.

KARAASLAN, S. N; TUNÇER, I. K. Development of a drying model for combined microwave–fan-assisted convection drying of spinach. **Biosystems Engineering**, v. 100, p. 44-52, 2008.

KAYMAK-ERTEKIN, F.; GEDIK, A. Sorption isotherms and isosteric heat of sorption for grapes, apricots, apples and potatoes. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie**, v. 37, p. 429-438, 2004.

KENT, M; KRESS-ROGERS, E. Microwave moisture and density measurements in particulate solids. **Transactions of Instrumentation, Measurement and Control**, v. 8, p. 167-168, 1986.

KHANNA, S.; SRIVASTAVA, A. K. Recent advances in microbial polyhydroxyalkanoates. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 607-619, 2005.

KISAKUREK, B. Packed Bed Drying. In: MUJUMDAR, A. S. **Handbook of industrial drying**. New York: Marcel Dekker Inc., 1987. cap. 26, p. 789-822.

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

KUDRA, T., Instantaneous dryer indices for energy performance analysis, **Inzynieria Chemiczna I Processowa**, v. 19, p. 163-172, 1998.

KUDRA, T. Energy aspects in drying, **Drying Technology**, v. 22, p. 917-932, 2004.

KUDRA, T.; MUJUMDAR, A. S. Special drying techniques and novel dryers, In: MUJUMDAR, A. S. **Handbook of Industrial Drying**, 1995. v. II, p. 1087-1150.

KUDRA, T.; MUJUMDAR, A. S., **Advanced Drying Technologies**, Marcel Dekker Inc., New York, 2002. 459 p.

KUMAR, A. J.; SINGH, R. R. B.; PATIL, G. R.; PATEL, A. A. Effect of temperature on moisture desorption isotherms of kheer. **Food Science and Technology**, v. 38, p. 303-310, 2005.

KUNII, D.; LEVENSPIEL, O. **Fluidization Engineering**. Ed. 3. New York: John Wiley, 1991, 491 p.

KURJÁK, Z.; BARCHÁCS, A.; BEKE, J. Energetic analysis of drying biological materials with high moisture content by using microwave energy. **Drying Technology**, v. 30, p. 312–319, 2012.

LABUZA, T. P. Sorption Phenomena in Foods. **Food Technology**. v. 22, p. 263-272, 1968.

LESCANO, C. A. A. **Análise da secagem de resíduo de leite de soja “okara” em secadores de leite de jorro e de cilindro rotativo assistido a microondas**. 2009, 163 f.. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – UNICAMP, Campinas, 2009.

LIMA, A. C. C. **Análise experimental da secagem de feijão em leite fixo, leite de jorro e leite de jorro fluidizado**. 1995. 172 f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - UNICAMP, Campinas, 1995.

LIMA, O. A. **Estudo da secagem do polihidroxibutirato (PHB) em leite fluidizado**. 2004. 86 f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2004.

LOPES, M. S. G. **Produção de plásticos biodegradáveis utilizando hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana-de-açúcar**. 2010. 128 f.. Tese (Doutorado em Biotecnologia) - Instituto de Ciências Biomédicas/USP, São Paulo, 2010.

LOWELL, S.; SHIELDS, J. E. **Powder Surface Area and Porosity**. Ed. 3. New York: Chapman e Hall, 1991.

MA, G.; YANG, D.; WANG, K.; HAN, J.; DING, S.; SONG, G.; NIE, J. Organic-soluble chitosan/polyhydroxybutyrate ultrafine fibers as skin regeneration prepared by electrospinning. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 118, p. 3619-3624, 2010.

MANTELATTO, P. E.; DURÃO, N. A. S. **Process for extracting and recovering polyhydroxyalkanoates (PHAS) from cellular biomass**. PHB INDUSTRIAL S. A., Serrana-SP. 2008. Invenção. PI0193987 A1. United States Patent Application.

MANTELATTO, P. E.; DUZZI, A. M.; SATO, T.; DURAO, A. S.; NONATO, R. V.; ROCCHICCIOLI, C.; KESSERLINGH, S. M. **Process for recovering polyhydroxyalkanoates (“PHAs”) from cellular biomass**. PHB INDUSTRIAL S. A., Serrana-SP. 2007. Invenção. PI0161096 A1. United States Patent Application.

MARSAIOLI Jr., A. **Desenvolvimento da tecnologia de aplicação de micro-ondas em secador cilíndrico-rotativo combinado com ar quente para produtos granulados**. 1991. 197 f.. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos), UNICAMP, Campinas, 1991.

MASKAN M.; GOGUS F. Sorption isotherms and drying characteristics of Mulberry (*Morus alba*), **Journal of Food Engineering**, v. 37, p. 437-449, 1998.

McMINN, W. A. M.; MAGEE, T. R. A. Thermodynamic properties of moisture sorption of potato. **Journal of Food Engineering**, v. 60, p. 157-165, 2003.

MENON, A. S.; MUJUMDAR, A. S. Drying of solids: principles, classification, and selection of dryers. In: MUJUMDAR, A. S. **Handbook of Industrial Drying**. New York: Marcel Dekker Inc., 1987. cap. 1, p. 3-46.

MEREDITH, R. **Engineers' Handbook of Industrial Microwave Heating**. The Institution of Electrical Engineers, London, 1998.

MORAES, M. A. **Obtenção e caracterização de blendas e compostos poliméricos de fibroína de seda e alginato de sódio**. 2010, 116 f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

MORAES, M. A.; ROSA, G. S.; PINTO, L. A. A. Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of apple *Fuji* and garlic, **International Journal of Food Science and Technology**, v. 43, p. 1824-1831, 2008.

MORTOLA, V. B.; MEILI, L.; PINTO, L. A. A. Determinação das isotermas de equilíbrio para cebola, gelatina e farinha de peixe: análise dos modelos de GAB, BET e Henderson. **Revista Veter**, v. 13, n. 2, p. 79-91, 2003.

MOTHE, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise térmica de materiais**. iEditora, São Paulo. 2002. 299 p.

MSPC, Informações técnicas de plásticos. Disponível em: <http://www.mspc.eng.br/ciemat/cmat310.shtml>. Acesso em 25 de novembro de 2012.

MUDGETT, R. E. Microwave properties and heating characteristics of foods. **Food Technology**, v. 40, p. 84-93, 1986.

MUJUMDAR, A. S. **Handbook of Industrial drying**. New York: Marcel Dekker Inc., v. 1, p. 1-40, 1995.

MUJUMDAR, A. S.; DEVAHASTIN, S. Fluidized bed drying. In: Mujumdar, A.S., Suvachittanont, S. (Eds.), **Developments in Drying: Food Dehydration**, v. 1. Kasetsart University Press, 1999. p. 59-111 Apud: CHUA, K. J.; MUJUMDAR, A. S.; CHOU, S.

NELSON, S. O. Estimating the permittivity of solids from measurements on granular or pulverized material. SUTTON, W. H.; BROOKS, M. H. CHABINSKY, I. J. In: Microwave processing of materials, 1988. Material Research Society Symposium. **Proceedings of Microwave processing of materials**, Pittsburgh, v. 124, p. 149-154.

NELSON, S.O. Dielectric properties of agricultural products - Measurements and Applications. IEEE Transactions on Electrical Insulation, v. 26, p. 845-869, 1991.

NICOLETI, J. F. **Cinética de secagem e encolhimento de fatias de abacaxi**. 2001. 102 f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2001.

NITZ, M. **Secagem de macarrão assistida por micro-ondas**. 1999. 81 f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

NITZ, M. **Fluidodinâmica de Secagem e Recobrimento de Partículas em um Leito Fluidizado Pulso-Fluidizado**. 2006. 212 f.. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

NITZ, M.; TARANTO, O. P. Drying of beans in a pulsed fluid bed dryer: Drying kinetics, fluid-dynamic study and comparisons with conventional fluidization. **Journal of Food Engineering**, v. 80, p. 249-256, 2007.

NONATO, R. V., MANTELATTO, P. E., ROSSELL, C. E. V. Integrated production of biodegradable plastic, sugar and ethanol. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 57, p. 1-5, 2001.

OLIVEIRA, E. G.; ROSA, G. S.; MORAES, M. A.; PINTO, L. A. A. Moisture sorption characteristics of microalgae *Spirulina platensis*, **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 26, p. 189-197, 2009.

PAKOWSKI, Z.; MUJUMDAR, A. S. Basic Process Calculations and Simulations in Drying. In: MUJUMDAR, A. S. **Handbook of Industrial drying**. New York: Marcel Dekker Inc., cap. 3, p. 53-79, 1995.

PALOU, E.; LOPES, M. A.; ARGAIZ, A. Effect of temperature on the moisture sorption isotherms of some cookies and corn snacks, **Journal of Food Engineering**, v. 31, p. 85-93, 1997.

PEREIRA, N. R. **Estudo da aplicação de micro-ondas na secagem de bananas tratadas osmoticamente**. 2007. 188 f.. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

PHB INDUSTRIAL S.A., **Comunicação pessoal realizada no dia 07 de junho de 2007**.

PIEJA, A. J.; SUNDSTROM, E. R.; CRIDDLE, C. S. Cyclic, alternating methane and nitrogen limitation increases PHB production in a methanotrophic community, **Bioresource Technology**, v. 107, p. 385-392, 2012.

POIRIER, M.; KUDRA, T.; PLANTON, R. Pulsed-fluid bed technology: Opportunities for low temperature drying of biomaterials. In: 1st NORDIC DRYING CONFERENCE 2001, **Proceedings of the 1st Nordic Drying Conference**, Norway, 2001.

PRACHAYAWARAKORN, S.; TIA, W.; POOPAIBOON, K.; SOPONRONNARIT, S. Comparison of performances of pulsed and conventional fluidized-bed dryers. **Journal of Stored Products Research**, v. 41, p. 479-497, 2005.

RAGHAVAN, G. S. V.; RENNIE, T. J.; SUNJKA, P. S.; ORSAT, V.; PHAPHUANGWITTAYAKUL, W.; TERDTON, P. Overview of new techniques for drying biological materials with emphasis on energy aspects. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 22, p. 195-201, 2005.

RAGHAVAN, V.; SILVEIRA, A. M. Shrinkage characteristics of strawberries osmotically dehydrated in combination with microwave drying. **Drying Technology**, v. 19, n. 2, 405-414, 2001.

REDDY, C. S. K.; GHAI, R.; RASHMI; KALIA, V. C. Polyhydroxyalkanoates: an overview. **Bioresource Technology**, v. 87, n. 2, p. 137-146, 2003.

REYES, A.; MOYANO, P.; PAZ, J. Drying of potato slices in a pulsed fluidized bed. **Drying Technology**, v. 25, p. 581-590, 2007.

REYES, A.; VEGA, R.; BUSTUS, R.; ARANEDA, C. Effect of processing conditions on drying kinetics and particle microstructure of carrot. **Drying Technology**, n. 26, p. 1272-1285, 2008.

REYES, A.; VEGA, R.; GARCIA, G. Drying sawdust in a pulsed fluidized bed. **Drying Technology**, v. 26, p. 476-486, 2008.

REYES, A.; CAMPOS, C.; VEGA, R. Drying of turnip seeds with microwaves in fixed and pulsed fluidized beds. **Drying Technology**, v. 24, p. 1469-1480, 2006.

RIBEIRO, J. P.; BIAGGIONI, M. A. M. Avaliação econômico-energética da secagem combinada de milho. **Revista Energia na Agricultura**. V. 21, p. 36-54, 2006.

RIZVI, S. S. H., 1995, Thermodynamic properties of foods in dehydration. In: Eds. RAO M. A.; RISVI S. S. H., **Engineering properties of foods**, 2nd ed., Marcel Dekker, New York.

RODRIGUES, A. D. **Estudo da produção de polihidroxibutirato por *cupriavidus necator* em fermentação no estado sólido**. 2005. 99f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

SANGA, E.; MUJUMDAR, A. S.; RAGHAVAN, G. S. V. Principles and applications of microwave drying. In: MUJUMDAR, A. S. **Drying Technology in Agriculture and Food**. Sciences Elsevier Science Publishers: NY, 2000. p. 253–289

SAVENKOVA, L.; GERBERGA, Z.; NIKOLAEVA, V.; DZENE, A.; BIBERS, I.; KALNIN, M. Mechanical properties and biodegradation characteristics of PHB-based films. **Process Biochemistry**, v. 35, n. 6, p. 573-579, 2000.

SCURACCHIO, C. H. **Determinação do peso molecular e da distribuição de peso molecular através de medidas reológicas em polipropileno isotático**. 1998. 158 f.. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos materiais) – UFSCAR, São Carlos, 1998.

SENISE, J. T. A utilização de radio frequência e micro-ondas na eletrônica industrial. **Revista Brasileira de Engenharia Química**, v. 8, p. 51-56, 1985.

SHILTON, N. C.; NIRANJAN, K. Fluidization and its applications to food processing. **Food Structure**, v. 12, n. 2, p. 199-215, 1993.

SONG, X.; ZHANG, M.; MUJUMDAR, A. S.; FAN, L. Drying characteristics and kinetics of vacuum microwave-dried potato slices. **Drying Technology**, v. 27, p. 969-974, 2009.

SUCHER, M.; FOX, J. **Handbook of Microwave Measurements**. Interscience Publishers, New York, 1145 p., 1963.

SOURAKI, A.; MOWLA, D. Experimental and theoretical investigation of drying behaviour of garlic in an inert medium fluidized bed assisted by microwave. **Journal of Food Engineering** v. 88, p. 438-449, 2008 B.

SOUZA, L. F. G. **Fluidodinâmica e secagem de cloreto de potássio e acetato de sódio em leite pulso fluidizado**. 2008. 157 f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

SOUZA, M. P. et al. Isotermas de sorção para cebola (*Allium cepa* L.) utilizando soluções ácidas e soluções salinas saturadas. In: CONGRESSO REGIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA EM ENGENHARIA. **Anais do CRICTE**. Rio Grande, RS, FURG, 2000. CD-ROM, p. 1-6.

SOYSAL, Y.; AYHAN, Z.; ESTURK, O.; ARKAN, M. F. Intermittent microwave-convective drying of red pepper: drying kinetics, physical (colour and texture) and sensory quality. **Biosystems Engineering**, v. 103, p. 455-463, 2009.

STEINBÜCHEL, A., FÜCHTENBUSCH, B. Bacterial and other biological systems for polyester production, **Trends in Biotechnology**, v. 16, p. 419-427, 1998.

STRAWINSKI, A. Proposal for determination of thermal efficiency factor for a dryer, In: Third International Drying Symposium, **Proceedings of International Drying Symposium**, England, v. 1, 1982.

STRUMILLO, C.; KUDRA, T. **Drying: principles, applications and design**. New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1986, 448 p.

STRUMILLO, C.; LOPEZ-CACICEDO, C. Energy aspects in drying. In: **Handbook of Industrial drying**. MUJUMDAR, A. S. Ed., New York: Marcel Dekker Inc., cap. 46, 2006.

SUNJKA, P. S.; RAGHAVAN, G. S. V.; RENNIE, T. J., Microwave-convective and microwave-vacuum drying of cranberries: a comparative study, In: PRES'03 Conference, **Proceedings of PRES'03 Conference**, Hamilton, 475, 2004.

TANG, J.; HAO, F.; LAU, M. Microwave heating in food processing. In: *Advances in Bioprocessing Engineering*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. 184 p., cap I, 2002.

THUÉRY, J. **Microwaves: industrial scientific and medical applications**. Artech House. Londres, cap. I, p. 159-185, 1992.

TOGRUL, H.; ARSLAN, N. Moisture sorption isotherms and thermodynamic properties of walnut kernels. **Journal of Stored Products Research**, v. 43, p. 252–264, 2007.

TONHI, E. **Obtenção e caracterização de blendas colágeno: quitosana para utilização como biomaterial**. 1999. 89 f.. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

TULASIDAS, T. N.; RAGHAVAN, G. S. V.; MUJUMDAR, A. S. Microwave drying of grapes in a single mode cavity at 2450 Mhz - i: Drying Kinetics. **Drying Technology**, v. 13, p. 1949-1971, 1995.

VALADÃO, J. C. **O Novo Ciclo da Cana: Estudo sobre a Competitividade do Sistema Agroindustrial da Cana-de-açúcar e Prospecção de Novos Empreendimentos**. Brasília: IEL/NC; SEBRAE, 2005. Instituto Euvaldo Lodi – IEL Núcleo Central. 337 p.

VENKATESH, M. S.; RAHAVAN, G. S. V. An overview of dielectric properties measuring techniques. **Canadian Biosystems Engineering**, v. 47, p. 15-30, 2005.

VIEIRA, M. G. A. **Análise da secagem de polpa de celulose para a obtenção de papel reciclado tipo cartão**. 2006. 232 f.. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

VOGELSANGER, N.; FORMOLO, M. C.; PEZZIN, A. P. T. Blendas Biodegradáveis de Poli(3-Hidroxi-butirato)/Poli(-Caprolactona): Obtenção e Estudo da Miscibilidade, **Materials Research**, v. 6, p. 359-365, 2003.

WANG, R.; LI, Z.; LI, Y.; YE, J. Soybean drying characteristics in microwave rotary dryer with forced convection. **Frontiers of Chemical Engineering in China**, v. 3, n. 3, p. 289-292, 2009

YU, J. Production of PHA from starchy water via organic acids. **Journal of Biotechnology**, v. 86, p. 105-112, 2001.

APÊNDICE A

Resultados do Planejamento Experimental 1.

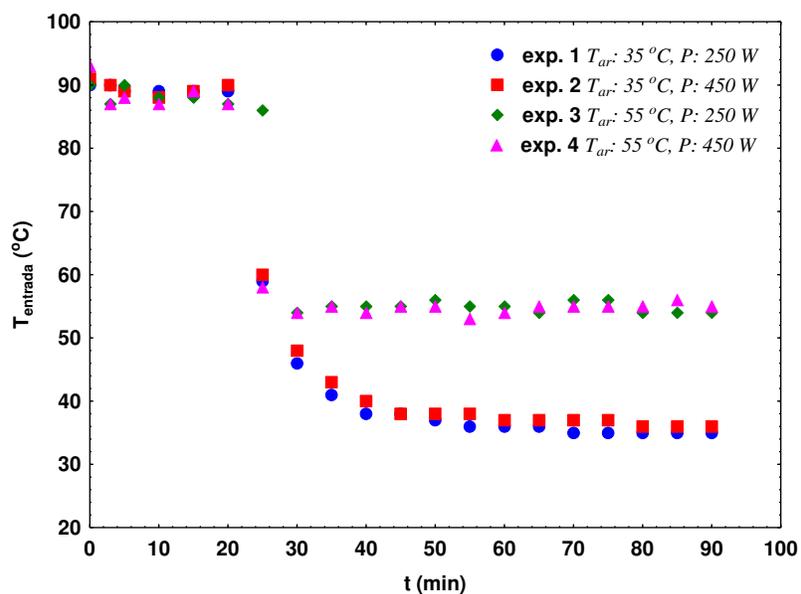


Figura A1: Temperatura do ar na entrada do leito para Experimentos 1, 2, 3 e 4.

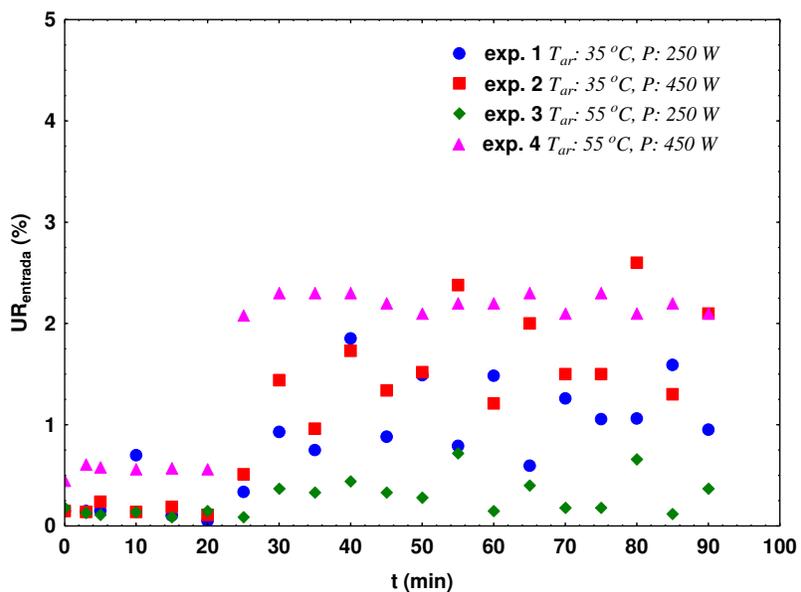


Figura A2: Umidade relativa do ar na entrada do leito para Experimentos 1, 2, 3 e 4.

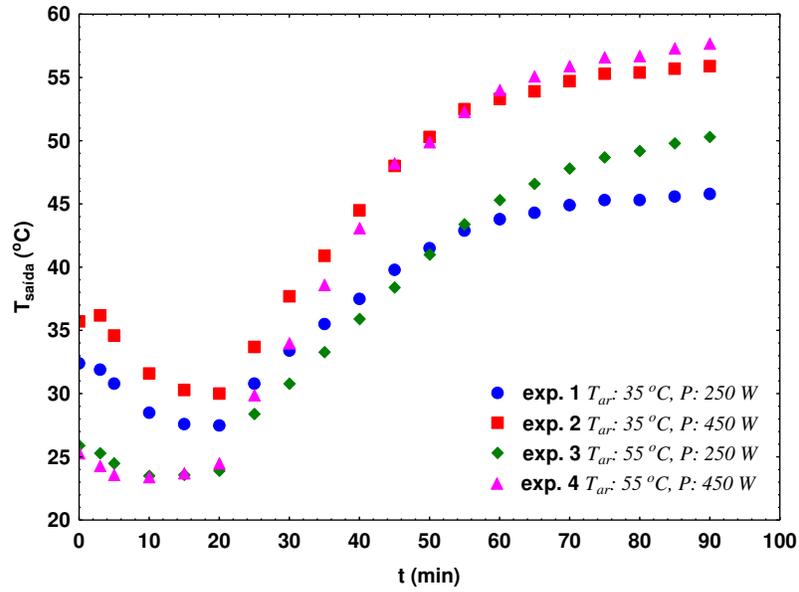


Figura A3: Temperatura do ar na saída do leito para Experimentos 1, 2, 3 e 4.

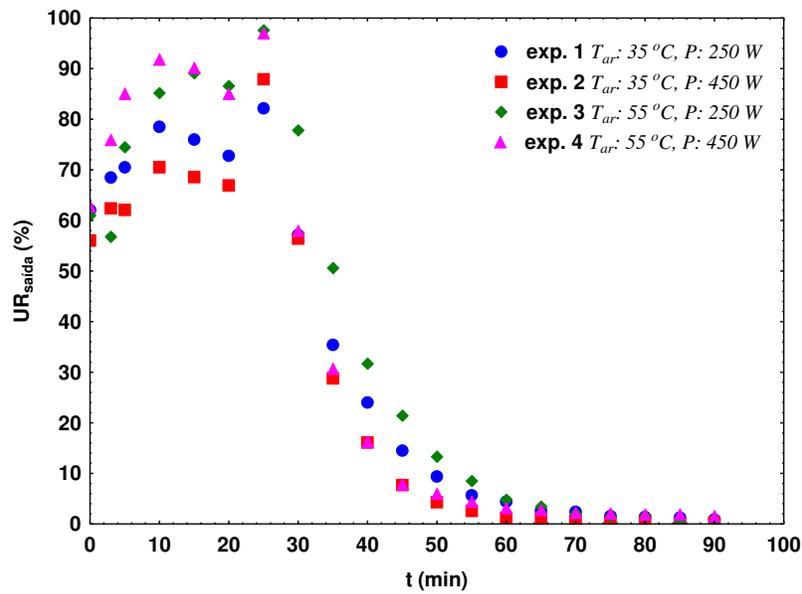


Figura A4: Umidade relativa do ar na saída do leito para Experimentos 1, 2, 3 e 4.

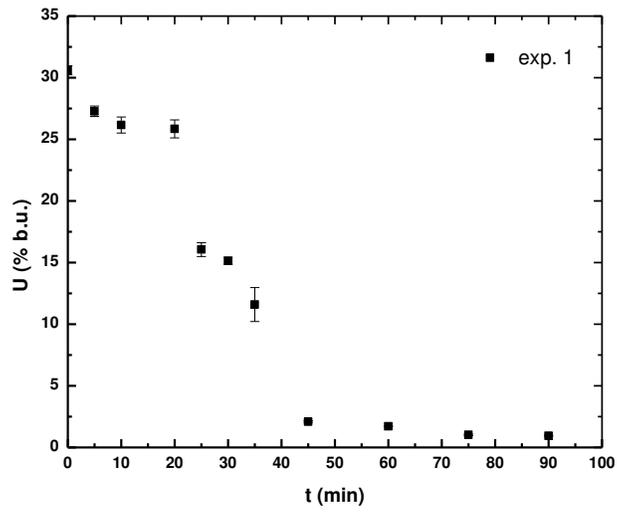


Figura A5: Curva de secagem para Experimento 1 (T_{ar} : $35^{\circ}C$, P : 250 W).

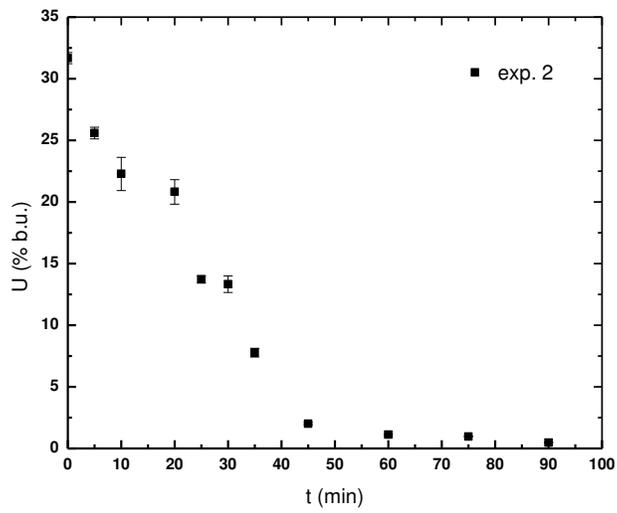


Figura A6: Curva de secagem para Experimento 2 (T_{ar} : $35^{\circ}C$, P : 450 W).

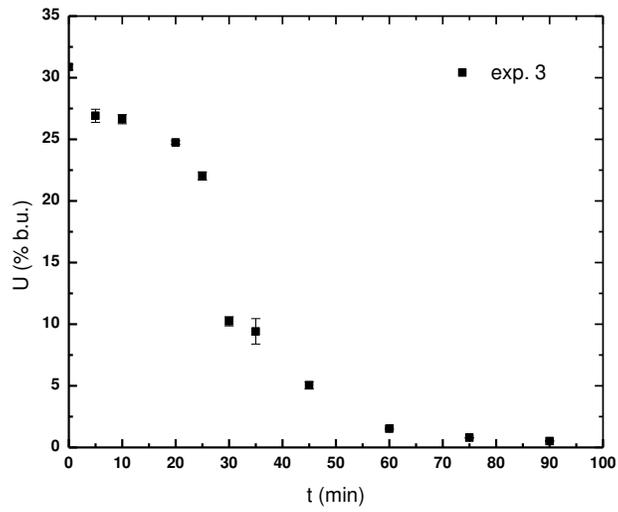


Figura A7: Curva de secagem para Experimento 3 (T_{ar} : $55^{\circ}C$, P : 250 W).

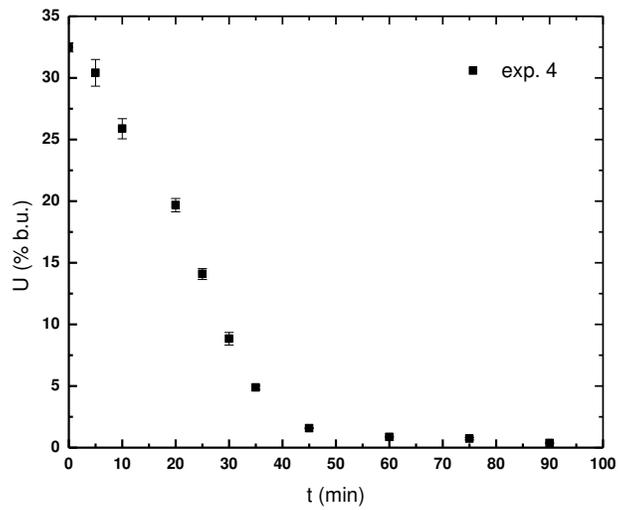


Figura A8: Curva de secagem para Experimento 4 (T_{ar} : $45^{\circ}C$, P : 450 W).

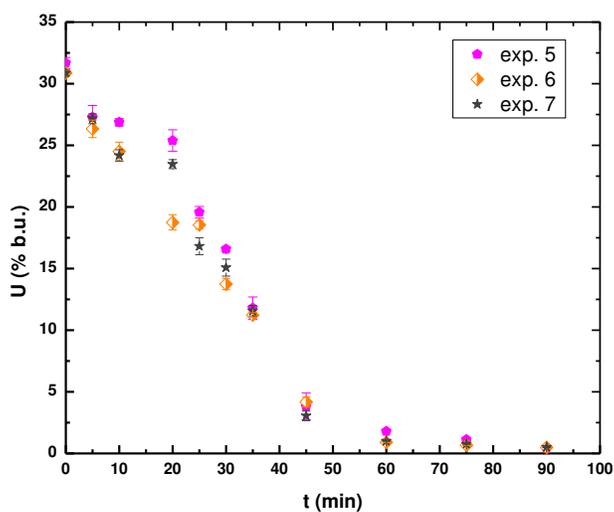


Figura A9: Curvas de secagem para experimentos referentes ao ponto central ($T_{ar}: 45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P: 350\text{ W}$).

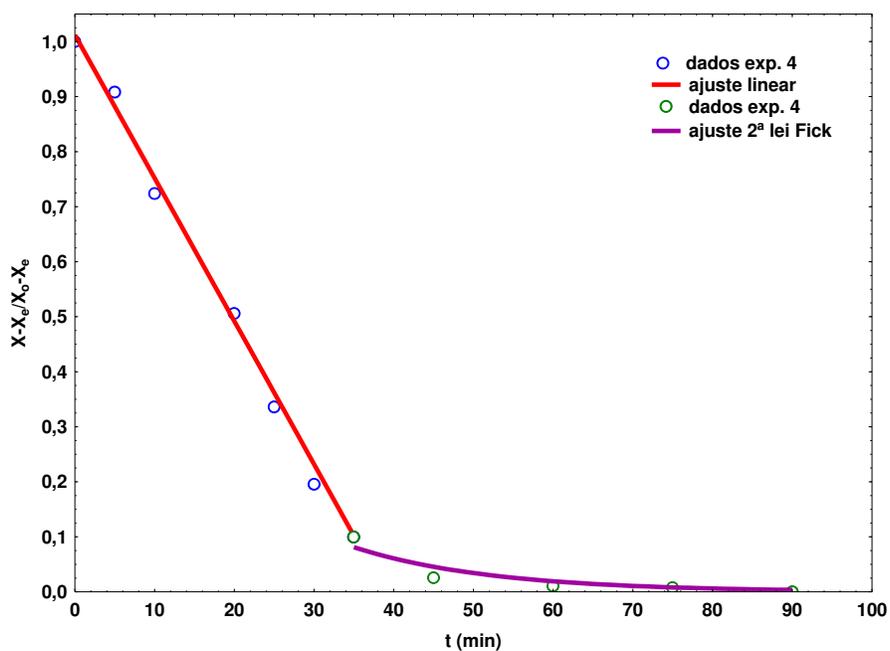


Figura A10: Ajustes do modelo linear e do modelo teórico da difusão para o Experimento 4 ($T_{ar}: 55\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P: 450\text{ W}$).

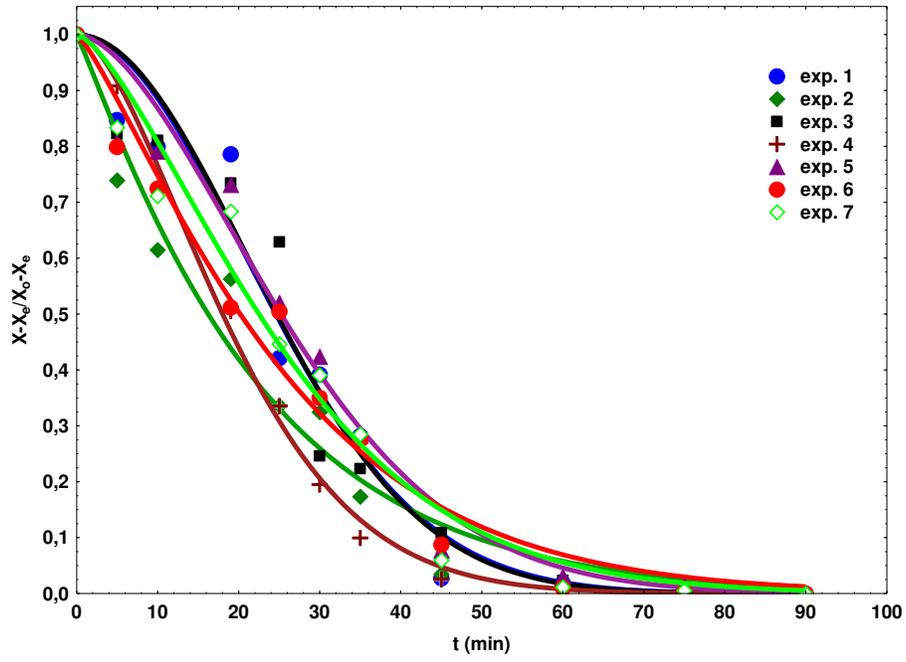


Figura A11: Ajustes do modelo de Page.

APÊNDICE B

Resultados do Planejamento Experimental 2

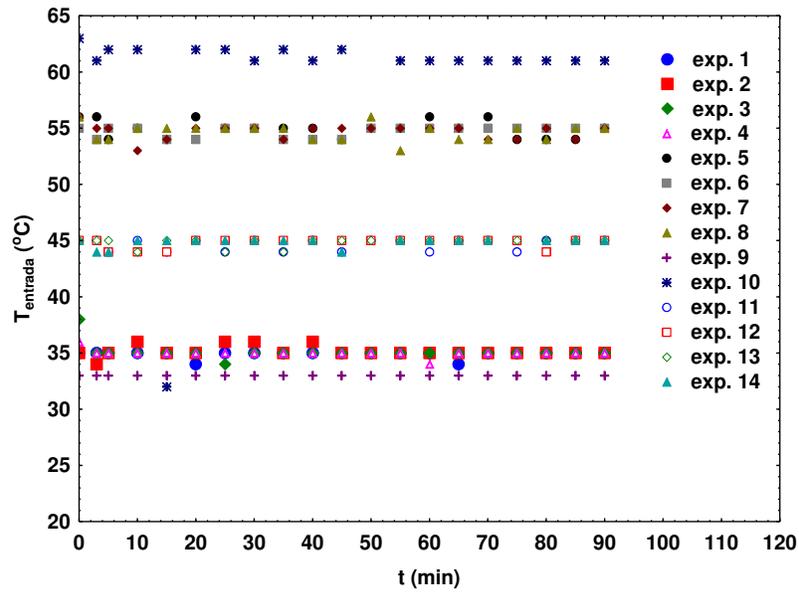


Figura B1: Temperatura do ar na entrada do leito para Experimentos 1 ao 14.

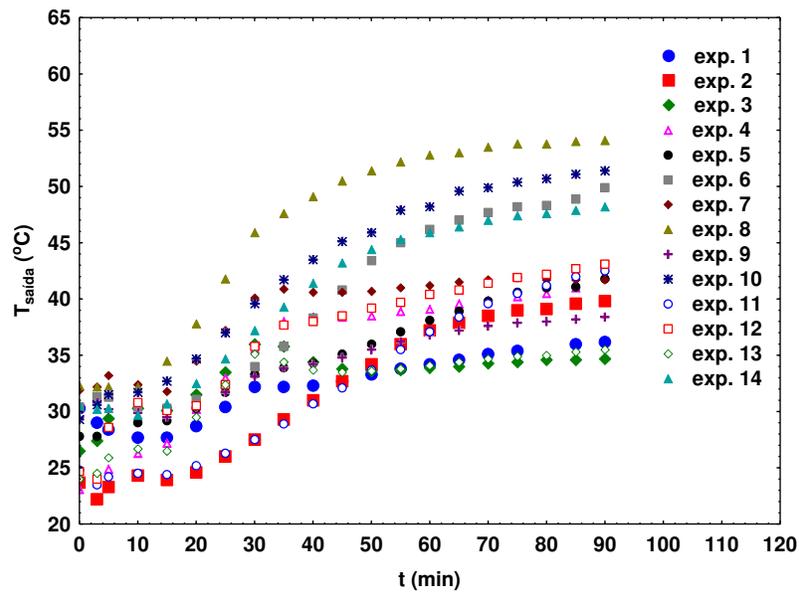


Figura B2: Temperatura do ar na saída do leito para Experimentos 1 ao 14.

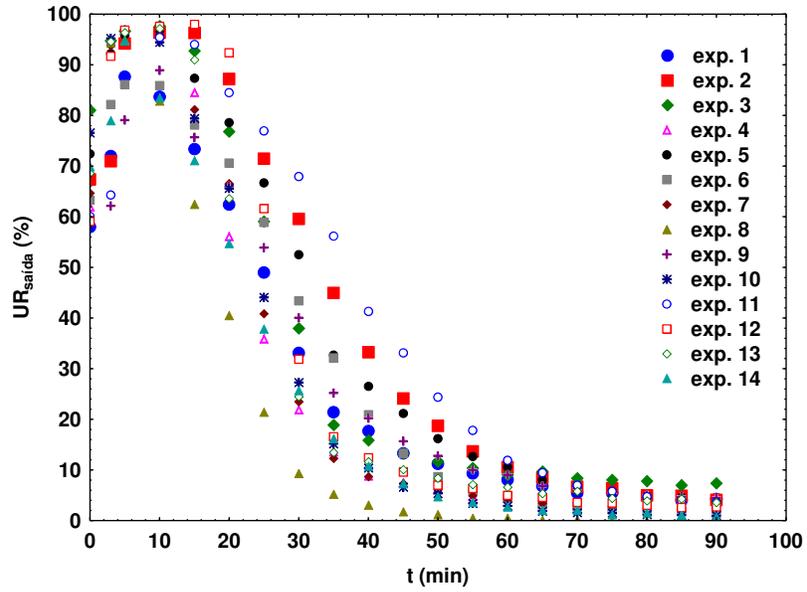


Figura B3: Umidade relativa do ar na saída do leito para Experimentos 1 ao 14.

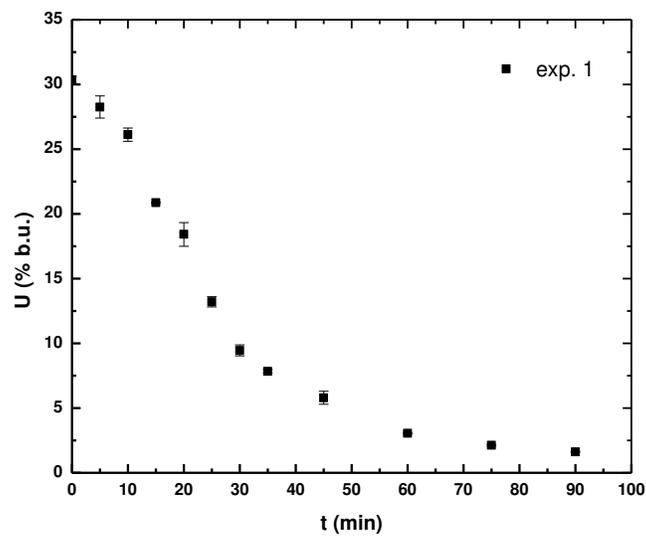


Figura B4: Curva de secagem para Experimento 1 ($T_{ar}: 35^{\circ}C$, $P: 200 W$, $P: 75 W$).

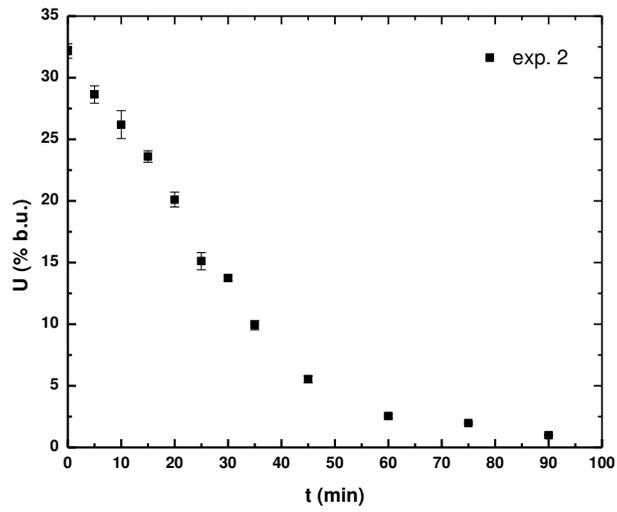


Figura B5: Curva de secagem para Experimento 2 (T_{ar} : 35 °C, P : 200 W, P : 225 W).

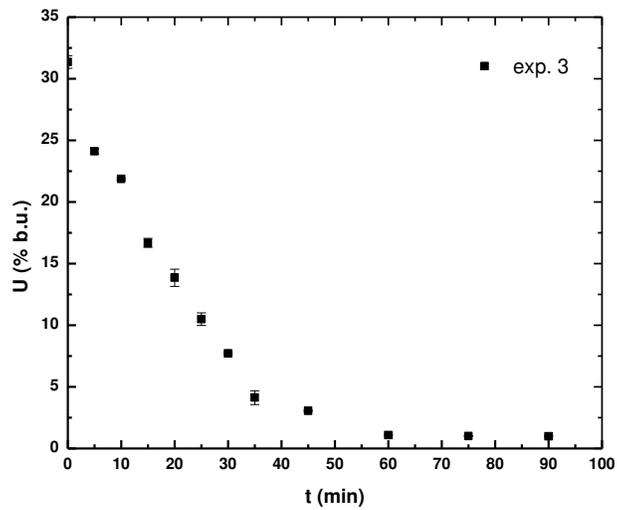


Figura B6: Curva de secagem para Experimento 3 (T_{ar} : 35 °C, P : 400 W, P : 75 W).

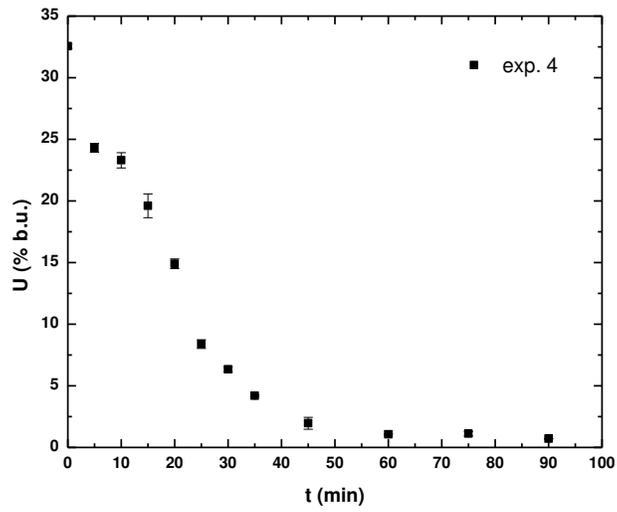


Figura B7: Curva de secagem para Experimento 4 ($T_{ar}: 35\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P: 400\text{ W}$, $P: 225\text{ W}$).

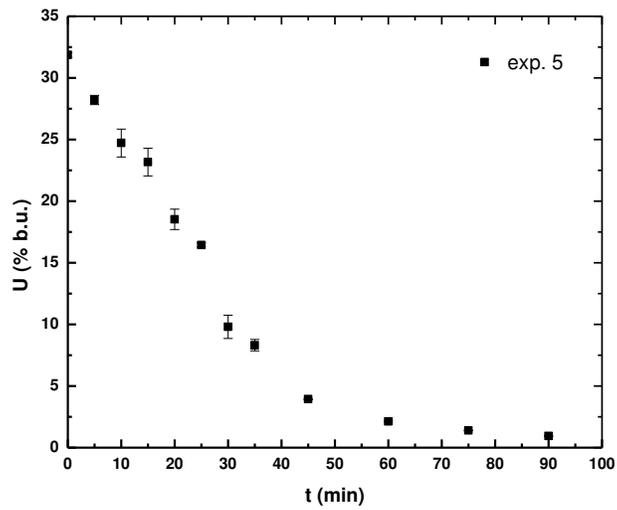


Figura B8: Curva de secagem para Experimento 5 ($T_{ar}: 55\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P: 200\text{ W}$, $P: 75\text{ W}$).

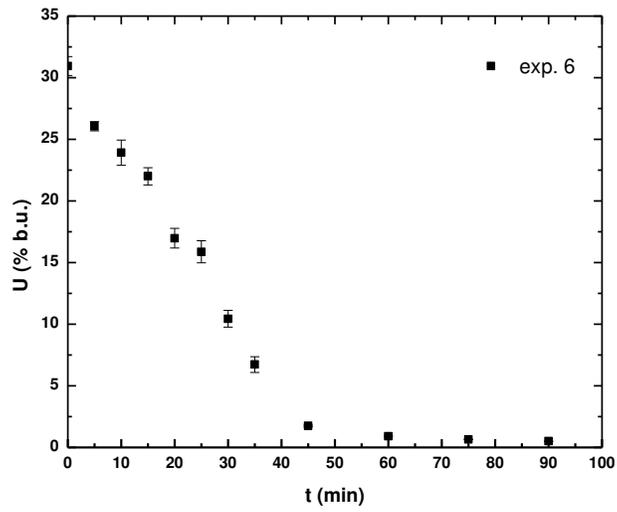


Figura B9: Curva de secagem para Experimento 6 ($T_{ar}: 55^{\circ}C$, $P: 200 W$, $P: 225 W$).

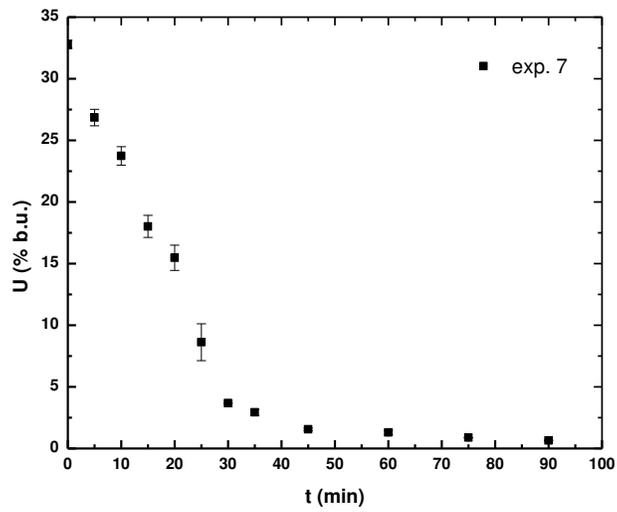


Figura B10: Curva de secagem para Experimento 7 ($T_{ar}: 55^{\circ}C$, $P: 400 W$, $P: 75 W$).

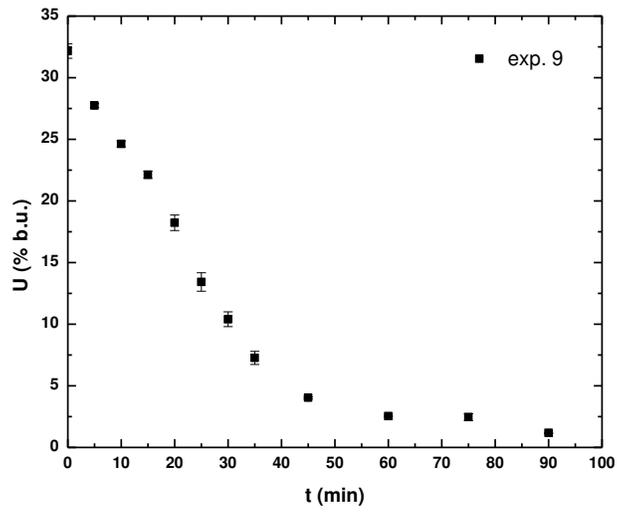


Figura B11: Curva de secagem para Experimento 9 ($T_{ar}: 28^{\circ}C$, $P: 300 W$, $P: 150 W$).

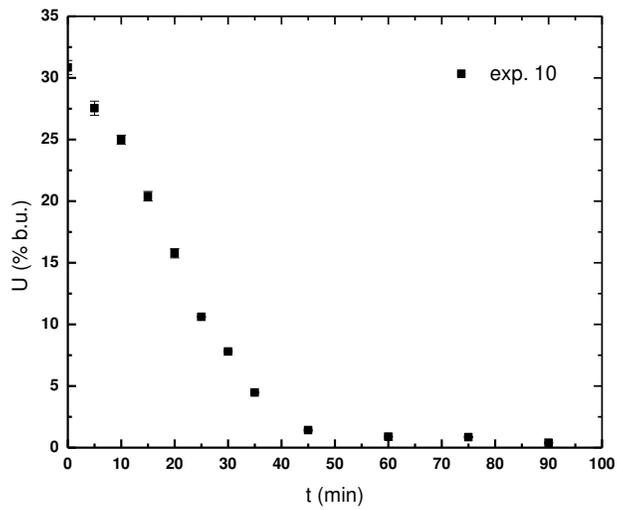


Figura B12: Curva de secagem para Experimento 10 ($T_{ar}: 62^{\circ}C$, $P: 300 W$, $P: 150 W$).

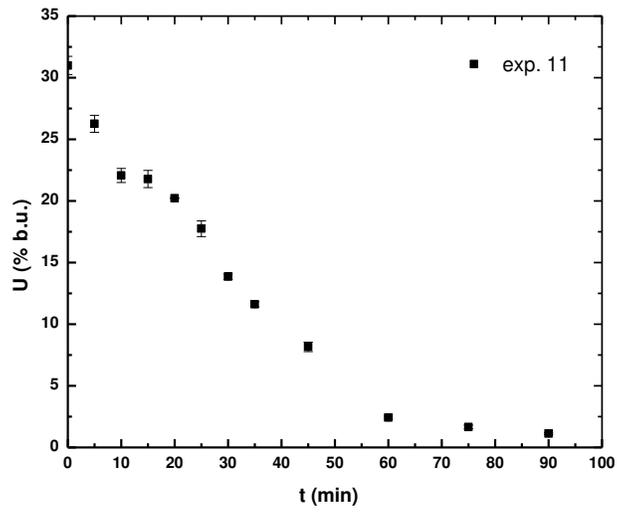


Figura B13: Curva de secagem para Experimento 11 ($T_{ar}: 45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P: 132\text{ W}$, $P: 150\text{ W}$).

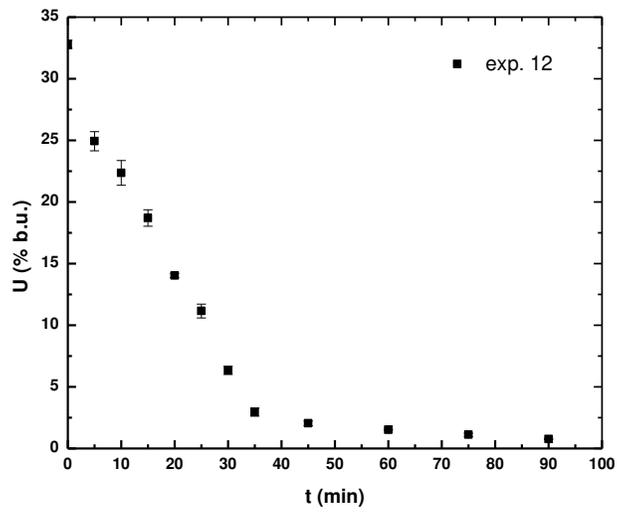


Figura B14: Curva de secagem para Experimento 1 ($T_{ar}: 45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P: 468\text{ W}$, $P: 150\text{ W}$).

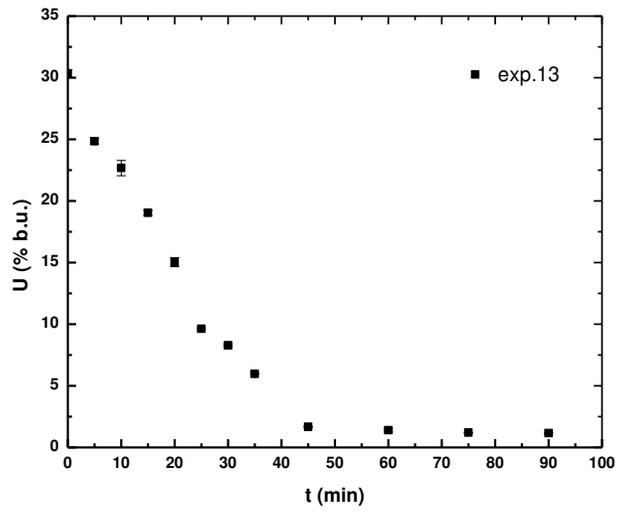


Figura B15: Curva de secagem para Experimento 13 ($T_{ar}: 45^{\circ}C$, $P: 300 W$, $P: 24 W$).

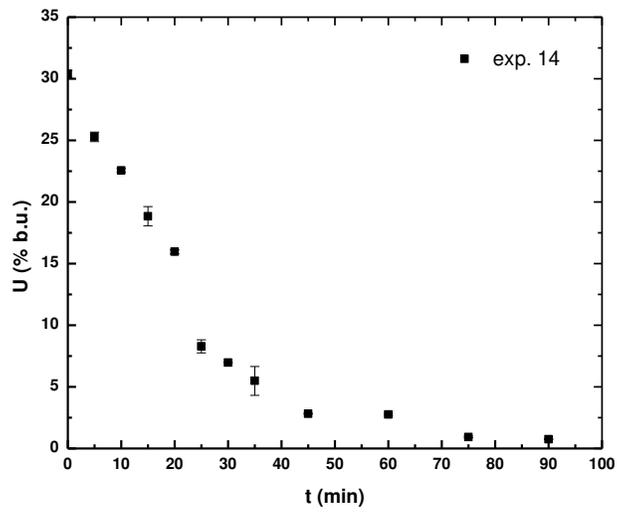


Figura B16: Curva de secagem para Experimento 14 ($T_{ar}: 28^{\circ}C$, $P: 300 W$, $P: 276 W$).

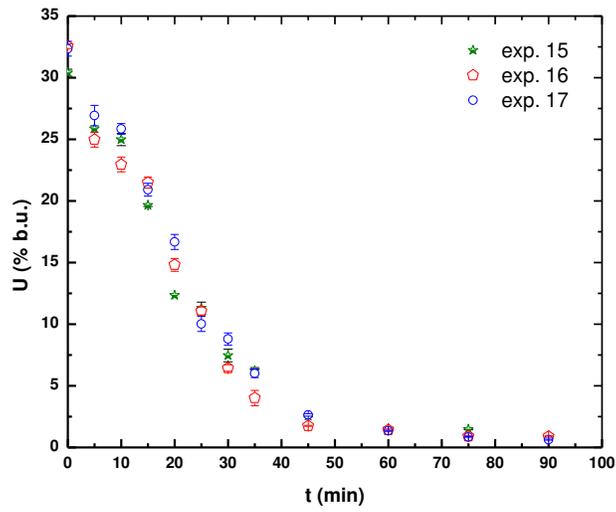


Figura B17: Curvas de secagem para experimentos referentes ao ponto central ($T_{ar}: 45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P: 300\text{ W}$, $P: 150\text{ W}$).

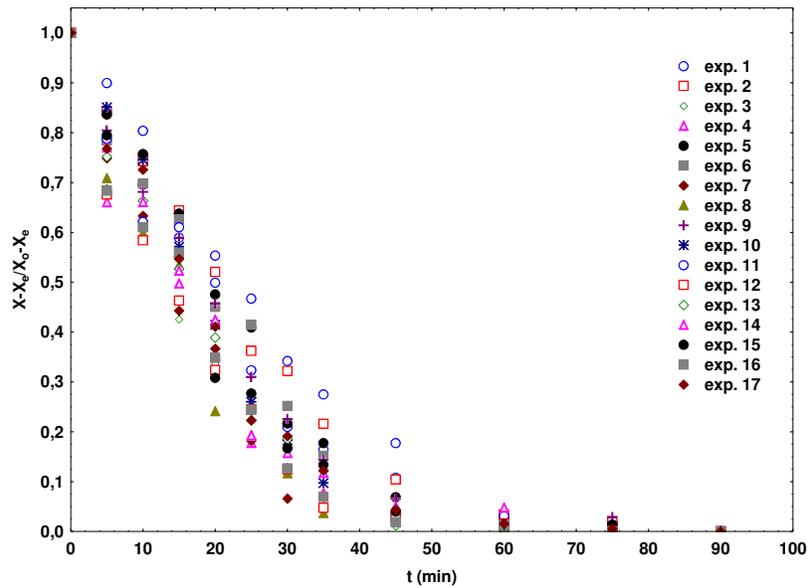


Figura B18: Cinética de secagem para experimentos do Planejamento 2.

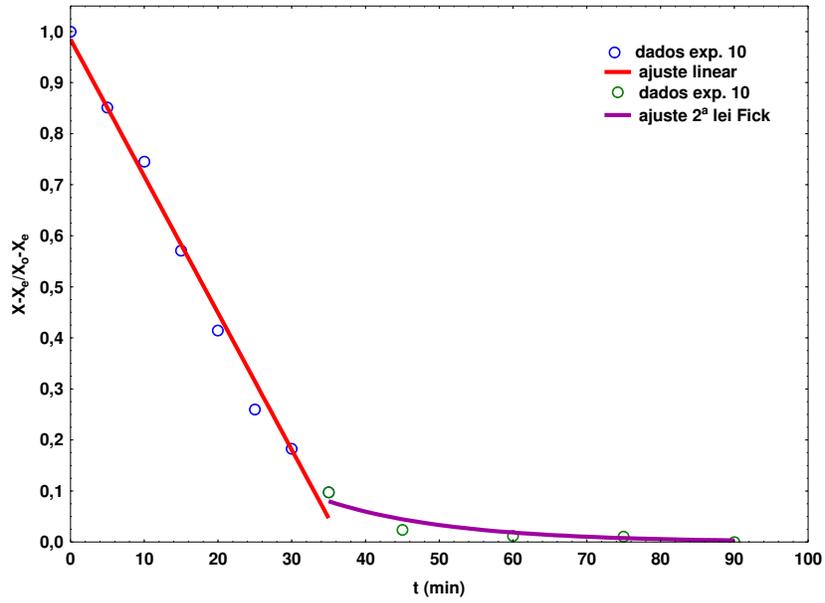


Figura B19: Ajustes do modelo linear e do modelo teórico da difusão para o Experimento 10 ($T_{ar}: 62^\circ C, P: 300 W, P: 150 W$).

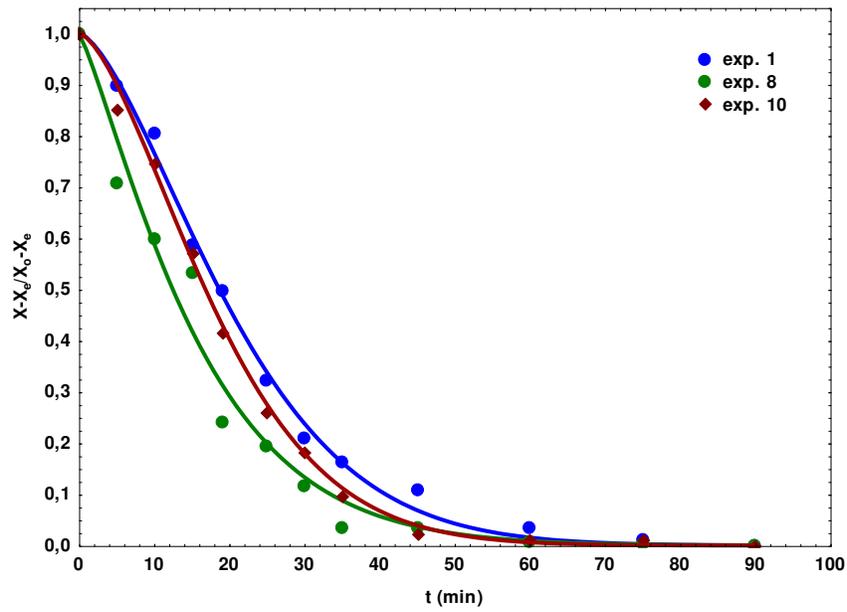


Figura B20: Ajustes do modelo de Page referentes ao Planejamento 2.

APÊNDICE C

Durante a realização dos testes preliminares para a definição das faixas de temperatura do ar e potência de micro-ondas que seriam aplicadas nos planejamentos experimentais acompanhou-se a temperatura *bulk* no interior do leito e a temperatura de saída do ar. O monitoramento da temperatura *bulk* foi realizado mediante o uso de um sensor de fibra óptica acoplado a um aparelho aquisitor (Luxtron FOT LAB Kit, M604, Lumasense Technologies), com auxílio do *software Labview 7.1*. As Figuras C1 e C2 apresentam os resultados destes monitoramentos para dois experimentos. Na Figura C1 a secagem foi realizada com a temperatura do ar de entrada a 60 °C e a aplicação de micro-ondas foi realizada a partir dos 30 min de processo na potência de 150 W. Na figura C2 as condições experimentais foram ar de secagem na temperatura de 50 °C à entrada do secador e aplicação de micro-ondas a partir dos 30 min de processo na potência de 400 W.

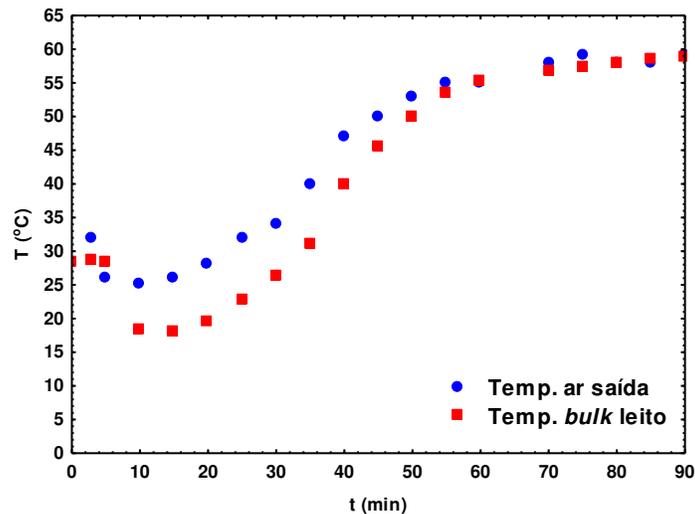


Figura C1: Experimento de secagem 60 °C, 150 W (após 30 min).

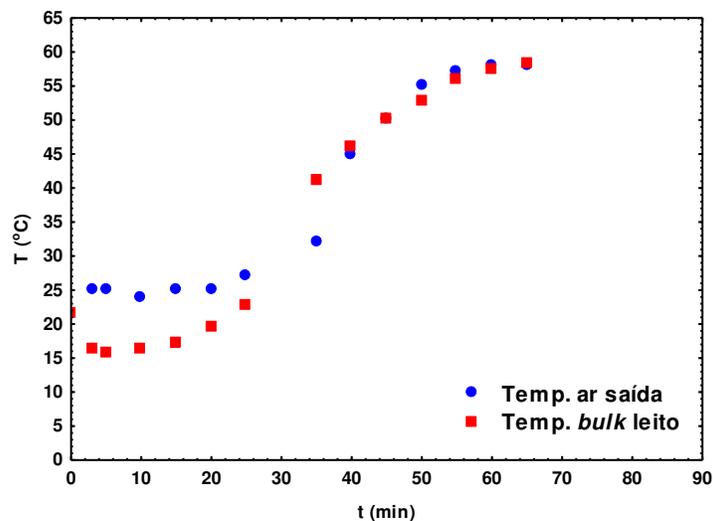


Figura C2: Experimento de secagem 50 °C, 400 W (após 30 min).

Observando ambas as figuras percebe-se que ocorre um decréscimo da temperatura *bulk* no interior do leito e da temperatura de saída do ar no início da secagem. Isto ocorre, pois o PHB, embora retirado com antecedência do refrigerador (onde era armazenado), era introduzido no secador a uma temperatura menor que a temperatura ambiente. Após o período inicial da secagem, quando a umidade livre é removida, o perfil de temperatura do interior do leito assemelha-se bastante ao perfil de temperatura do ar de secagem na saída do secador.

Não foi possível utilizar esse sensor para todos os experimentos dos planejamentos experimentais, pois o tubo de teflon usado na coleta das amostras utilizadas para determinar a cinética de secagem comprometia o bom funcionamento do sensor.

APÊNDICE D

Apresenta-se em seguida um exemplo de cálculo da potência requerida para aquecer o PHB. Verifica-se que os valores negativos são devidos à diminuição da temperatura de saída do ar (considerada como temperatura do leito) e também devido à diminuição dos valores do calor específico do PHB com o conteúdo de umidade.

Tabela D1: Cálculo da potência requerida para aquecer o material, *Experimento 1* do planejamento experimental 1.

t (min)	$T_{saída}$ (°C)	U (% b.u.)	c_{PHB} (kJ/kg.K)	$P_{req\ aq}$ (kJ/s)
0	32,4	30,600	1,327	
3	31,9			
5	30,8	27,270	1,252	-0,00887
10	28,5	26,163	1,226	-0,00690
15	27,6			
20	27,5	25,847	1,218	-0,00135
25	30,8	16,057	0,967	-0,00695
30	33,4	15,140	0,942	0,00274
35	35,5	11,593	0,838	-0,00277
40	37,5			
45	39,8	2,093	0,526	-0,00693
50	41,5			
55	42,9			
60	43,8	1,720	0,512	0,00072
65	44,3			
70	44,9			
75	45,3	1,020	0,487	-0,00018
80	45,3			
85	45,6			
90	45,8	0,947	0,484	0,00006

APÊNDICE E

Utilizando os resultados da cinética de secagem do PHB e os valores do ajuste realizado com o modelo semi-empírico de Page (Tabela E1) para cada experimento de secagem, calculou-se a variação do conteúdo de umidade a cada minuto da secagem, e por meio desses valores obteve-se os valores da eficiência energética em intervalos de 1 min. As tabelas abaixo demonstram um exemplo do procedimento de cálculo adotado para o *Experimento 4*.

Tabela E1: Parâmetros do modelo de Page, *Experimento 4* do Planejamento 1.

Page	n	k
	1,615	0,0065

Tabela E2: Cálculos realizados para eficiência energética instantânea do *Experimento 4*.

t	Adim.	X (b.s.)	X (% b.u.)	$m_{w,ev}$ (kg)	$m_{PHB\ úmido}$ (kg)	$T_{saída}$	$P_{req\ evap}$ (kJ/s)	T_{ar}	P_{ar} (kJ/s)	E_{mw} (kJ/s)	P_{total} (kJ/s)	P_{req}/P_{total}
0	1	0,481	32,477		0,6	25,3		93				
1	0,994	0,478	32,335	0,001	0,599	25,3	0,037	93	0,456		0,456	0,0819
2	0,980	0,472	32,045	0,003	0,596	25,3	0,076	93	0,405		0,405	0,1885
3	0,962	0,463	31,649	0,003	0,593	25,3	0,103	93	0,405		0,405	0,2548
4	0,941	0,453	31,164	0,004	0,589	25,3	0,124	93	0,405		0,405	0,3072
5	0,916	0,441	30,604	0,005	0,584	23,6	0,142	87	0,366		0,366	0,3880
6	0,889	0,428	29,978	0,005	0,579	23,6	0,156	87	0,366		0,366	0,4268
7	0,860	0,414	29,292	0,006	0,573	23,6	0,168	87	0,366		0,366	0,4583
8	0,830	0,400	28,554	0,006	0,567	23,6	0,177	87	0,366		0,366	0,4834
9	0,798	0,384	27,770	0,006	0,561	23,6	0,184	87	0,366		0,366	0,5028
10	0,765	0,369	26,945	0,006	0,555	23,4	0,189	87	0,366		0,366	0,5172
11	0,732	0,353	26,086	0,006	0,548	23,4	0,193	87	0,366		0,366	0,5268
12	0,698	0,337	25,197	0,007	0,542	23,4	0,195	87	0,366		0,366	0,5321
13	0,664	0,321	24,284	0,007	0,535	23,4	0,195	87	0,366		0,366	0,5337
14	0,631	0,305	23,351	0,007	0,529	23,4	0,195	87	0,366		0,366	0,5318
15	0,597	0,289	22,404	0,006	0,522	23,7	0,193	87	0,366		0,366	0,5267
16	0,564	0,273	21,448	0,006	0,516	23,7	0,190	87	0,366		0,366	0,5192
17	0,532	0,258	20,487	0,006	0,510	23,7	0,187	87	0,366		0,366	0,5093
18	0,501	0,243	19,525	0,006	0,503	23,7	0,182	87	0,366		0,366	0,4973
19	0,470	0,228	18,567	0,006	0,498	23,7	0,177	87	0,366		0,366	0,4836
20	0,440	0,214	17,617	0,006	0,492	24,5	0,171	89	0,379	0,45	0,829	0,2067
21	0,412	0,200	16,679	0,006	0,486	24,5	0,165	89	0,379	0,45	0,829	0,1995
22	0,384	0,187	15,757	0,005	0,481	24,5	0,159	89	0,379	0,45	0,829	0,1919
23	0,358	0,174	14,853	0,005	0,476	24,5	0,153	89	0,379	0,45	0,829	0,1839
24	0,332	0,162	13,971	0,005	0,471	24,5	0,146	89	0,379	0,45	0,829	0,1758
25	0,308	0,151	13,114	0,005	0,466	29,9	0,138	87	0,366	0,45	0,816	0,1689
26	0,286	0,140	12,283	0,004	0,462	29,9	0,131	87	0,366	0,45	0,816	0,1604
27	0,264	0,130	11,482	0,004	0,458	29,9	0,124	87	0,366	0,45	0,816	0,1520
28	0,243	0,120	10,711	0,004	0,454	29,9	0,117	87	0,366	0,45	0,816	0,1436
29	0,224	0,111	9,973	0,004	0,450	29,9	0,110	87	0,366	0,45	0,816	0,1353
30	0,206	0,102	9,267	0,003	0,447	34	0,103	58	0,193	0,45	0,643	0,1604
...												
85	0,000	0,004	0,386	$6,93 \cdot 10^{-6}$	0,407	57,3	0,000	55	0,172	0,45	0,622	0,0003
86	0,000	0,004	0,385	$5,94 \cdot 10^{-6}$	0,407	57,3	0,000	55	0,172	0,45	0,622	0,0003
87	0,000	0,004	0,384	$5,08 \cdot 10^{-6}$	0,407	57,3	0,000	55	0,172	0,45	0,622	0,0002
88	0,000	0,004	0,383	$4,35 \cdot 10^{-6}$	0,407	57,3	0,000	55	0,172	0,45	0,622	0,0002
89	0,000	0,004	0,382	$3,71 \cdot 10^{-6}$	0,407	57,3	0,000	55	0,172	0,45	0,622	0,0002
90	0,000	0,004	0,381	$3,16 \cdot 10^{-6}$	0,407	57,7	0,000	56	0,179	0,45	0,629	0,0001