

**SECAGEM DE PHB – POLÍMERO BIODEGRADÁVEL OBTIDO A PARTIR DA
CANA-DE-AÇÚCAR – EM LEITO FLUIDIZADO PULSADO ROTATIVO COM
APLICAÇÃO DE MICROONDAS**

**MICHELE RODRIGUES¹; MILENE MARIA MOREIRA²; GABRIELA SILVEIRA DA
ROSA³; SANDRA CRISTINA DOS SANTOS ROCHA⁴; ANTONIO MARSIAOLI
JUNIOR⁵**

Nº11256

RESUMO

Poli-hidroxibutirato (PHB) é um poliéster termoplástico biodegradável que pode ser considerado análogo a muitos plásticos convencionais derivados do petróleo. No Brasil, o PHB é produzido pela fermentação da cana-de-açúcar em um processo integrado à cadeia produtiva da indústria de açúcar e álcool. A secagem é uma etapa importante na produção de PHB, pois, para um adequado pós-processamento deve-se alcançar teores de umidades inferiores a 0,50 % (b.u.). Este trabalho teve como objetivo investigar a influência da potência de microondas aplicada e das condições de temperatura do ar na secagem do PHB, combinando a aplicação de microondas em leito fluidizado pulsado rotativo (LFPR). Os efeitos dos parâmetros operacionais foram analisados por um planejamento fatorial de 2 níveis, com 3 repetições no ponto central. Os resultados mostraram conteúdos de umidade final na faixa de 0,38-0,95 % (b.u.). A temperatura do ar e a potência de microondas tiveram influência significativa no processo de secagem. O secador mostrou-se adequado para secar grânulos de PHB, resultando em um menor tempo de processo em comparação com a secagem apenas convectiva em LFPR.

¹ Bolsista CNPq: Graduação em Eng. Química, UNICAMP, Campinas-SP, michele_r5@hotmail.com

² Colaboradora: Graduação em Química, PUC, Campinas-SP

³ Colaboradora: Doutorado em Eng. Química, UNICAMP, Campinas-SP

⁴ Colaboradora: Prof^a. Eng. Química, UNICAMP, Campinas-SP

⁵ Orientador: Pesquisador, GEPC-ITAL, Campinas-SP

ABSTRACT

Poly-hydroxybutyrate (PHB) is a biodegradable thermoplastic polyester that can be considered analogous to many conventional petroleum-derived plastics currently in use. In Brazil, PHB is produced by bacterial fermentation of the sugarcane in a process integrated to the sugar and ethanol industrial chain. Drying is an important step of PHB production because an adequate post-processing can be achieved only at moisture contents lower than 0.50 % (w.b.). This work aimed at investigating the influence of microwave power level and hot air conditions on drying of PHB in a combined microwave and rotating pulsed fluidized bed (RPFB) dryer. The effects of operational parameters were analyzed by a 2-level factorial design with 3 repetitions at the center point. The results showed final moisture content in the range of 0.38-0.95 % (w.b.). Temperature of the air and microwave power level had a significant influence on the drying process. The dryer proved to be appropriate to dry the PHB granules, resulting in a lower process time compared to convective drying in RPFB.

INTRODUÇÃO

Os poliésteres naturais, os quais são produzidos por uma grande variedade de bactérias como materiais de reserva intracelular, estão recebendo maior atenção para possíveis aplicações como polímeros biodegradáveis, capazes de serem processados, e que podem ser produzidos a partir de recursos renováveis. Biopolímeros termoplásticos desta família podem mostrar variações de suas propriedades materiais, desde plásticos rígidos e quebradiços até plásticos flexíveis, com propriedades boas propriedades de impacto e resistentes, dependendo do tamanho do grupo alquila presente e da composição do polímero (DOY, 1990; BRANDL et al., 1990).

Poli(3-hidroxibutirato) (PHB) é um dos homopolímeros mais bem caracterizado da família polihidroxialcanoato, que são conhecidos por sua biocompatibilidade e biodegradabilidade (ZHAO et al., 2003), (GAO et al., 2006). O PHB é um polímero termoplástico hidrofóbico que possui propriedades físicas e químicas semelhantes às do polipropileno. O PHB pode ser completamente biodegradado sem qualquer subproduto tóxico, e pode ser usado como um biomaterial (MA et al., 2010).

No Brasil, o PHB é produzido pela fermentação bacteriana da cana-de-açúcar em um processo integrado para produção de açúcar e etanol. O processo para obter PHB consiste em fermentação, cristalização, extração do solvente e secagem (MANTELATTO; NAZARENO, 2008). Após a extração, os grânulos de PHB contêm solvente e água em excesso (cerca de 30 %, b.u.) e o processo de secagem é uma

etapa importante da produção de PHB, pois para um adequado pós-processamento é necessário baixos valores de umidade (0,50 % b.u.). Estudos anteriores mostraram que a secagem do PHB em leito fluidizado pulsado rotativo (LFPR) é possível, resultado na distribuição uniforme do gás no interior do leito, proporcionando a secagem uniforme do sólido. A mesma pesquisa demonstrou que as curvas de secagem para o PHB tiveram um pequeno período de taxa de secagem constante e após, predominância do período de taxa decrescente de secagem (GODOI et al., 2010). Como a taxa de transferência de massa durante o período da taxa decrescente de secagem é relativamente baixa, uma série de técnicas podem ser testadas para melhorar tal taxa de transferência de massa. Estas técnicas incluem aquecimento por microondas.

Secagem pela aplicação de microondas emprega um mecanismo completamente diferente para o aquecimento (DROUZAS; SCHUBERT, 1996). Devido ao calor interno gerado pelo campo de microondas, que é resultado da rotação de dipolo e polarização iônica da água e componentes dielétricos, forma-se um gradiente de pressão interna, o que efetivamente empurra a água para a superfície. A tecnologia de microondas oferece diversas vantagens como menor tempo de start-up, aquecimento mais rápido, eficiência energética, controle mais preciso, e aquecimento seletivo (DECAREU; PERTERSON, 1986). O aquecimento volumétrico resultante pode ser usado para evaporar a umidade interna e criar gradientes de pressão favoráveis à transferência de líquido e vapor, levando a uma redução significativa no tempo de secagem (FENG et al., 1999).

Neste estudo foi utilizado um secador combinando a aplicação de microondas em um leito fluidizado pulsado rotativo (LFPR) para secar as partículas de PHB. As características da secagem em termos do conteúdo de umidade *versus* o tempo de secagem foram investigados. Os efeitos da temperatura do ar e do nível de potência de microondas também foram investigados e comparados.

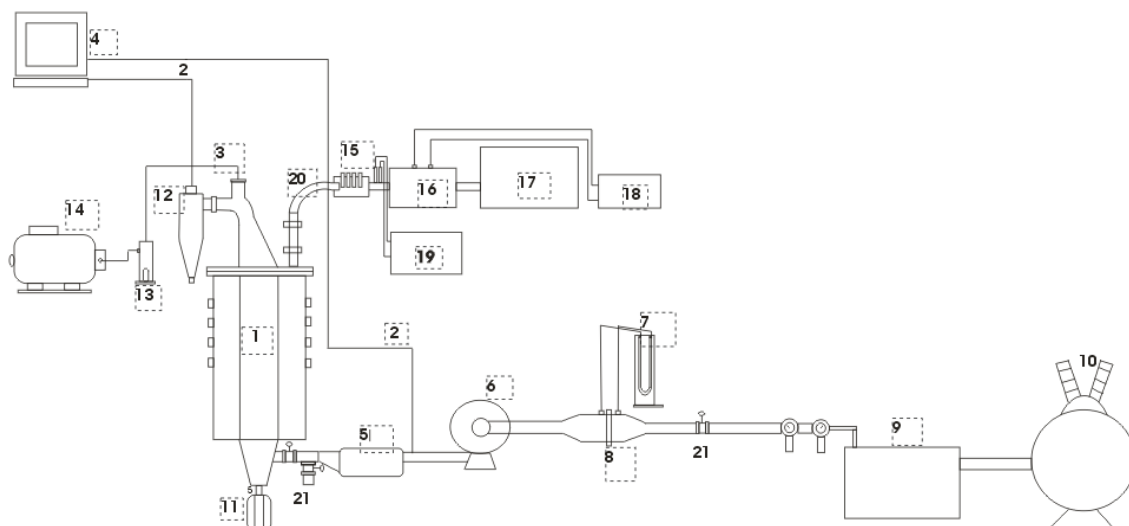
MATERIAL E MÉTODOS

Matéria-prima

Os grânulos de PHB foram produzidos pela indústria Biocycle® localizada em Serrana, São Paulo, e tinham um diâmetro médio de *Sauter* (D_{Sauter}) de 338 μm . Os grânulos utilizados nos experimentos foram coletados antes da etapa de secagem, contendo teor de umidade inicial de 30-32 % (b.u.).

Equipamento experimental e Procedimento

O equipamento utilizado é composto pelo leito fluidizado pulsado rotativo (LFPR) e componentes, onde tem-se acoplado um sistema que permite a aplicação de microondas. A Figura 1 apresenta o esquema do equipamento.



1- leito de vidro de borosilicato; 2- sensores de umidade relativa e temperatura; 3- tubo de teflon para amostragem; 4- computador; 5- aquecedor por resistência elétrica; 6- ventilador centrífugo; 7- manômetro "U"; 8- célula de fluxo laminar; 9- desumidificador; 10- compressor; 11- motor do eixo rotativo; 12- ciclone; 13- tubo de acrílico; 14- bomba à vácuo; 15- sintonizador; 16- acopladores; 17- gerador; 18- watímetros, 19- banho termostático; 20- guia de onda; 21- válvulas.

FIGURA 1. LFPR com aplicação de microondas.

O leito de vidro de borosilicato (parcialmente transparente às microondas) 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 para retenção dos finos elutriados do secador. Na parte inferior do leito situa-se o conjunto de distribuição de gás constituído por um prato perfurado que serve de suporte para o leito de partículas e pelo disco rotativo com abertura de um ângulo de 60°; ambos distribuem o gás. Um motor elétrico (Voges, 1/3 CV, 4 pólos, trifásico) está acoplado ao eixo do disco rotativo, no qual está fixo 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 (WEG, ML-40/1AC.200-240 R 02, série μ line). O ar de fluidização é fornecido por um ventilador centrífugo e aquecido por um aquecedor elétrico; a temperatura do ar de entrada é obtida através de um termopar do tipo "J" e controlada por um sistema digital. Uma válvula de esfera é utilizada para regular a vazão do ar que é medida por uma célula

de fluxo laminar conectada a um manômetro diferencial de tubo em U. As medidas de temperatura e umidade relativa do ar são monitoradas *on line* na entrada e na saída do leito utilizando sensores (MyPCprobe-RHT, Novus) conectados a um computador.

Antes de o ar ser aquecido e entrar no secador, ele passa por um sistema que permite a desumidificação do ar. Para isto utiliza-se um compressor (Ingersol-Rand, T30580H, 5 HP) ligado a um sistema de desumidificação por abaixamento da temperatura (Norgren Pneumática Industrial Ltda, 010.200.0020).

Para a retirada de amostras do material durante os experimentos de secagem é utilizado um tubo de teflon (3). Uma das extremidades deste tubo é colocada no interior do leito através de um orifício localizado no topo deste. A outra extremidade do tubo é inserida em um tubo de acrílico (13) com um recipiente plástico no interior para a coleta da amostra. Através do acionamento de uma bomba à vácuo (14) conectada ao tubo de acrílico as amostras (~ 5g) são recolhidas neste recipiente plástico, lacradas e armazenadas em dessecador para posterior determinação da umidade.

O LFPR é envolvido por uma cavidade multi-modo de microondas, de geometria de seção sextavada diferenciada para que a heterogeneidade do padrão tri-dimensional de ondas estacionárias possa ser minimizada, estabelecendo-se de forma dispersa. A cavidade faz parte de um sistema ao qual está ligado o gerador de microondas de 5,8 GHz (17), conectado a um sistema de monitoração de potência de microondas (16)/(18), um banho termostático (19) que tem como função a absorção das microondas que podem vir a ser refletidas da cavidade, e um guia de onda (20) terminado em curva de 90 ° até a entrada na tampa superior da cavidade.

Os testes de secagem foram realizados durante 90 min. Amostras de aproximadamente 5,0 g foram colhidas em intervalos definidos para a umidade e determinação da cinética de secagem. Teores de umidade foram determinados pelo equipamento inteligente (Smart 5, CEM Corp, EUA).

O ar vindo do compressor (10), por meio de desumidificador (9), teve sua vazão ajustada em 0,4 m³/min, monitorado pelo manômetro de tubo U (7), após ser aquecido pelo aquecedor controlado (5) até dada temperatura estabilizada e foi admitido para o leito (1) com uma frequência de rotação ajustada a 7 Hz (GODOI et al., 2010).

A fim de melhor compreender o efeito da aplicação de microondas e as condições de ar quente na secagem PHB, o processo de secagem foi realizado em duas etapas diferentes. A primeira etapa correspondente aos primeiros 20 min de secagem foi idêntica para todos os experimentos. A temperatura de ar foi fixada em 90

°C sem a aplicação de microondas. Na segunda etapa, correspondente aos 70 min restantes de secagem, a potência de microondas e a temperatura do ar quente foram variadas de acordo com a Tabela 1. As curvas de secagem foram obtidas para as combinações dos níveis experimentais mostrados na Tabela 2. A fim de analisar a influência das variáveis operacionais no desempenho de secagem foi utilizada a técnica de planejamento experimental. A Tabela 1 mostra os fatores e seus respectivos níveis usados no planejamento experimental, onde as variáveis independentes foram a temperatura do ar de entrada e a potência de microondas. As faixas das condições operacionais foram obtidas anteriormente em testes preliminares. Os valores de X_f (teor de umidade final) foram escolhidos como variável dependente.

TABELA 1. Valores codificados e reais das variáveis independentes

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

TABELA 2. Matriz do projeto experimental

Experimentos	T_{ar}	P
1	-1	-1
2	-1	1
3	1	-1
4	1	1
5	0	0
6	0	0
7	0	0

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos para o teor de umidade final estão apresentados na Tabela 3. Pode-se observar que foram obtidos valores na faixa de 0,38-0,95 % (b.u.) para um tempo fixo de 90 min de secagem. Os resultados confirmam que a combinação da secagem com aplicação de microondas no LFPR para as partículas de PHB proporcionaram a obtenção de baixos valores de umidade final, sendo que para algumas condições experimentais, o valor especificado para este produto foi alcançado (0,5 %). Comparando esses resultados com dados apresentados em Godoi (2009) para a secagem apenas convectiva, é vista uma redução de 25 % no tempo de secagem para a secagem com a aplicação de microondas e convectiva em relação à somente convectiva.

A fim de avaliar o efeito da potência de microondas e temperatura do ar de secagem em PHB, estes resultados foram analisados estatisticamente utilizando a técnica de planejamento experimental.

TABELA 3: Resultados do planejamento experimental

Experimento	X _f (%)
1	0.95
2	0.47
3	0.52
4	0.38
5	0.41
6	0.48
7	0.51

A Figura 2 mostra os resultados dos efeitos das variáveis operacionais sobre o teor de umidade final utilizando a análise estatística. Este diagrama de Pareto mostra que a temperatura do ar e a potência de microondas foram significativas a um nível de confiança de 95 % para teor de umidade final, nos intervalos estudados. Este resultado era esperado, uma vez que a partir da teoria de secagem, quanto maior a temperatura e potência de microondas mais rápida a secagem do material.

Também é observado no diagrama que a potência de microondas exerce maior efeito que a temperatura do ar. A aplicação de microondas no período de taxa decrescente de secagem (proporcionando aquecimento volumétrico do material) resultou em um gradiente de pressão favorável para a transferência de umidade, levando a uma redução significativa no teor de umidade final.

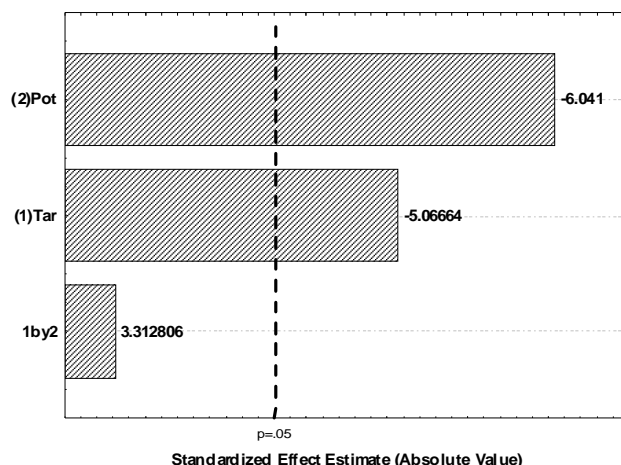
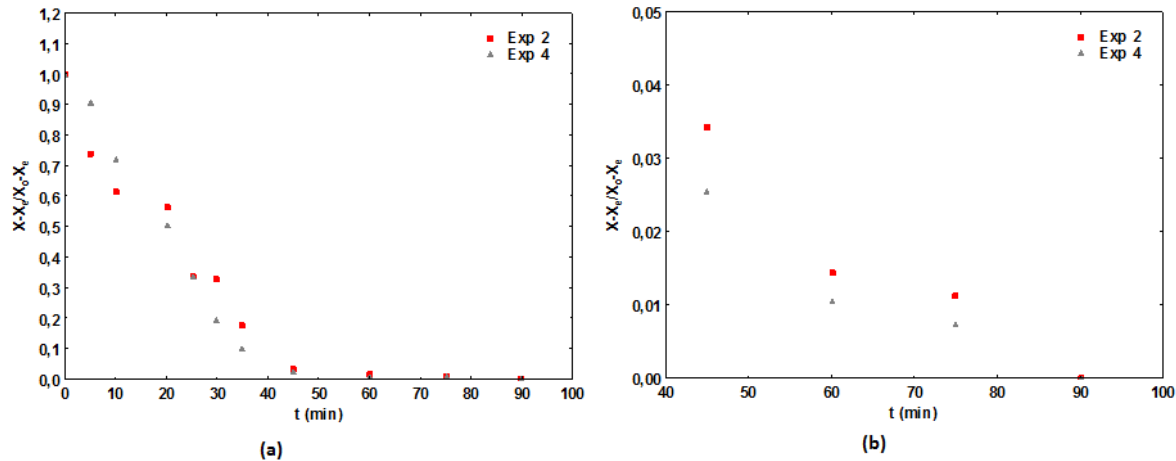
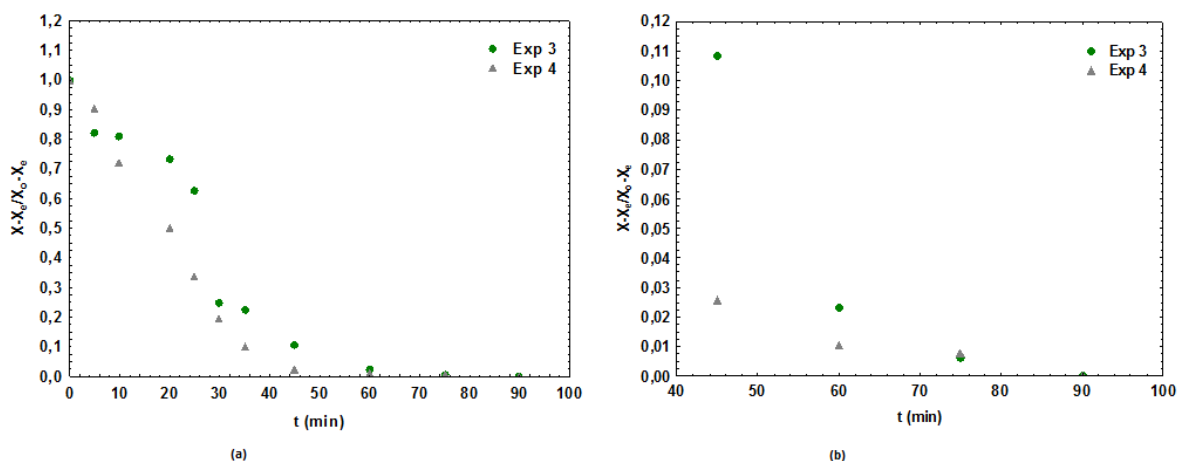


FIGURA 2. Diagrama de Pareto para os efeitos estimados.

Foram obtidas as curvas típicas de secagem, sendo que as mesmas encontram-se ilustradas nas Figuras 3a/3b e 4a/4b. Como esperado, a temperatura mais elevada do ar (Experimento 4, Figuras 3a e 3b) e maior potência de microondas (Experimento 2, Figuras 4a e 4b), levou a um aumento da taxa de evaporação e perda de umidade.



FIGURAS 3a e 3b. Efeito da temperatura do ar na secagem do PHB.



FIGURAS 4a e 4b. Efeito da potência de microondas na secagem do PHB.

CONCLUSÃO

A secagem de partículas de PHB através da combinação da aplicação de microondas em LFPR mostrou-se eficiente, não só em relação a um menor tempo de secagem, mas também devido ao menor teor de umidade final (X_f) obtido, de acordo com o valor recomendado ($< 0,5\%$ b.u.).

Os parâmetros operacionais da secagem (temperatura do ar e potência de microondas) exerceram influência significativa sobre a secagem do PHB a um nível de confiança de 95 %, sendo que o efeito da potência de microondas aplicada foi mais importante do que o da temperatura do ar de entrada.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPQ – PIBIC, pela bolsa concedida.

Ao GEPC – ITAL, pela oportunidade de estágio.

A FAPESP, pelas bolsas concedidas.

REFERÊNCIAS

- BRANDL, H.; GROSS, R. A.; LENZ, R. W.; FULLER, R. C., **Adv. Biochem Eng. Biotech.**, 1990, 41, 77.
- DECAREU, R.; PERTERSON, R. **Microwave Processing and Engineering**; Ellis Horwood: Chichester, U.K., 1986.
- DOI, Y., **Microbial Polyester**. VCH, New York, 1990.
- DROUZAS, A.E.; SCHUBERT, H. Microwave application in vacuum drying of fruits. **Journal of Food Engineering** 1996, 28, 203–209

FENG, H., Tang, J. and CAVALIERI, R. P.(1999) Combined microwave and spouted bed drying of diced apples: effect of drying conditions on drying kinetics and product temperature, **Drying Technology**,17:10.

GAO, Y.; KONG, L.; ZHANG, L.; GONG, Y.; CHEN, G.; ZHAOAND, N.; ZHANG, X. Eur Polym J 2006, 42, 764.

GODOI, F. C. , BOIN, E. A. S. F. , PEREIRA, N. R. and ROCHA, S. C. S.(2010) Fluid Dynamics and Drying of Cohesive Particles of a Biodegradable Polymer (Poly-Hydroxybutyrate) in a Rotating Pulsed Fluidized Bed, **Drying Technology**, 28: 11, 1297-1306.

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**,Vol. 118, 3619–3624 (2010).

MANTELATTO, P.E.; NAZARENO, A.S.D., PHB Industrial S.A., **Process for extracting and recovering polyhydroxyalkanoates (PHAS) from cellular biomass**. Int CI C12P 7=62. U.S. 2008=0193987 A1, 2008.

ZHAO, K.; DENG, Y.; CHEN, J. C.; CHEN, G.-Q. **Biomaterials** 2003, 24, 1041.