

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

SECAGEM DE SÓLIDOS POROSOS GRANULARES

HUGO PERAZZINI

SÃO CARLOS

2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

SECAGEM DE SÓLIDOS POROSOS GRANULARES

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Orientador: Prof. Dr. José Teixeira Freire

Co-Orientador: Prof. Dr. Fábio Bentes Freire

SÃO CARLOS

2014

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

P427ss	<p>Perazzini, Hugo. Secagem de sólidos porosos granulares / Hugo Perazzini. -- São Carlos : UFSCar, 2014. 170 f.</p> <p>Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.</p> <p>1. Transferência de calor. 2. Engenharia química. 3. Meios porosos. 4. Quantidade de movimento. 5. Calor - transmissão. 6. Massa - transferência. I. Título.</p> <p>CDD: 660.28427 (20^a)</p>
--------	--

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE TESE DE HUGO PERAZZINI APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 18 DE JULHO DE 2014.

BANCA EXAMINADORA:



José Teixeira Freire
(orientador), UFSCar



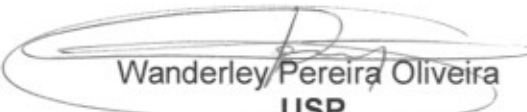
Maria do Carmo Ferreira
UFSCar



Dermeval José Mazzini Sartori
UFSCar



João Claudio Thoméo
UNESP



Wanderley Pereira Oliveira
USP

Este trabalho é dedicado à minha família.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Josemar Perazzini e Dulce de Lurdes do Nascimento Perazzini. Minha gratidão será eterna e, por mais que eu os agradeça, será muito pouco pelo muito que fizeram por mim. Me ensinaram o valor do estudo, do trabalho e da dedicação. À minha irmã Romina Perazzini e à minha tia Florina Maria do Nascimento.

À minha amada, Maisa Tonon Bitti Perazzini, cuja presença é muito importante em minha vida, foi decisiva para que eu concluísse este trabalho. Agradeço não só pelo amor, carinho, dedicação e companheirismo, mas também pelo tempo que foi roubado para me dar o apoio fundamental neste doutorado. Espero um dia que eu possa retribuir tudo o que fez por mim durante todos esses anos juntos.

Ao meu orientador, Professor José Teixeira Freire, pela orientação fraterna, estímulo e pela confiança depositada em mim desde a primeira vez que eu cheguei ao DEQ/UFSCar para a realização do mestrado. Apenas palavras não serão suficientes para agradecer.

Ao meu co-orientador, Professor Fábio Bentes Freire, pela grande amizade e decisiva colaboração na realização do trabalho computacional.

Ao Professor Thiago Faggió de Pádua, pela ajuda na programação em linguagem LabVIEW, a qual foi muito importante na montagem do sistema de aquisição de dados.

Aos demais professores da área de Sistemas Particulados do DEQ/UFSCar, Ronaldo Guimarães Corrêa, Rodrigo Béttega, Dermeval José Mazzini Sartori, Gustavo Dias Maia e Maria do Carmo Ferreira.

Ao Professor José Mansur Assaf, do Laboratório de Catálise do DEQ/UFSCar, pelo valioso auxílio na caracterização dos materiais particulados estudados neste trabalho.

Ao Professor Marcelo Guilherme Guida Mazza, que apesar de não ter acompanhado de perto este trabalho, me ensinou os primeiros passos da pesquisa científica e me apresentou o mundo fascinante da secagem. Seu exemplo, estímulo e orientação na minha graduação foram fundamentais na minha formação acadêmica e profissional.

Ao sempre companheiro, professor, amigo e “padrinho” Robson Costa de Sousa, pelo apoio e pelos incentivos. Precisaria de muitas páginas nesta tese para externar minha gratidão.

Ao amigo Thiago Faheina Chaves pelo importante auxílio na determinação das propriedades estruturais dos materiais particulados estudados neste trabalho.

Aos meus amigos do Centro de Secagem e do DEQ/UFSCar, pelo companheirismo e pelos inesquecíveis momentos de descontração.

Ao CNPq (processo nº 141027/2011-8) e a CAPES pelo auxílio financeiro.

RESUMO

No presente trabalho, os fenômenos de transferência de calor e massa foram estudados experimentalmente durante a secagem de meios porosos quando submetidos a um escoamento monofásico ascendente de ar aquecido. Os meios porosos estudados foram de geometria cilíndrica e não-consolidados de partículas de alumina ativada de diferentes diâmetros. Preliminarmente, o sistema particulado foi caracterizado com base na obtenção de suas principais propriedades físicas, térmicas e estruturais. Os experimentos de secagem em camada espessa e camada delgada consistiram na obtenção de isotermas de sorção em diferentes condições operacionais e na determinação de dados de temperatura e umidade em função do tempo para um meio poroso insaturado. Os perfis unidirecionais de temperatura foram obtidos a partir de um conjunto de termopares inseridos no corpo poroso, enquanto que dados de umidade do material em função do tempo foram determinados por gravimetria. O conceito da análise de séries temporais foi aplicado para investigar a variação dos dados observados experimentalmente. Paralelamente, o problema de secagem foi estudado teoricamente com base no contexto a uma fase da formulação pseudo-homogênea, o que levou à estimação de parâmetros de transporte de interesse para duas situações distintas: presença da resistência externa à transferência e condição de equilíbrio interfacial. Os coeficientes de transporte foram tratados como constantes ou variáveis ao longo do processo de secagem e verificado o ajuste proporcionado pelo modelo difusivo para essas duas abordagens. Os principais mecanismos difusivos de transferência de massa foram estimados com o intuito de identificar o mecanismo limitante e também se a cinética de secagem é controlada pela difusão na partícula ou nos interstícios do meio poroso. Os resultados obtidos mostraram que a secagem dos meios porosos estudados é controlada pela resistência externa à transferência de calor e massa e que a formulação pseudo-homogênea apresentou restrições para a situação na qual o equilíbrio interfacial é admitido no sistema. Verificou-se que a difusividade efetiva de umidade dos meios porosos é uma média harmônica de todos os mecanismos difusivos existentes, sendo ambas as características das partículas e do meio poroso, importantes no processo de secagem.

ABSTRACT

In the present work, an experimental study about heat and mass transfer phenomena was carried out during drying of porous media when subjected to an upward flow of heated air. The cylindrical porous media consisted of non-consolidated particles of activated alumina of several diameters. The particulate system was initially characterized based on the achievement of its main physical, thermal and structural properties. The drying experiments consisted of obtaining sorption isotherms at different operational conditions and in determining moisture and temperature data versus time. The temperature profiles were obtained by thermocouples inserted in the porous body and the moisture content data by the gravimetric method. The concept of time in series analysis was applied to determine the stationarity of the experimental data. The drying of the porous media was studied theoretically based on the context of the pseudo-homogeneous formulation, which led to the estimation of transport parameters of interest considering two situations: the presence of the external resistance to mass transfer and the interfacial equilibrium condition. The estimated transport coefficients were analyzed as constant or variable throughout the drying process. The diffusive mechanisms of mass transfer were estimated in order to identify the limiting one in drying. According to the results obtained, the vapor flux is controlled by liquid superficial diffusion into the particle. However, it was found that the effective moisture diffusivity is a harmonic mean of all the diffusive mechanisms, being the all type of moisture diffusivity of both particles and the porous medium important parameters in drying. The results showed that the drying of the porous medium studied is controlled by external resistance of heat and mass transfer. The pseudo-homogeneous formulation presented restrictions for the situation in which the interfacial equilibrium is admitted in the drying problem.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Imagem de um volume de controle de um meio poroso insaturado	7
Figura 2.2 – Exemplo de secagem de um meio poroso insaturado	11
Figura 2.3 – Esquema simplificado de uma rede neural.....	39
Figura 3.1 – Sistema para a saturação das partículas de alumina.....	42
Figura 3.2 – Arranjo cúbico de partículas em um leito fixo (vista superior, inferior e lateral)	50
Figura 3.3 – Sistema experimental para a determinação da condutividade térmica na estagnação	53
Figura 3.4 – Difractogramas das partículas de alumina por DRX	56
Figura 3.5 – Microfotografias das partículas de alumina obtidas pelo MEV	59
Figura 3.6 – Isoterma de dessorção e adsorção de N ₂ para diâmetro de partícula de 2,80 mm	59
Figura 3.7 – Distribuição de tamanho de poros das partículas de alumina	60
Figura 4.1 – Gerador automático de isotermas Aquasorp da Decagon Devices Inc	70
Figura 4.2 – Figura 4.2: Isotermas de adsorção (a) e dessorção (b) para diâmetro de partícula igual a 4,00 mm.....	72
Figura 4.3 – Esquema do fenômeno de quimissorção nas partículas de alumina	74
Figura 4.4 – Esquema do fenômeno de fisissorção nas partículas de alumina.....	74
Figura 4.5 – Mecanismos predominantes na adsorção de umidade em partículas de alumina	76
Figura 4.6 – Influência do diâmetro de partícula na dessorção de umidade a 20°C	76
Figura 4.7 – Presença da histerese nos dados de sorção de umidade para a monocamada de partículas de alumina de $d_p = 3,35\text{mm}$ a 20°C.....	77
Figura 4.8 – Influência Histerese no processo de sorção para temperatura do sistema de 20°C	77
Figura 4.9 – Forma da curva de equilíbrio de dessorção a 30°C para partículas de 2,80 mm de diâmetro.....	78
Figura 4.10 – Calor de vaporização para $d_p = 3,35\text{ mm}$	78
Figura 4.11 – Calor isostérico para $d_p = 3,35\text{ mm}$	79
Figura 4.12 – Dados preditos e observados de umidade de equilíbrio para $d_p = 3,35\text{ mm}$ e $T = 30^\circ\text{C}$ (dessorção)	80
Figura 4.13 – Dados preditos e observados de umidade de equilíbrio para $d_p = 3,35\text{ mm}$ e $T = 30^\circ\text{C}$ (adsorção).....	80

Figura 5.1 – Esquema da unidade experimental de secagem desenvolvida	84
Figura 5.2 – Detalhes adicionais da célula de medidas	87
Figura 5.3 – Distribuição axial de termopares ao longo do meio poroso	89
Figura 5.4 – Detalhes da célula de medidas	89
Figura 5.5 – Temperatura em função do tempo para diferentes espessuras de meio poroso ...	90
Figura 5.6 – Detalhes da célula de medidas seccionada.....	92
Figura 5.7 – Umidade em função do tempo para diferentes espessuras de meio poroso	93
Figura 5.8 – Aparato experimental utilizado para a determinação da umidade do gás.....	94
Figura 5.9 – Umidade absoluta do gás em função do tempo para diferentes espessuras de meio poroso	95
Figura 5.10 – Esquema do fluxo de calor através de meios porosos saturados de ar.....	105
Figura 6.1 – Temperatura em função do tempo para o meio poroso saturado se ar.....	114
Figura 6.2 – Temperatura em função do tempo para o meio poroso insaturado	114
Figura 6.3 – Distribuição de temperatura para o meio poroso insaturado.....	116
Figura 6.4 – Dados preditos e observados de temperatura em função do tempo para o meio poroso insaturado	119
Figura 6.5 – Dados preditos e observados de temperatura em função do tempo para o meio poroso saturados de ar	119
Figura 6.6 – Massa da amostra em função do tempo nos instantes finais da secagem	121
Figura 6.7 – Determinação da condição “estacionária”	123
Figura 6.8 – ACF para um conjunto de dados de número 50 a 72	124
Figura 6.9 – ACF para um conjunto de dados de número 65 a 72	124
Figura 6.10 – Fluxo de vapor parametrizado na velocidade do ar ($d_p = 2,80 \text{ mm}$)	126
Figura 6.11 – Fluxo de vapor parametrizado na temperatura do ar ($d_p = 2,80 \text{ mm}$)	126
Figura 6.12 – Fluxo de vapor para meios com diferentes porosidades ($T_g = 40^\circ\text{C}$ e $v_g = 3,5 \text{ m s}^{-1}$).....	129
Figura 6.13 – Umidade do meio poroso em função do tempo parametrizada na velocidade do ar de $0,5 \text{ m/s}$	131
Figura 6.14 – Umidade do meio poroso em função do tempo parametrizada na velocidade do ar de $3,5 \text{ m/s}$	131
Figura 6.15 – Umidade do meio poroso em função do tempo parametrizada na temperatura do ar de 40°C	131
Figura 6.16 – Umidade do meio poroso em função do tempo parametrizada na temperatura do ar de 70°C	131

Figura 6.17 – Dados observados e preditos de umidade em função do tempo considerando a resistência externa desprezível: (a) $T_g = 40^\circ\text{C}$, $v_g = 3,5 \text{ m s}^{-1}$; (b) $T_g = 40^\circ\text{C}$, $v_g = 0,5 \text{ m s}^{-1}$	134
Figura 6.18 – Equivalência entre as curvas simuladas pelo modelo difusivo com base no número de Fourier ($T_g = 40^\circ\text{C}$).....	137
Figura 6.19 – Difusividade efetiva de líquido em função da velocidade do ar de secagem...	137
Figura 6.20 – Dados observados e preditos de umidade em função do tempo considerando a resistência externa à transferência de massa: (a) $T_g = 40^\circ\text{C}$, $v_g = 3,5 \text{ m s}^{-1}$; (b) $T_g = 40^\circ\text{C}$, $v_g = 0,5 \text{ m s}^{-1}$	138
Figura 6.21 – Equivalência entre as curvas simuladas pelo modelo difusivo com base no número de Fourier ($T_g = 40^\circ\text{C}$).....	140
Figura 6.22 – Difusividade efetiva em função do tempo estimada a partir de diferentes metodologias: (a) Reyes, Alvarez e Marquadt (2002); (b) Zogzas e Maroulis (1996); (c) Efremov et al. (2008); (d) Vagenas e Karathanos (1991); (e) Alvarez e Legues (1991); (f) Yamamoto (1991)	142
Figura 6.23 – Dados de umidade observados e preditos pelo modelo difusivo quando a difusividade efetiva é considerada variável: (a) $T_g = 40^\circ\text{C}$, $v_g = 3,5 \text{ m s}^{-1}$; (b) $T_g = 40^\circ\text{C}$, $v_g = 0,5 \text{ m s}^{-1}$	144
Figura 6.24 – Curvas normalizadas de secagem: (a) temperatura do gás; (b) velocidade do gás	153
Figura 6.25 – Curvas normalizadas de secagem para o diâmetro de partícula.....	154

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Sumário de resultados da análise de textura das partículas de alumina	61
Tabela 3.2 – Dimensões e fatores de forma das partículas de alumina	62
Tabela 3.3 – Propriedades físicas e estruturais das partículas de alumina	62
Tabela 3.4 – Propriedades físicas e estruturais do meio poroso constituído de partículas de $d_p=2,80$ mm.....	64
Tabela 3.5 – Propriedades físicas e estruturais do meio poroso constituído de partículas de $d_p=3,35$ mm.....	64
Tabela 3.6 – Propriedades físicas e estruturais do meio poroso constituído de partículas de $d_p=4,00$ mm.....	64
Tabela 3.7 – Condutividade térmica efetiva na estagnação.....	66
Tabela 5.1 – Dados para o cálculo dos números adimensionais	104
Tabela 6.1 – Estimativa da difusividade térmica efetiva para meio poroso insaturado.	118
Tabela 6.2 – Estimativa da difusividade térmica efetiva para meio poroso saturado de ar ...	118
Tabela 6.3 – Condições operacionais de secagem.....	120
Tabela 6.4 – Mecanismos de transferência de massa para uma única partícula ($T_g = 40^\circ\text{C}$, $v_g = 3,5 \text{ m s}^{-1}$).....	148
Tabela 6.5 – Mecanismos de transferência de massa para um meio poroso ($T_g = 40^\circ\text{C}$, $v_g = 3,5 \text{ m s}^{-1}$).....	148

NOMENCLATURA

SÍMBOLOS

a_m	Área específica do meio [$L^2 L^{-3}$]
a_w	Atividade de água [-]
a_p	Área da partícula [L^2]
A	Área [L^2]
c	Parâmetro adimensional [-]
$c_{p,f}$	Calor específico do fluido [$L^2 T^{-2} \theta^{-1}$]
$c_{p,s}$	Calor específico do sólido [$L^2 T^{-2} \theta^{-1}$]
$c_{p,s}^s$	Calor específico do sólido seco [$L^2 T^{-2} \theta^{-1}$]
$c_{p,v}$	Calor específico do vapor d'água [$L^2 T^{-2} \theta^{-1}$]
$c_{p,g}^s$	Calor específico do gás seco [$L^2 T^{-2} \theta^{-1}$]
$c_{p,g}^u$	Calor específico do gás úmido [$L^2 T^{-2} \theta^{-1}$]
C	Concentração [$M L^{-3}$]
C_l	Concentração de líquido [$M L^{-3}$]
$C_{l,eq}$	Concentração de líquido no equilíbrio [$M L^{-3}$]
$C_{l,s}$	Concentração de líquido na superfície [$M L^{-3}$]
C_v	Concentração de vapor [$M L^{-3}$]
$C_{v,s}$	Concentração de vapor na superfície [$M L^{-3}$]
$C_{v,sat}$	Concentração de vapor na saturação [$M L^{-3}$]
CI	Intervalo de confiança [-]
d_{eq}	Diâmetro equivalente [L^3]
d_p	Diâmetro da partícula [L^3]
d_{poro}	Diâmetro de poro [L^3]
D	Difusividade [$L^2 T^{-1}$]
D_a	Difusividade aparente [$L^2 T^{-1}$]
D_{eff}^*	Difusividade efetiva modificada [$L^2 T^{-1}$]
$D_{eff,A}$	Difusividade efetiva genérica de uma espécie A [$L^2 T^{-1}$]
$D_{eff,G}$	Difusividade efetiva global [$L^2 T^{-1}$]
$D_{eff,l}$	Difusividade efetiva de líquido [$L^2 T^{-1}$]

$D_{\text{eff,k}}$	Difusão efetiva de Knudsen [$L^2 T^{-1}$]
$D_{\text{eff,s}}$	Difusão efetiva superficial [$L^2 T^{-1}$]
$D_{\text{eff,v}}$	Difusão efetiva de vapor [$L^2 T^{-1}$]
$D_{\text{eff,v}}^*$	Difusividade de vapor equivalente [$L^2 T^{-1}$]
D_h	Difusividade hidráulica [$L^2 T^{-1}$]
D_l	Difusividade de líquido [$L^2 T^{-1}$]
D_T	Difusividade total [$L^2 T^{-1}$]
D_v	Difusividade de vapor [$L^2 T^{-1}$]
$D_{v,0}$	Difusividade de vapor no ar [$L^2 T^{-1}$]
D_0	Fator pré-exponencial [$L^2 T^{-1}$]
$D_{0,A}$	Difusão de uma espécie A no ar [$L^2 T^{-1}$]
D_Λ	Coefficiente de difusão da teoria do regime regular [$L^2 T^{-1}$]
e_z	Vetor unitário na direção vertical apontado para cima [-]
E_a	Energia de ativação [$M L^2 T^{-2} \text{MOL}^{-1}$]
f	Fração de sólidos [-]
\hat{f}	Taxa de secagem normalizada [-]
F	Fluxo molar [$\text{MOL L}^{-2} \theta^{-1}$]
G	Parâmetro adimensional do método de Dincer [-]
g	Aceleração gravitacional [$L^2 T^{-1}$]
h	Coefficiente convectivo de transferência de calor [$M T^{-3} \theta^{-1}$]
h_m	Coefficiente convectivo de transferência de massa [$M T^{-1}$]
h_m^*	Coefficiente convectivo de transferência de massa crítico [$M T^{-1}$]
$h_{m,0}$	Coefficiente convectivo de transferência de massa para $Sh=0$ [$M T^{-1}$]
h_p	Coefficiente de transferência de calor [$M T^{-3} \theta^{-1}$]
I	Termo de fonte [$M L^{-3} \theta^{-1}$]
J	Fluxo mássico [$M L^{-2} T^{-1}$]
J_v	Fluxo de vapor [$M L^{-2} T^{-1}$]
J_l	Fluxo de líquido [$M L^{-2} T^{-1}$]
k	Condutividade térmica [$M L^{-2} T^{-1}$]
k_{21}	Coefficiente de acoplamento [vários]
k_{22}	Coefficiente de acoplamento [vários]
k_{23}	Coefficiente de acoplamento [vários]
$k_{//}$	Condutividade térmica paralela à velocidade do fluido [$M L T^{-3} \theta^{-1}$]

k_{\perp}	Condutividade térmica normal à velocidade do fluido [$M L T^{-3} \theta^{-1}$]
k_{eff}	Condutividade térmica efetiva [$M L T^{-3} \theta^{-1}$]
$k_{eff,0}$	Condutividade térmica na estagnação [$M L T^{-3} \theta^{-1}$]
k_f	Condutividade térmica do fluido [$M L T^{-3} \theta^{-1}$]
k_g	Condutividade térmica do gás [$M L T^{-3} \theta^{-1}$]
k_l	Condutividade térmica do líquido [$M L T^{-3} \theta^{-1}$]
k_m	Constante cinética [T^{-1}]
k_s	Condutividade térmica do sólido [$M L T^{-3} \theta^{-1}$]
K	Permeabilidade [L^2]
K_h	Permeabilidade hidráulica [$M L T^{-3} \theta^{-1}$]
K_n	Número de Knudsen [-]
K_y	Coefficiente global de transferência de massa [$M L^2 T^{-1}$]
L	Espessura [L]
m	Força resistiva [-]
m_s	Massa de sólido [M]
\dot{m}_v	Fluxo mássico de vapor [$M L^{-2} T^{-1}$]
$\dot{m}_{v,I}$	Fluxo mássico de vapor no período constante [$M L^{-2} T^{-1}$]
n	Número de termos da série infinita [-]
N	Número de observações [-]
N_p	Número de partículas [-]
P	Pressão [$M L^{-1} T^{-2}$]
P_{ref}	Pressão de referência [$M L^{-1} T^{-2}$]
P_v	Pressão de vapor [$M L^{-1} T^{-2}$]
$P_{v,sat}$	Pressão de vapor na saturação [$M L^{-1} T^{-2}$]
P_0	Pressão de referência [$M L^{-1} T^{-2}$]
PM_g	Peso molecular do gás [$M MOL^{-1}$]
PM_{H_2O}	Peso molecular da água [$M MOL^{-1}$]
PM_v	Peso molecular do vapor [$M MOL^{-1}$]
q	Fluxo de calor [$M T^{-3}$]
Q_{st}	Calor isostérico de sorção [$M L^2 T^{-2} MOL^{-1}$]
r	Raio, coordenada radial [L]
r_{poro}	Raio de poro [L]

R	Constante dos gases ideais [M L ²]
s	Fator cinético [T ⁻¹]
S	Saturação [L ³ L ⁻³]
SE	Erro padrão [-]
t	Tempo [T]
t ₀	Tempo inicial
T	Temperatura [θ]
T _f	Temperatura do fluido [θ]
T _g	Temperatura do gás [θ]
T _{ref}	Temperatura de referência [θ]
T _s	Temperatura do sólido, temperatura da superfície [θ]
T _{sat}	Temperatura na saturação [θ]
T ₀	Temperatura inicial [θ]
T _∞	Temperatura no ambiente [θ]
U	Coeficiente global de transferência de calor [M T ³ θ]
U _a	Umidade absoluta do ar [M M ⁻¹]
v	Velocidade [L T ⁻¹]
v _f	Velocidade do fluido [L T ⁻¹]
v _g	Velocidade do gás [L T ⁻¹]
v _i	Velocidade intersticial [L T ⁻¹]
v _s	Velocidade superficial [L T ⁻¹]
V _m	Volume do meio [L ³]
V _M	Volume molar de nitrogênio líquido [L ³]
V _r	Volume real [L ³]
V _p	Volume da partícula [L ³]
V _{poro}	Volume de poro [L ³]
V _t	Volume total [L ³]
w	Variável observada [vários]
x	Coordenada axial [-]
X	Umidade em base seca [M M ⁻¹]
X _{eq}	Umidade de equilíbrio [M M ⁻¹]
X ₀	Umidade inicial [M M ⁻¹]
X [*]	Umidade adimensional [-]

\bar{X}	Umidade média [$M M^{-1}$]
y	Coordenada espacial [-]
Y_{eq}	Umidade de equilíbrio [$M M^{-1}$]
$Y_{g,sat}$	Umidade do gás na saturação [$M M^{-1}$]
$Y_{g,sup}$	Umidade do gás na superfície [$M M^{-1}$]
$Y_{g,\infty}$	Umidade do gás de secagem [$M M^{-1}$]
z	Coordenada espacial [-]

SÍMBOLOS GREGOS

α_{eff}	Difusividade térmica efetiva [$L^2 T^{-1}$]
β	Parâmetro estrutural [-]
β_c	Parâmetro estrutural do capilar [-]
γ	Tensão superficial no ponto de bolha [$M T^{-2}$]
δ	Fator constrictividade [-]
δ_c	Comprimento característico [L]
ε	Porosidade [-]
ε_m	Porosidade do meio [-]
ε_p	Porosidade da partícula [-]
η	Conteúdo de umidade característico [-]
κ	Coefficiente global de transferência de massa da abordagem a duas fases [$M L^2 T^{-1}$]
λ_n	Raízes da equação transcendental [-]
μ_f	Viscosidade do fluido [$M L^{-1} T^{-1}$]
μ_g	Viscosidade do gás [$M L^{-1} T^{-1}$]
ξ	Perímetro [L]
ρ	Massa específica [$M L^{-3}$]
ρ_{ap}	Massa específica aparente [$M L^{-3}$]
ρ_f	Massa específica do fluido [$M L^{-3}$]
ρ_g	Massa específica do gás [$M L^{-3}$]
ρ_g^s	Massa específica do gás seco [$M L^{-3}$]
ρ_g^u	Massa específica do gás úmido [$M L^{-3}$]
ρ_{H_2O}	Massa específica da água [$M L^{-3}$]

ρ_l	Massa específica do líquido [M L ⁻³]
ρ_m	Massa específica do meio poroso [M L ⁻³]
ρ_m^u	Massa específica do meio poroso úmido [M L ⁻³]
ρ_r	Massa específica real [M L ⁻³]
ρ_s	Massa específica do sólido [M L ⁻³]
$\rho_{v,s}$	Concentração mássica de vapor na superfície [M L ⁻³]
$\rho_{v,\infty}$	Concentração mássica de vapor no ambiente [M L ⁻³]
ζ	Constante de Euler-Mascheroni ($\approx 0,5772$) [-]
σ	Tempo característico [T]
σ^2	Variância explicada [-]
τ	Tortuosidade [-]
τ_m	Tortuosidade do meio poroso [-]
φ	Umidade relativa [-]
ψ	Potencial matricial [L ³ L ⁻³]
ϑ	Circularidade [-]
ϕ	Esfericidade [-]
Γ	Espaçamento da camada [-]
ΔH_v	Calor latente de vaporização da água [L ² T ²]
Θ	Tempo adimensional [-]
Λ	Parâmetro da teoria do regime regular [-]
Π	Parâmetro de transporte genérico [vários]
Φ	Potencial de umidade [-]
ℓ	Comprimento característico [L]

NÚMEROS ADIMENSIONAIS

Bi	Número de Biot [-]
Bi_m	Número de Biot mássico [-]
Bi^*	Número de Biot Crítico [-]
Bi_m^*	Número de Biot mássico modificado [-]
Fo	Número de Fourier [-]
Ki	Número de Kirpichev [-]
Nu	Número de Nusselt [-]
NTU	Número de unidades de transferência [-]

Pr Número de Prandtl [-]
Re Número de Reynolds [-]
Sc Número de Schmidt [-]
Sh Número de Sherwood [-]

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	4
2.1 Introdução.....	4
2.2 Generalidades da secagem de meios porosos	10
2.3 Mecanismos de transferência de umidade	12
2.4 Formulação pseudo-homogênea	16
2.4.1 Formulação clássica.....	16
2.4.2 O transporte de líquido-vapor.....	22
2.5 Relações de equilíbrio termodinâmico	27
2.6 Os parâmetros de transporte	29
2.7 Dependência da difusividade efetiva com a umidade do meio poroso.....	32
2.8 Curva característica de secagem (CCS).....	37
2.9 Redes neurais artificiais.....	38
3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL PARTICULADO	41
3.1 Introdução.....	41
3.2 Sistema particulado	41
3.3 Métodos de caracterização	43
3.3.1 Caracterização das partículas.....	43
3.3.1.1 Composição química	43
3.3.1.2 Morfologia	44
3.3.1.3 Textura.....	45
3.3.1.4 Dimensões características.....	46
3.3.1.5 Circularidade	46
3.3.1.6 Esfericidade	46
3.3.1.7 Massa específica.....	47
3.3.1.8 Porosidade	47
3.3.1.9 Calor específico	48
3.3.2 Caracterização dos meios porosos.....	48

3.3.2.1 Massa específica do meio poroso	49
3.3.2.2 Porosidade do meio poroso	49
3.3.2.3 Tamanho dos poros.....	49
3.3.2.4 Tortuosidade	51
3.3.2.5 Quantidade de partículas	51
3.3.2.6 Espaçamento da camada.....	52
3.3.2.7 Área específica	52
3.3.2.8 Permeabilidade	52
3.3.2.9 Condutividade térmica na estagnação	53
3.3.2.10 Diâmetro equivalente.....	55
3.4 Erro experimental	55
3.5 Análise e apresentação de resultados.....	56
3.5.1 Caracterização das partículas.....	56
3.5.2 Caracterização dos meios porosos.....	63
3.6 Conclusões.....	66
4 ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO	68
4.1 Introdução.....	68
4.2 Metodologia experimental.....	69
4.3 Análise dos resultados	71
4.3.1 Resultados experimentais	71
4.3.2 Propriedades termodinâmicas.....	78
4.3.3 Ajuste de modelos	79
4.4 Conclusões.....	82
5 DETERMINAÇÃO DA CAMADA DELGADA	83
5.1 Introdução.....	83
5.2 Abordagem experimental	84
5.2.1 Determinação da temperatura do meio poroso.....	88
5.2.2 Determinação da umidade do meio poroso	91
5.2.3 Determinação da umidade do gás.....	94
5.3 Abordagem teórica	97
5.3.1 Números adimensionais.....	97
5.3.2 Estimação dos adimensionais	103

5.4 Conclusões.....	111
6 TRANSFERÊNCIA SIMULTÂNEA DE CALOR E MASSA	113
6.1 Introdução.....	113
6.2 Experimentos térmicos	113
6.2.1 Resultados experimentais	113
6.2.2 Estimação da difusividade térmica efetiva	116
6.3 Experimentos de secagem	120
6.3.1 Resultados experimentais	120
6.3.1.1 Determinação da massa final da amostra	120
6.3.1.2 Fluxo de vapor.....	125
6.3.1.3 Cinética de secagem	130
6.3.2 Estimação da difusividade efetiva	133
6.3.2.1 Difusividade efetiva constante.....	133
6.3.2.2 Difusividade efetiva função da umidade	141
6.3.2.3 Mecanismos de transferência de umidade	147
6.3.3 Curva característica de secagem.....	153
6.4 Conclusões.....	156
7 CONCLUSÕES DA TESE.....	158
8 SUGESTÕES	161
REFERÊNCIAS	162

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O escoamento de fluidos e os fenômenos de transferência de calor e massa em meios porosos estão presentes nas mais variadas áreas que envolvem a ciência e a tecnologia.

Dentre uma vasta gama de aplicações científicas e tecnológicas dos fenômenos de transporte em meios porosos, têm-se alguns processos que ocorrem na natureza, como por exemplo, a infiltração de água em solos, e algumas das operações unitárias muito empregadas nos ramos da engenharia química, como os processos de umidificação, extração, lixiviação, absorção, adsorção, destilação e secagem.

A secagem é uma operação que possui grande importância em diferentes transformações industriais e na conservação de produtos agrícolas, bem como na preservação de alimentos. Este processo envolve a transferência simultânea de calor e massa entre o ar, geralmente aquecido, e um material úmido. O ar utilizado na secagem consiste de uma mistura de gases (ar seco e vapor d'água) que pode conter até cerca de 4% umidade (em massa) em sua composição. A umidade contida no gás não é interessante para determinados processos industriais, principalmente para a secagem, uma vez que o ar úmido pode exercer influência na qualidade do produto final e na eficiência do processo. A utilização de ar com baixo conteúdo de umidade inicial é interessante para reduzir o tempo total de processo, minimizar custos operacionais, promover um aumento da capacidade de secagem, proporcionar um melhor controle das variáveis operacionais de entrada e aprimorar a qualidade do produto final.

A umidade é removida do ar usualmente em colunas recheadas com material particulado adsorvente de elevada porosidade e área superficial. Ao percolar o leito, a fase gasosa entra em contato com a fase particulada e as moléculas de água contidas no ar são atraídas às superfícies das partículas e retidas em seus poros devido a forças atrativas de natureza física e química. Uma vez parcialmente saturados de umidade, as colunas de adsorção precisam ser regeneradas termicamente para que possam ser novamente utilizadas na dessecção do ar úmido. Uma das maneiras de se realizar a regeneração é por meio de técnicas de secagem.

O estudo da secagem de uma coluna de adsorção que se caracteriza como um leito fixo constituído por um conjunto de partículas pode se revelar muito difícil mediante inúmeros

fatores. Quando este sistema é submetido a um escoamento monofásico ascendente de ar, por exemplo, ar percola os espaços vazios interconectados do leito, mas os vazios que não se comunicam entre si impõem uma resistência ao escoamento do fluido e ocasiona mudanças significativas em sua trajetória e uma variação contínua de permeabilidade, caracterizando este sistema como um meio poroso.

Durante a secagem de um meio poroso constituído por uma fase sólida, uma fase líquida e uma fase gasosa, no qual o corpo poroso é dito insaturado, são estabelecidos fenômenos complexos de transporte de quantidade de movimento, calor e massa. O meio poroso pode ser heterogêneo quanto à distribuição de poros, podendo variar na forma e tamanho, resultando em um sistema totalmente anisotrópico. Os obstáculos físicos impostos pela estrutura do meio ao escoamento do ar ocasionam a perda de carga no sistema. A diferença de temperatura entre a fase sólida e fluida provoca a transferência de calor entre as fases sob a ação de mecanismos de condução e convecção. A diferença de concentração de umidade entre as fases favorece a transferência de massa na forma de líquido e vapor entre ambas sob a ação de diferentes mecanismos de transporte. Em determinados estágios da secagem, parte da umidade se encontra na fase líquida e parte na fase vapor misturada à fase gasosa. Umidade na fase vapor se movimenta em relação ao ar por difusão nos poros das partículas (fase sólida) e ao longo dos interstícios do meio poroso. O líquido, por sua vez, se movimenta devido à presença de forças internas e externas.

A compreensão de todos os fenômenos envolvidos na secagem de meios porosos, por sua vez, é fundamental para questões relacionadas ao projeto e operação de colunas de adsorção, por exemplo. Além disso, por estarem os fenômenos de transporte em meios porosos presentes em diversas aplicações tecnológicas, pesquisas relacionadas a este tema são muito importantes, pois são base fundamental para a compreensão destes fenômenos que se estabelecem em sistemas que envolvem outros sistema particulados.

Com base no contexto apresentado, o propósito deste trabalho foi estudar a transferência simultânea de calor e massa em meios porosos submetidos a um escoamento monofásico ascendente de ar aquecido. Os meios porosos, de geometria cilíndrica, consistiram de um leito fixo recheado com partículas porosas de compostos inorgânicos adsorventes (alumina ativada).

Para que objetivo proposto fosse atingido, foram realizados estudos teóricos e experimentais, os quais serão apresentados nesta tese em seis capítulos principais.

O capítulo 2 apresenta a abordagem teórica da secagem de meios porosos, no qual a transferência simultânea de calor e de massa é tratada com base na formulação pseudo-homogênea (modelo a uma fase).

O capítulo 3 trata dos estudos de caracterização das partículas de alumina, bem como de um conjunto destas partículas, o que possibilitou a determinação de suas principais propriedades físicas, térmicas e estruturais.

O capítulo 4 refere-se à determinação das relações de equilíbrio termodinâmico entre o meio poroso e o ar, investigadas com base na obtenção de isotermas de equilíbrio de adsorção e dessorção por um método experimental que combina os métodos estático e dinâmico.

O capítulo 5 diz respeito à verificação da aproximação do problema para a condição de camada delgada com base na determinação de dados de temperatura em função do tempo para os meios porosos e na obtenção de dados de umidade em função do tempo para os meios porosos e também para o ar de secagem.

Finalmente, no capítulo 6, os fenômenos de transferência de calor e massa foram analisados a partir de dados experimentais de secagem com base na estimação de parâmetros fundamentados no contexto da abordagem a uma fase.

As principais conclusões e sugestões para trabalhos futuros são apresentadas nos capítulos 7 e 8, respectivamente.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Introdução

Na concepção deste trabalho, entende-se como um meio poroso um sistema constituído por uma mistura entre uma fase fluida e uma fase sólida. A fase sólida é considerada como rígida e isotrópica, com espaços vazios (poros) em seu interior, através dos quais uma fase fluida escoar. À medida que ocorre o escoamento de um determinado fluido nos interstícios da matriz sólida porosa, uma resistência ao transporte da fase fluida é imposta pela estrutura da fase sólida, impedindo um escoamento ordenado do fluido ao longo da matriz.

Os meios porosos podem ser caracterizados como homogêneos ou heterogêneos, podendo ser classificados como indeformáveis ou deformáveis, conferindo a característica anisotrópica e apresentar características físicas e estruturais distintas. São exemplos de meios porosos alguns materiais industrializados (tecidos, papel, filtros, esponjas e cerâmicas), materiais da construção civil (tijolos e blocos de concreto) e produtos agrícolas (grãos e frutas). Os meios porosos também estão presentes na natureza, como em rochas, solos, minerais, entre outros. Na engenharia química, os meios porosos possuem aplicação em leitos empacotados ou de recheios, tradicionalmente utilizados em processos que envolvem reações químicas e também em operações de destilação, adsorção, extração, filtração e secagem.

Quando os poros disponíveis de um meio poroso estão completamente preenchidos por um gás (ou uma mistura de gases) ou por um líquido, como é o caso de processos que envolvem o escoamento monofásico de ar ou água em leito fixo (FREIRE, 1982; THOMÉO e FREIRE, 2000), o corpo é dito saturado de ar, ou saturado de água. Para ambas as situações, a equação do movimento para um fluido newtoniano que percola uma matriz porosa rígida, isotrópica, homogênea e em repouso é da forma:

$$\varepsilon \cdot \rho \left[\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\nabla \vec{v}) \vec{v} \right] = -\nabla P - \vec{m} + \rho \cdot \vec{g} \quad (2.1)$$

A força resistiva \vec{m} é a força exercida pelo meio poroso sobre o fluido e depende de fatores estruturais da matriz porosa, da velocidade e das propriedades do fluido, sendo conhecida por (MASSARANI, 1989; 2002):

$$\vec{m} = \frac{\mu_f}{K} \left[1 + \frac{c \cdot \rho_f \sqrt{K} \|\varepsilon \cdot \vec{v}\|}{\mu_f} \right] \varepsilon \cdot \vec{v} \quad (2.2)$$

A Equação de Darcy, amplamente utilizada em estudos de fluidodinâmica em meios porosos, é a forma simplificada da equação do movimento e fundamenta-se no princípio de que a velocidade do fluido em qualquer ponto do sistema é igual à velocidade média do mesmo, dando origem a Equação (2.3). Deste modo, todo o lado esquerdo da Equação (2.3) (que significa o termo inercial) é igual a zero. Segundo Massarani (2002), a maioria dos problemas relativos ao escoamento de fluidos em meios porosos pode ser resolvida considerando esta aproximação.

$$0 = -\nabla P - \vec{m} + \rho \cdot \vec{g} \quad (2.3)$$

O estudo da transferência de calor em meios porosos saturados de ar ou saturados de água tem por objetivo determinar a distribuição de temperatura do meio na presença de escoamento monofásico ou bifásico, tanto em regime transiente, quanto em estado estacionário, uma vez conhecidas as características termofísicas do corpo, tais como porosidade, condutividade térmica, diâmetro, forma e tamanho das partículas, bem como as propriedades do fluido, como condutividade térmica, velocidade mássica, calor específico e viscosidade. A descrição matemática da transferência de calor em meios porosos é feita, basicamente, segundo duas abordagens principais: a abordagem a uma fase e a abordagem a duas fases.

No modelo a uma fase, as temperaturas das fases sólida e fluida são consideradas iguais em qualquer ponto do sistema. Neste enfoque, todos os mecanismos de transferência de calor existentes são englobados em um único parâmetro térmico: a condutividade térmica efetiva. Logo, o meio poroso é considerado como pseudo-homogêneo e a transferência de calor é representada matematicamente pela equação de condução de calor de Fourier (Equação 2.4), utilizada como equação constitutiva.

$$\bar{q} = -k_{\text{eff}} \cdot \nabla T \quad (2.4)$$

O modelo a duas fases, por sua vez, é mais realista, pois considera o meio poroso como um sistema heterogêneo quanto ao número de fases. Nessa abordagem, em cada ponto do sistema há uma fase sólida e uma fase fluida com temperaturas próprias que trocam energia entre si. Cada fase é representada matematicamente por uma equação diferencial de energia associadas a elas um parâmetro térmico global. A principal desvantagem deste modelo está na dificuldade em se obter experimentalmente as temperaturas da fase fluida e da fase sólida separadamente (FREIRE, 1979).

Para exemplificar as abordagens a uma e a duas fases, apresentadas nos trabalhos de Freire (1979), Sartori (1978) e Freire e Sartori (1986), considera-se uma matriz sólida e rígida, de geometria cilíndrica, propriedades físicas e parâmetros térmicos constantes. Como resultado da teoria das misturas, a forma clássica mais utilizada no estudo da transferência de calor em meios porosos a uma fase, considerando regime permanente, é (FREIRE, 1979):

$$\varepsilon \cdot \rho_f \cdot v_f \cdot c_{p,f} \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{k_{\perp}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right) + k_{//} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad (2.5)$$

Para a situação na qual o regime transiente é considerado, a equação da energia incompleta (sem o termo de dispersão axial de calor) pode ser escrita da seguinte forma, segundo Freire (1979):

$$\rho_f \cdot c_{p,f} \frac{\partial T}{\partial t} = k_{\perp} \left[\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right] - \varepsilon \cdot \rho_f \cdot v_f \cdot c_{p,f} \frac{\partial T}{\partial z} \quad (2.6)$$

Segundo a abordagem a duas fases, Vortmeyer e Schaefer (1974) propuseram as seguintes expressões para a equação unidimensional da energia:

Fase sólida

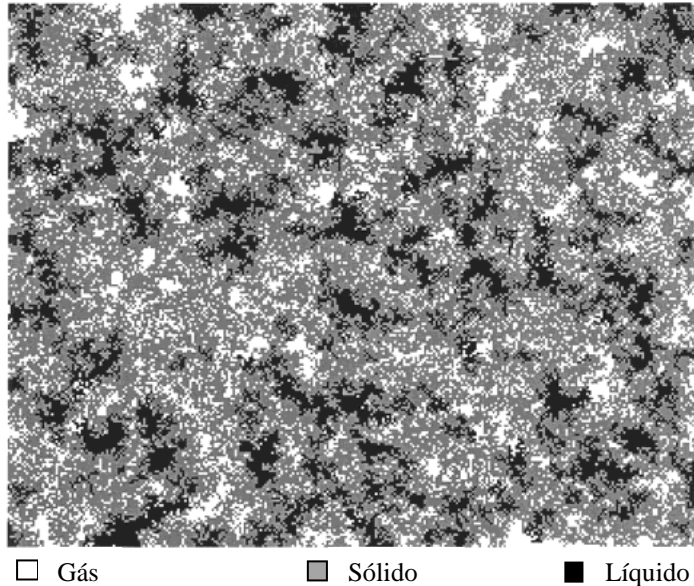
$$(1 - \varepsilon) \cdot \rho_s \cdot c_{p,s} \frac{\partial T_s}{\partial t} = h_p \cdot A_p \cdot (T_f - T_s) + (1 - \varepsilon) \cdot k_s \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} \quad (2.7)$$

Fase fluida

$$\varepsilon \cdot \rho_f \cdot c_{p,f} \frac{\partial T_f}{\partial t} = -\varepsilon \cdot \rho_f \cdot v_f \cdot c_{p,f} \frac{\partial T_f}{\partial z} + h_p \cdot A_p \cdot (T_s - T_f) + \varepsilon \cdot k_f \frac{\partial^2 T_f}{\partial z^2} \quad (2.8)$$

Quando o meio poroso encontra-se insaturado (ou parcialmente saturado), parte de seus poros disponíveis estão preenchidos com líquido e o restante com gás (ou uma mistura de gases). Como resultado, tem-se um sistema trifásico composto pelas fases sólida, líquida e gasosa, conforme mostra o esquema da Figura 2.1, problema típico de processos de secagem.

Figura 2.1: Imagem de um volume de controle de um meio poroso insaturado.



Fonte: Silva, Kerkhof e Coumans (2000).

Para a situação na qual o gás é o ar e o líquido é a água, o escoamento simultâneo destes dois fluidos imiscíveis através de uma matriz porosa considerada rígida, isotrópica e em repouso, deve-se à interação entre a água e o meio poroso (efeito capilar) e aos efeitos gravitacionais (FREIRE e TOBINAGA, 1982). Este problema, de grande interesse à ciência da secagem, especialmente, é tradicionalmente tratado segundo a “Lei de Darcy-Buckingham”, a qual é representada matematicamente por (TOBINAGA e FREIRE, 1982):

$$\varepsilon \cdot S \cdot \vec{v} = -K_h (\varepsilon \cdot S) (\nabla \psi + \vec{e}_z) \quad (2.9)$$

Conforme Freire e Tobinaga (1982), admitindo que a relação entre os termos Ψ e S seja biunívoca, a Equação (2.9) pode ser expressada em termos da difusividade hidráulica (D_h), isto é:

$$\varepsilon \cdot S \cdot \vec{v} = -D_h(\varepsilon \cdot S) \nabla S - K_h(\varepsilon \cdot S) \vec{e}_z \quad (2.10)$$

sendo a difusividade hidráulica conhecida pela seguinte relação:

$$D_h(\varepsilon \cdot S) = K_h(\varepsilon \cdot S) \frac{d\Psi}{dS} \quad (2.11)$$

Combinando a equação generalizada de “Darcy-Buckingham” (Equação 2.10) com a equação da continuidade, tem-se:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon \cdot S) = -\nabla \cdot [D_h(\varepsilon \cdot S) \nabla(\varepsilon \cdot S)] - \frac{dK_h}{d(\varepsilon \cdot S)} \frac{d}{dz}(\varepsilon \cdot S) \quad (2.12)$$

Segundo Tobinaga e Freire (1982) a situação prática mais comum é o estudo do movimento horizontal unidimensional ou vertical unidimensional. Logo, a Equação (2.12), nestas situações particulares, resulta em equações diferenciais fortemente não-lineares empregadas para a determinação da difusividade hidráulica.

Horizontal unidimensional

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon \cdot S) = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_h(\varepsilon \cdot S) \frac{\partial(\varepsilon \cdot S)}{\partial x} \right] \quad (2.13)$$

Vertical unidimensional

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon \cdot S) = \frac{\partial}{\partial z} \left[D_h(\varepsilon \cdot S) \frac{\partial(\varepsilon \cdot S)}{\partial z} \right] - \frac{dK_h}{d(\varepsilon \cdot S)} \frac{\partial}{\partial z}(\varepsilon \cdot S) \quad (2.14)$$

No caso da transferência de energia, a umidade contida no meio pode levar a diferentes mecanismos de transferência de calor, além daqueles tradicionais apresentados em

Freire e Sartori (1986), uma vez que o calor pode ser transportado também pela fase líquida, ao mesmo tempo em que o vapor d'água gerado poderá condensar em determinadas partes do meio poroso. A equação de conservação de energia com base na equação de Fourier para um meio poroso insaturado leva, assim, à seguinte expressão de acordo com Kee (1992):

$$\rho_f \cdot c_{p,f} \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(k \cdot \nabla T) - \dot{m}_v \cdot \Delta H_v \quad (2.15)$$

Para a abordagem a duas fases, a formulação matemática foi apresentada por Massarani e Silva Telles (1992), sendo as principais modificações realizadas nas equações diferenciais de balanço de energia, a inclusão de um termo de taxa de secagem e a diferença imposta nas propriedades térmicas do gás (como o calor específico) em seco e úmido.

Fase sólida

$$(1 - \varepsilon) \cdot \rho_s^s \cdot c_{p,s}^s \frac{\partial T_s}{\partial t} = h_p \cdot a_m (T_g - T_s) - \Delta H_v \cdot \kappa \cdot a_m (Y_{eq} - Y_\infty) \quad (2.16)$$

Fase gasosa

$$\varepsilon \cdot \rho_g^s \cdot c_{p,g}^s \frac{\partial T_g}{\partial t} + c_{p,g}^u \cdot \varepsilon \cdot \rho_g^s \cdot v_g \frac{\partial}{\partial z} \left[\left(1 + Y_\infty \frac{c_{p,g}^u}{c_{p,g}^s} \right) T_g \right] = -h_p \cdot a_m (T_g - T_s) - c_{p,g}^u \cdot (T_g - T_s) \cdot [\kappa \cdot a_m (Y_{eq} - Y_\infty)] \quad (2.17)$$

É interessante notar que no modelo a duas fases já se faz a indicação de mistura de ambas as fases: a fase sólida constituída de uma mistura de materiais incompressíveis e a fase gasosa constituída de uma mistura de gases. A abordagem a duas fases, dessa maneira, ainda é questionável de ser validada experimentalmente devido à adição de uma fase líquida ao sistema. Calçada (1996) verificou a necessidade de se realizar modificações nas equações de balanço mediante a inclusão de termos que indicam o fenômeno de condensação e evaporação, dando origem a uma nova abordagem: o modelo a três fases. No caso da abordagem a uma fase, a ausência do termo $(\dot{m}_v \Delta H_v)$ na Equação (2.15) sugere o uso do

parâmetro efetivo (k_{eff}) que engloba os efeitos da fase líquida na transferência de calor. Por mais que o modelo a duas fases seja mais realista, a dificuldade experimental se encontra, principalmente, na medida pontual da temperatura e da umidade de cada fase com perturbações mínimas na estrutura do meio poroso. Mesmo que os parâmetros de transporte do modelo a uma fase representem um grande número de fenômenos, a abordagem pseudo-homogênea, mais simples, ainda representa satisfatoriamente os fenômenos de transferência de calor e de massa na secagem de meios porosos para alguns casos.

A presença da fase líquida no sistema é um indicativo da ocorrência do fenômeno de transferência de massa caso o sistema não esteja em um ambiente com condições controladas, como é o caso de várias aplicações industriais. O fenômeno de transferência de massa, por sua vez, pode ser estudado segundo a abordagem a uma fase para um sistema não-reacional (BIRD, STEWART e LIGHTFOOT, 2004):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla(D \cdot \nabla C) \quad (2.18)$$

O transporte de umidade em meios porosos poderá ocorrer simultaneamente com a transferência de energia, em alguns casos. Dos muitos processos que envolvem a interação simultânea destes dois fenômenos, a secagem é utilizada como contexto neste trabalho para os estudos que envolvem a transferência simultânea de calor e massa em meios porosos.

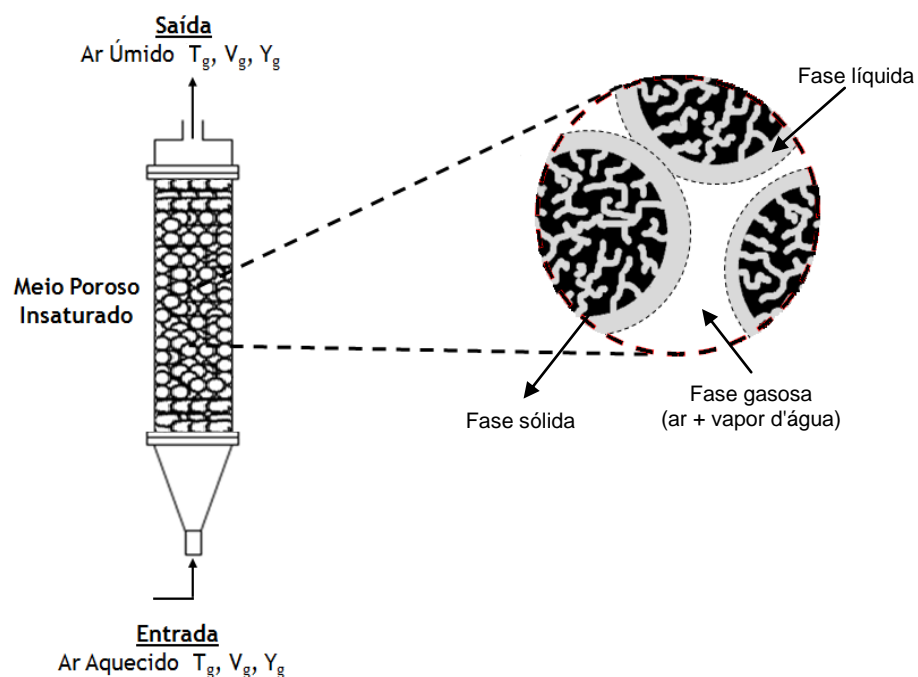
2.2 Generalidades da secagem de meios porosos

O princípio da secagem de meios porosos tem sido investigado por muitos anos devido à complexa interação entre os fenômenos de transferência de quantidade de movimento, calor e massa, conforme pode ser verificado pelas Equações (2.1) a (2.18). É natural que em uma simples análise nas equações de balanço torna-se possível verificar que a secagem será influenciada pelas características estruturais e físicas do meio poroso e pelas propriedades térmicas e físicas da fase gasosa ou da mistura de gases. Como exemplo de um problema típico de secagem, considere um meio poroso insaturado, não-consolidado de partículas porosas esféricas, o qual está submetido a um escoamento monofásico ascendente de ar aquecido, conforme mostra o esquema da Figura 2.2.

De uma maneira geral, o processo de secagem envolve o transporte de líquido na partícula porosa e o transporte de vapor em sua superfície e através de seus interstícios

mediante a evaporação da água líquida. A evaporação da água deve-se ao calor suprido ao sistema pelo ar aquecido, neste caso, em que energia térmica é transportada da fase gasosa para a fase sólida primeiramente por convecção (considerando o “modelo” da camada limite) e, posteriormente, por condução através do sólido. A condução de calor ao longo do meio, por sua vez, é dependente, principalmente, do conteúdo de umidade e da porosidade do material (KEEY, 1992).

Figura 2.2: Exemplo de secagem de um meio poroso insaturado.



Fonte: Pessoal (2014).

A secagem dos meios porosos efetivamente ocorre quando vapor d'água é removido de sua superfície (específica) e transferido para o ar ambiente por intermédio de mecanismos convectivos e difusivos de transferência de massa, sendo este último de menor intensidade. Referindo-se ao transporte de energia, o calor transferido pela fase gasosa é contra-balanceado pelo calor requerido para evaporar a água livre na superfície do material. O princípio do fenômeno, não importando o mecanismo de transporte envolvido no processo de secagem, pode ser representado de uma maneira generalista através do fluxo de vapor interfacial:

$$\dot{m}_v = h_m (\rho_{v,s}(T_s) - \rho_{v,\infty}) \quad (2.19)$$

Apesar da simples concepção, a Equação (2.19) é bem interessante no sentido de que, para se obter um elevado fluxo de vapor mássico na superfície do material (o que significa maiores taxas de secagem) basta a concentração de vapor no gás de secagem ($\rho_{v,\infty}$) ser baixa o bastante para que a força motriz seja reduzida apenas para a concentração de vapor na superfície do sólido ($\rho_{v,s}$). Quando a diferença da concentração de vapor assume valor positivo, vapor é transferido para a fase gasosa e a secagem ocorre. Do contrário, ocorre o processo de umidificação do meio poroso. A concentração de vapor na superfície específica do material atinge sua concentração máxima durante a secagem na temperatura de saturação adiabática, na qual a superfície do sólido se encontra saturada de líquido e a temperatura da superfície (T_s) é aproximadamente igual à temperatura de bulbo úmido do ar, levando a um caso particular da Equação (2.19). Segundo Incropera e DeWitt (2003), o problema do fluxo de vapor na superfície de um sólido não é simples, como pode vir a parecer pela Equação (2.19), pois depende de diversas propriedades do fluido, como massa específica, viscosidade, condutividade térmica e calor específico, geometria da superfície e das condições de escoamento.

A dificuldade no entendimento do problema torna-se maior quando a Equação (2.19) não representa satisfatoriamente o fluxo de vapor na superfície do sólido, superestimando os dados de secagem (umidade ou massa em função do tempo), principalmente nas etapas intermediária e final do processo. Isso indica que a estrutura interna do meio poroso exerce o controle na transferência de umidade. Quando isto ocorre, a superfície do meio possui baixa concentração de líquido e a área específica diminui, ficando totalmente isenta de líquido nos instantes finais da secagem. Os gradientes de temperatura são mais elevados nessa etapa do processo devido a temperatura superficial aumentar a partir do valor de bulbo úmido em direção à temperatura de bulbo seco do ar. O processo controlado pela convecção é mera coadjuvante nesta etapa e todos estes fatos sugerem que a transferência de umidade por difusão na forma de líquido e vapor é um fenômeno de maior complexidade devido a predominância de diferentes mecanismos de transporte de umidade.

2.3 Mecanismos de transporte de umidade

A literatura reconhece como mais importantes os fluxos de umidade ocasionados por difusão e efusão (ou difusão de Knudsen). Em estudos envolvendo a secagem de meios porosos é interessante avaliar a natureza destes mecanismos para tratar qualitativamente os fenômenos envolvidos na secagem.

O vapor gerado no interior da matriz sólida difunde-se ao longo dos poros por difusão, segundo dois diferentes mecanismos: difusão ordinária e difusão de Knudsen. A maneira como a umidade no estado vapor se difunde ao longo da estrutura do material deve-se à resistência imposta pelas seguintes características estruturais do sólido: tortuosidade e porosidade. Quando o vapor escoar através de um meio poroso que apresenta poros relativamente grandes (maiores do que 1×10^{-7} m, segundo Strumillo e Kudra, 1986), a difusão de vapor é ordinária, ou seja, é aquela descrita de acordo com a Lei de Fick da difusão (Equação 2.20). A Lei de Fick foi obtida a partir de uma analogia da difusão de calor de Fourier ao invés de ser fundamentada em princípios físicos (WANG, CHEN e MUJUMDAR, 2007).

$$J_{v,z} = -D_{\text{eff},v} \frac{\partial C_v}{\partial z} \quad (2.20)$$

A difusividade de vapor ordinária ($D_{\text{eff},v}$) é estimada pela Equação (2.21), a mais comum para tratar o transporte de umidade em meios porosos (KEEY, 1992; CHEN, 2007). A difusão de vapor é tratada como um parâmetro efetivo em razão do vapor se deparar com vários tamanhos de poros ao se difundir através da matriz sólida. O coeficiente efetivo depende das variáveis que influenciam a difusão, como temperatura e pressão, e das propriedades do sólido, como tortuosidade, porosidade e do fator constrictividade (fator de forma dos poros, δ). A difusão do vapor d'água no ar de secagem ($D_{v,0}$) pode ser conhecida por meio de expressões algébricas disponíveis na literatura, cujo valor é sempre maior do que a difusão de vapor ordinária devido a presença do meio poroso (HO e WEBB, 1998).

$$D_{\text{eff},A} = D_{0,A} \frac{\varepsilon_m}{\tau_m} \approx D_{\text{eff},v} = \delta \frac{\varepsilon_m}{\tau_m} D_{v,0} \quad (2.21)$$

Quando o tamanho dos poros é menor do que o caminho livre médio das moléculas de vapor d'água, a difusão de Knudsen ocorre durante a secagem. Segundo Bains e Langrish (2008), a difusão ocorre para materiais com diâmetro de poros entre 2 nm a 50 nm. A difusão de Knudsen, também tratada como um parâmetro efetivo, é função das características físicas do meio poroso, isto é:

$$D_{\text{eff},k} = \frac{d_{\text{poro}}}{3} \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T_g}{\pi \cdot PM_{H_2O}}} \frac{\delta \cdot \varepsilon_m}{\tau_m} \quad (2.22)$$

O número de Knudsen (K_n) é utilizado para identificar se a efusão é o mecanismo limitante no fenômeno de difusão de vapor. Para que isto ocorra $K_n > 1$. O número de Knudsen é definido pela Equação (2.23), de acordo com Bains e Langrish (2008).

$$K_n = \frac{2 \cdot \mu_g}{\rho_g \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T_g}{\pi \cdot PM_w}} d_{\text{poro}}} \quad (2.23)$$

O movimento de líquido no interior da matriz sólida, por sua vez, pode ocorrer devido à atração relativa entre as moléculas de líquido e líquido-sólido, o que caracteriza o fenômeno da capilaridade. Também pode ocorrer devido a um gradiente de concentração de líquido, o que ocasiona o fenômeno difusivo de umidade no estado líquido. Ainda não é de pleno consenso pela literatura qual destes dois fenômenos é aquele que efetivamente representa a movimentação de líquido no interior de um meio poroso. Dessa forma, é conveniente tratar a difusão de líquido como um fenômeno que se relaciona intimamente com o fenômeno capilar, tanto que a expressão matemática que representa o fenômeno capilar é semelhante àquela da difusão de Fick (WANG, CHEN e MUJUMDAR, 2007). A diferença primordial entre estes dois fenômenos, dessa forma, diz respeito à força motriz para que eles ocorram: diferença de pressão ou diferença de concentração.

A capilaridade, também baseada no empiricismo, é representada pela “Lei de Darcy”, a qual pode ser descrita em termos do gradiente de pressão:

$$J_{1,z} = -\rho \frac{K}{\mu} \frac{\partial P}{\partial z} \quad (2.24)$$

O fluxo mássico de líquido (J_1) para a difusão ordinária, em termos da “Lei de Fick”, é descrito matematicamente como:

$$J_{1,z} = -D_{\text{eff},1} \cdot \frac{\partial C_1}{\partial z} \quad (2.25)$$

Uma relação entre a permeabilidade de umidade (K) e a difusão de líquido ($D_{\text{eff},l}$) pode ser obtida, segundo Kee (1992), da seguinte forma:

$$K = D_{\text{eff},l} \cdot \frac{\partial X}{\partial S} \quad (2.26)$$

Logo, a difusão ordinária de líquido está associada aos efeitos capilares que “controlam” a difusão de líquido do interior do sólido para a sua superfície, onde um fluxo de vapor é estabelecido. A difusão de líquido é então tratada como um parâmetro efetivo em razão das características do sólido poroso influenciarem nas interações sólido-líquido, sendo estimada a partir da relação de Arrhenius (Equação 2.27).

$$D_{\text{eff},l} = D_0 \exp \left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}} \right) \right] \quad (2.27)$$

Além da difusão ordinária de líquido, outro mecanismo que pode controlar a difusão de umidade na fase líquida é a difusão superficial. Este mecanismo, assim com a difusão ordinária, é ocasionado devido ao gradiente de concentração de líquido e é também estimado pela relação de Arrhenius (GILRON e SOFFER, 2002). A difusão superficial difere da difusão ordinária no sentido de que as moléculas de água interagem de maneira muito forte com as paredes dos poros, movendo-se ao longo destas.

Além da heterogeneidade quanto ao número de fases, os meios porosos apresentam características heterogêneas quanto à sua estrutura. A heterogeneidade implica que as propriedades de um determinado material estão rigorosamente relacionadas à posição espacial, a qual tem sido largamente reconhecida em estudos de secagem (WANG, CHEN e MUJUMDAR, 2007). Um meio poroso classificado como um material anisotrópico possui direções preferenciais de transportar umidade (e também energia), isto é, o transporte não possui a mesma “intensidade” em todas as direções do espaço, podendo ser função da concentração e das coordenadas espaciais. Esta é uma das várias suposições para se utilizar um parâmetro efetivo. Supondo Π como um parâmetro de transporte genérico (permeabilidade, condutividade térmica ou difusividade mássica) e que este é um tensor simétrico no espaço tri-dimensional, tem-se que:

$$\Pi = \begin{bmatrix} \Pi_{11} & \Pi_{12} & \Pi_{13} \\ \Pi_{21} & \Pi_{22} & \Pi_{23} \\ \Pi_{31} & \Pi_{32} & \Pi_{33} \end{bmatrix} \quad (2.28)$$

Deste modo, o parâmetro Π anisotrópico é aquele que possui valores distintos para todas as direções do espaço tri-dimensional. Entretanto, devido às dificuldades adicionais para a análise e modelagem matemática do processo, todos os materiais submetidos à secagem são tratados como materiais isotrópicos (WANG, CHEN e MUJUMDAR, 2007). Ainda com boa aproximação, o tensor Π pode ser simplificado para:

$$\Pi = \begin{bmatrix} \Pi_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \Pi_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \Pi_{33} \end{bmatrix} \quad (2.29)$$

2.4 Formulação pseudo-homogênea

2.4.1 Formulação clássica

A descrição matemática mais tradicional do processo de secagem, que leva em consideração os mecanismos de transporte de massa envolvidos no processo, implica que a umidade presente em um determinado material difunde do seu interior para sua superfície a fim de se transferir para a fase gasosa mediante evaporação, cuja configuração geométrica é determinante para o fenômeno difusivo (similar à “Lei de Fick” da difusão). Segundo a abordagem pseudo-homogênea, o fluxo de transferência de umidade (fase líquida ou vapor) a ser difundido através de uma unidade de área em coordenadas cartesianas (eixo z) de um meio poroso considerado isotrópico é:

$$F_z = -D \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \quad (2.30)$$

Realizando-se um balanço de massa em um volume de controle que se localiza no interior do sistema, tem-se:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z} = 0 \quad (2.31)$$

Substituindo a Equação (2.30) em (2.31), considerando todos os eixos cartesianos, chega-se a:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (2.32)$$

Considerando a transferência de massa unidirecional (eixo z) e que na secagem a concentração é convertida no conteúdo de umidade do meio poroso ($C = X\rho_1$), obtêm-se o tradicional modelo difusivo, utilizado para descrever matematicamente processos de secagem de meios porosos:

$$\frac{\partial X(z, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[D_{\text{eff}} \cdot \frac{\partial X(z, t)}{\partial z} \right] \quad (2.33)$$

No caso da transferência de calor, a “Lei de Fourier” é tradicionalmente empregada, cujo princípio se baseia na teoria clássica da condução de calor. Supondo um sistema de coordenadas cilíndricas no qual o fluxo de calor ocorre apenas na direção axial, tem-se:

$$\rho c_p \frac{\partial T(z, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[k_{\text{eff}} \cdot \frac{\partial T(z, t)}{\partial z} \right] \quad (2.34)$$

Ambos os modelos que visam representar tanto a transferência de calor quanto a transferência de massa que ocorre durante a secagem têm sido alvo de muitos estudos, principalmente, por conseguirem prever satisfatoriamente dados experimentais de temperatura e umidade em função do tempo. Entretanto, ambos também têm sido alvo de alguns questionamentos, não devido à sua fundamentação física, mas sim, devido às situações práticas nas quais eles são aplicados.

É possível verificar no modelo de Fourier que a condutividade térmica é tratada como um parâmetro efetivo, ou seja, em processos que envolvem meios porosos, este parâmetro engloba a transferência de calor através da fase sólida, através do contato sólido-sólido, entre as superfícies do sólido, através da película de fluido na superfície de contato e transferência

de calor por convecção (FREIRE e SARTORI, 1986). Além disso, o parâmetro térmico é função da temperatura, da porosidade e da umidade do material (CHEN, 2006a). Apesar de todas essas considerações, o modelo de Fourier prediz satisfatoriamente dados de temperatura em função do tempo para meios porosos saturados e insaturados, conforme demonstrado no estudo de Mazza, Biscaia jr. e Massarani (2006).

O principal problema da utilização do modelo difusivo é que a umidade (X) do meio poroso representa duas das três fases presentes no processo (fase líquida e fase gasosa) e não se sabe ao certo, a partir da experimentação, a concentração específica de cada fase no decorrer do tempo e suas possíveis contribuições para a secagem. O que é, a princípio, intuitivo de ser feito é considerar a perda de umidade do meio poroso equivalente à concentração média de líquido, como é freqüentemente feito pela literatura (KEEY, 1992; CHEN, 2006a). Neste caso, o coeficiente de difusão de líquido é tratado como um parâmetro efetivo, levando em consideração os efeitos da difusão de líquido e também da difusão de vapor. Assim, o fenômeno de transferência de umidade em um meio poroso pode ser modelado da seguinte maneira:

$$\frac{\partial C_1(z, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[D_{\text{eff},1} \cdot \frac{\partial C_1(z, t)}{\partial z} \right] \quad (2.35)$$

Nota-se que a teoria da difusão inicialmente desenvolvida para um sistema homogêneo pode agora ser aplicada para meios porosos heterogêneos quanto ao número de fases, uma vez tratando o coeficiente de difusão como aparente (ou efetivo). Para obter a solução analítica do modelo difusivo, mais conhecido como modelo de Crank, considera-se a difusividade efetiva de líquido e as propriedades do sólido constantes, conteúdo de umidade inicial uniforme e encolhimento do meio poroso desprezível. Convertendo a concentração de líquido para o conteúdo de umidade do meio poroso em base seca, a seguinte equação de balanço de massa é obtida:

$$\rho_1 \frac{\partial X(z, t)}{\partial t} = \rho_1 \cdot D_{\text{eff},1} \frac{\partial^2 X(z, t)}{\partial z^2} \quad (2.36)$$

A Equação (2.36) está sujeita às seguintes condições inicial e de contorno:

$$\text{C.I.: } X(z, t) \Big|_{t=0} = X_0, 0 < z < L \quad (2.37)$$

$$\text{C.C.1: } \left[\frac{\partial X(z, t)}{\partial z} \right]_{z=0} = 0, t > 0 \quad (2.38)$$

Alguns detalhes a respeito da C.C.1 (Equação 2.38) merecem ser mencionados. Esta condição de contorno é usualmente aplicada em sistemas aproximados para uma placa plana que, durante a secagem, seca simetricamente. Para as situações nas quais o meio poroso recebe uma corrente de ar ascendente em sua superfície inferior (como o esquema da Figura 2.2), a seguinte hipótese deve ser feita: não existe troca de massa da superfície inferior com o ambiente abaixo de $z = 0$.

Para algumas situações práticas, a resistência externa à transferência de massa é considerada desprezível ($Bi_m > 0$). Isso significa considerar que o equilíbrio é estabelecido na superfície superior do meio poroso ($z = L$) e que o coeficiente convectivo de transferência de massa é elevado o bastante para que uma condição de contorno do tipo convectiva possa ser dispensada, isto é:

$$\text{C.C.2(a): } X(z, t) \Big|_{z=L} = X_{eq}, t > 0 \quad (2.39)$$

A solução analítica da Equação (2.36) segundo as hipóteses e as condições inicial e de contorno apresentadas é obtida segundo o método de separação de variáveis (CRANK, 1975):

$$X(t) = X_{eq} + (X_0 - X_{eq}) 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{\lambda_n} \cos(\ell \cdot \lambda_n) \exp\left(\lambda_n^2 \frac{D_{eff,1}}{L^2} t\right) \quad (2.40)$$

Uma vez que a concentração média espacial de umidade no meio poroso ao longo do tempo é o que se obtém experimentalmente, o conteúdo de umidade média do meio poroso é, dessa forma, obtida por:

$$\bar{X}(t) = \frac{1}{L} \int_0^L X(z, t) dz \quad (2.41)$$

Substituindo a Equação (2.40) na Equação (2.41) e realizando a integração, o conteúdo de umidade adimensional (X^*) em função do tempo é:

$$X^* = \frac{\bar{X}(t) - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-\left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \pi^2 \frac{D_{eff,1}}{L^2} t\right] \quad (2.42)$$

Apenas o primeiro termo da Equação (2.42) ($n = 0$), segundo a literatura (CHEN, 2007), é suficiente para uma boa aproximação do problema (Equação 2.43) quando $Fo > 0,2$. Uma vantagem do uso da Equação (2.43) é a possibilidade de se obter preliminarmente valores da difusividade efetiva por métodos gráficos e por facilitar a determinação deste parâmetro como função do conteúdo de umidade.

$$\ln\left(\frac{\bar{X}(t) - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}}\right) \approx \ln\left(\frac{8}{\pi^2}\right) - \left(\frac{\pi^2}{4L^2} D_{eff,1}\right) \cdot t \quad (2.43)$$

Quando a difusividade efetiva de líquido é função da velocidade do gás, segundo Chen (2007), o número de Biot mássico não é infinito e uma condição de contorno que leve em consideração a convecção mássica na superfície do meio poroso deve ser empregada, em substituição ao contorno de equilíbrio:

$$\text{C.C.2(b): } \frac{\partial X(z,t)}{\partial z} \Big|_{z=L} = -\frac{h_m \cdot \rho_g}{D_{eff,1} \cdot \rho_m} (Y_{eq} - Y_{\infty}), t > 0 \quad (2.44)$$

ou

$$\text{C.C.2(b): } \frac{\partial C_1(z,t)}{\partial z} \Big|_{z=L} = -\frac{h_m}{D_{eff,1}} (C_{1,s} - C_{1,eq}), t > 0 \quad (2.45)$$

Com a condição de contorno convectiva e de simetria, chega-se à equação do modelo difusivo após a determinação da umidade média (CRANK, 1975):

$$X^* = \frac{\bar{X}(t) - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 \sin^2(\lambda_n)}{\lambda_n^2 + \lambda_n \sin(\lambda_n) \cos(\lambda_n)} \exp\left(-\lambda_n^2 \frac{D_{eff,1} \cdot t}{L^2}\right) \quad (2.46)$$

Os autovalores (λ_n) podem ser conhecidos a partir da equação transcendental:

$$\text{Bi}_m = \lambda_n \cdot \text{tg}(\lambda_n) \quad (2.47)$$

Além de englobar a difusão de umidade na fase líquido e vapor, a difusividade efetiva também considera outros mecanismos de transferência de massa (efusão, por exemplo) e também os fenômenos de evaporação e condensação. Chen (2007) sugeriu que a difusividade efetiva pode ser tratada como uma função que representa as interações entre o conteúdo de umidade e os efeitos da temperatura e da pressão no sistema, além de estar relacionada com outras propriedades físicas representadas pelos coeficientes de acoplamento (Equação 2.48).

$$D_{\text{eff}} = k_{21} \frac{\partial T}{\partial X} + k_{22} + k_{23} \frac{\partial P}{\partial X} \quad (2.48)$$

Uma das situações na qual o “modelo de Crank” (Equação 2.42) tem sido bastante criticado na literatura (mesmo sendo muito utilizado) quando aplicado à secagem deve-se à suposição de que este modelo não faz distinção entre o transporte de umidade na fase líquida e na fase vapor, englobando a difusão de umidade de ambas as fases na difusividade efetiva de líquido. Partindo do princípio de que umidade só é transferida para a fase gasosa na forma de vapor, não se conhece uma equação capaz de tratar fundamentalmente o transporte de líquido em meios porosos. Por outro lado, a aproximação para descrever o transporte de umidade em meios porosos é aquela representada pela Equação (2.49) que descreve a difusão de vapor em meios porosos (KEEY, 1978; MARINOS-KOURIS e MAROULIS, 1995; CHEN, 2007).

$$D_{\text{eff},A} = D_{0,A} \frac{\varepsilon_m}{\tau_m} \quad (2.49)$$

Um dos principais motivos para que a fase vapor se estabeleça em um processo de secagem de meios porosos e também ocorrer o fenômeno de evaporação/condensação é a presença de pontes de líquido formadas entre os pontos de contato das partículas. Usualmente, a área disponível para a difusão de gás é reduzida pela presença das partículas sólidas, pela presença da água líquida e devido ao caminho livre médio das moléculas ser mais tortuoso do que no espaço livre (HO e WEBB, 1998), o que faz com que a difusão de umidade seja

limitada não somente pela presença de líquido, mas também, pela existência da fase vapor. Em complemento a este fato, Strumillo e Kudra (1986) afirmaram que a difusão de vapor é o principal mecanismo de transferência de umidade. Isso porque, mediante a existência de gradientes de temperatura, umidade pode ser evaporada nos interstícios da matriz porosa (elevando a proporção de gás no sistema) e vapor pode ser gerado em seu interior, podendo limitar todo o processo de secagem.

Fortes e Okos (1980), Bories (1989) e Keey (1992) fizeram uma revisão de trabalhos fundamentais envolvendo o desenvolvimento de teorias de secagem de meios porosos considerando a transferência de massa na fase líquida e vapor e também incluindo os fenômenos de evaporação e condensação, são eles: Krischer (1938), Philip e de Vries (1957), Luikov (1975), Whitaker (1977) e Hällstrom (1983). Estes trabalhos fundamentaram-se na teoria das misturas da mecânica do contínuo e, a partir de balanços macroscópicos que consideraram a transferência de calor e massa simultaneamente, objetivaram obter uma descrição qualitativa dos fenômenos envolvidos na secagem. Apesar de serem considerados estudos relevantes para a modelagem matemática da secagem, verificou-se que ainda não existe uma descrição correta para os fenômenos de transferência de calor e massa, especialmente para as interações líquido-vapor e para os efeitos de histerese no transporte de umidade. Além disso, o acoplamento e a não-linearidade das equações dificultam a resolução numérica dos modelos e impossibilitam a resolução analítica dos problemas. Todas essas dificuldades adicionais fazem com que a literatura ainda descreva a secagem considerando a difusividade efetiva de líquido com base no modelo de Crank (Equação 2.42).

2.4.2 O transporte de líquido-vapor

Zhang e Datta (2004) realizaram um estudo a respeito da transferência de umidade na forma de líquido e vapor durante a secagem de meios porosos, partindo do princípio de que somente a difusão de líquido não é suficiente para descrever o processo de secagem. Como um aprimoramento do modelo difusivo de Crank que considera puramente a difusão efetiva de líquido como mecanismo preponderante na secagem, estes autores desenvolveram uma série de equações diferenciais parciais com base nas equações de Fourier e Fick da difusão de calor e massa, respectivamente.

Considerando um sistema de coordenadas cartesianas e problema unidimensional, as equações diferenciais parciais de balanço de massa e energia que levam em consideração a distribuição de temperatura e umidade (líquido e vapor) são:

$$\frac{\partial C_1(z,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[D_1 \cdot \frac{\partial C_1(z,t)}{\partial z} \right] \quad (2.50)$$

$$\frac{\partial C_v(z,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[D_v \cdot \frac{\partial C_v(z,t)}{\partial z} \right] \quad (2.51)$$

$$\frac{\partial T(z,t)}{\partial t} = \frac{1}{\rho c_p} \frac{\partial}{\partial z} \left[k \cdot \frac{\partial T(z,t)}{\partial z} \right] \quad (2.52)$$

Combinando as duas primeiras equações do modelo, nas quais a conservação da massa é satisfeita, tem-se que:

$$\frac{\partial C_1(z,t)}{\partial t} + \frac{\partial C_v(z,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[D_1 \cdot \frac{\partial C_1(z,t)}{\partial z} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[D_v \cdot \frac{\partial C_v(z,t)}{\partial z} \right] \quad (2.53)$$

Determinando o conteúdo de umidade total em massa de água e em massa de matéria seca segundo a Equação (2.54), o que se obtém experimentalmente, chega-se à equação que considera a difusão total de umidade (D_T) (Equação 2.55).

$$X = (C_v + C_1)/\rho \quad (2.54)$$

$$\frac{\partial X(z,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[D_T \cdot \frac{\partial X(z,t)}{\partial z} \right] \quad (2.55)$$

Considerando o parâmetro mássico constante, é intuitivo verificar que a Equação (2.55) é similar àquela que considera somente o transporte de líquido (Equação 2.36), na qual a difusividade total de umidade se equivale à difusividade efetiva de líquido. Visto que não há interação óbvia entre os mecanismos difusivos de transferência de líquido e vapor descritos nas equações de balanço de massa, uma vez que estes representam fases diferentes na secagem, a Equação (2.55) não é fisicamente consistente. A única situação em que os mecanismos podem ter uma possível interação é na qual a difusividade de vapor é tratada como função da porosidade que, conseqüentemente, é tratada como função do conteúdo de umidade (fase líquida) do meio poroso (CHEN, 2006a).

Com base no estudo de Zhang e Datta (2004), para a aplicação das condições de contorno, considera-se o processo de secagem simétrico em $z = 0$ no qual a superfície inferior do meio poroso é considerada “adiabática” e “impermeável”. Tem-se:

$$\left. \frac{\partial C_1(z, t)}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad (2.56)$$

$$\left. \frac{\partial C_v(z, t)}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad (2.57)$$

$$\left. \frac{\partial T(z, t)}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad (2.58)$$

As Equações (2.56) a (2.58) são tradicionais na modelagem matemática da secagem quando a suposição de simetria axial é utilizada. Sabe-se que vapor é transferido da superfície superior do meio poroso para a corrente de ar por difusão e convecção. Assim, na superfície superior do meio poroso a condição de contorno aplicada é do tipo convectiva para a transferência de vapor, uma vez que o transporte difusivo de vapor é balanceado pelo transporte convectivo (CHEN, 2006a) e a convecção é preponderante na superfície. Deste modo, no contorno superior ($z = L$) tem-se:

$$-D_1 \left. \frac{\partial C_1(z, t)}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (2.59)$$

$$-D_v \left. \frac{\partial C_v(z, t)}{\partial z} \right|_{z=L} = h_m (C_{v,s} - C_{v,\infty}) \quad (2.60)$$

$$k \left. \frac{\partial T(z, t)}{\partial z} \right|_{z=L} = h(T_\infty - T_s) - [\Delta H_v + c_{p,v}(T_\infty - T_s)] \cdot h_m (C_{v,s} - C_{v,\infty}) \quad (2.61)$$

Com base no modelo da camada limite (INCROPERA e DeWITT, 2003), os coeficientes convectivos de transferência de calor e massa (h e h_m , respectivamente) podem ser estimados a partir dos números adimensionais de Nusselt e Sherwood. As correlações

utilizadas para o cálculo destes coeficientes para um leito fixo recheado de partículas esféricas (correlações de Ranz-Marshall) são apresentadas nas Equações (2.62 e 2.63).

$$\text{Nu} = \frac{d_p h}{k_g} = 2 + 1,8 \cdot \text{Re}^{1/2} \cdot \text{Pr}^{1/3} \quad (2.62)$$

$$\text{Sh} = \frac{d_p h_m}{D_{v,0}} = 2 + 1,8 \cdot \text{Re}^{1/2} \cdot \text{Sc}^{1/3} \quad (2.63)$$

De acordo com Chen (2005a), o coeficiente de transferência de massa (ou coeficiente de transferência de vapor) deve ser corrigido (ter seu valor reduzido, mais precisamente) com base em outras correlações propostas pelo autor. Isso porque, durante o transporte convectivo de vapor na superfície do meio poroso, o vapor move-se perpendicular ao escoamento de ar, expandindo a camada externa e, conseqüentemente, diminuindo o coeficiente de transferência de massa estimado a partir das correlações de Ranz-Marshall, por exemplo. Isso está de acordo com o exposto por Bird, Stewart e Lightfoot (2004) de que a espessura da camada limite de concentração se eleva quando o fluxo de massa é elevado em uma superfície e o valor do coeficiente de transferência de massa é inversamente proporcional à diferença entre a concentração de umidade na superfície e a concentração de umidade fora da camada limite.

É interessante notar que as condições de contorno na superfície superior aplicadas nessa abordagem alternativa da formulação pseudo homogênea são diferentes daquelas apresentadas nas Equações (2.39), (2.44) e (2.45). Observa-se que o contorno convectivo é válido apenas para o estado vapor e que a concentração de líquido é nula na superfície superior do meio poroso, uma vez que umidade só é transferida para a corrente de ar no estado vapor. Ambas as condições de contorno para a concentração de líquido são fisicamente coerentes, no entanto, elas indicam que a difusão de líquido não ocorre. Logo, se não há difusão de líquido, não é possível inferir que a secagem ocorre. Isso significa que o modelo físico da secagem considerando a difusão como mecanismo fundamental deverá incluir um termo de fonte “I” (ZHANG e DATTA, 2004). Esse termo “compensará” o termo do lado direito do contorno superficial superior para o líquido (Equação 2.59), considerando a evaporação da fase líquida. Dessa forma, os balanços globais de massa e energia ficam na forma (CHEN, 2007):

$$\frac{\partial C_l(z,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[D_{\text{eff},l} \cdot \frac{\partial C_l(z,t)}{\partial z} \right] - I \quad (2.64)$$

$$\frac{\partial C_v(z,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[D_{\text{eff},v} \cdot \frac{\partial C_v(z,t)}{\partial z} \right] + I \quad (2.65)$$

$$\frac{\partial T(z,t)}{\partial t} = \frac{1}{\rho c_p} \frac{\partial}{\partial z} \left[k_{\text{eff}} \cdot \frac{\partial T(z,t)}{\partial z} \right] - \frac{\Delta H_v}{\rho c_p} I \quad (2.66)$$

Nota-se que todos os parâmetros de transporte são agora tratados como efetivos. O termo de fonte I representa os fenômenos de condensação ou evaporação de umidade. Segundo Chen (2006a) este parâmetro é muito importante em estudos de secagem e quando assume valor positivo, a evaporação ocorre. A taxa de evaporação (local) é igual à taxa total de variação de umidade e também igual à taxa de remoção de umidade por convecção, ou seja, (ZHANG e DATTA, 2004):

$$I = - \sum_i \left(\frac{\partial X}{\partial t} \right)_i \Delta L_i = h_m (\rho_{v,s} - \rho_{v,\infty}) \quad (2.67)$$

Chen (2007) apresentou uma nova condição de contorno para que o modelo que considera apenas a difusão de líquido seja aplicado (Equação 2.68), com base na teoria do transporte de líquido-vapor de Zhang e Datta (2004). Segundo o autor, a Equação (2.57) não é mais necessária quando uma relação de equilíbrio entre a concentração de líquido e a concentração de vapor na superfície superior ($z = L$) é imposta (Equação 2.69), simplificando a resolução do problema. A condição de contorno apresentada na Equação (2.68) difere da Equação (2.45), principalmente, devido à substituição da concentração de líquido pela concentração de vapor.

$$- D_{\text{eff},l} \left. \frac{\partial C_l(z,t)}{\partial z} \right|_{z=L} = h_m (C_{v,s} - C_{v,\infty}) \quad (2.68)$$

$$C_{v,s} = \phi \cdot C_{v,\text{sat}} \quad (2.69)$$

2.5 Relações de equilíbrio termodinâmico

Com base na relação da água com o sólido, os meios porosos podem se enquadrar em duas classes primordiais: os meios porosos higroscópicos e os não-higroscópicos. Os meios classificados como não-higroscópicos não retêm umidade ambiente, nem por adsorção em seus poros nem por absorção em sua superfície. Isso porque, a água contida nestes materiais não está intimamente associada à sua estrutura, mas sim, se apresenta em grande excesso face ao teor de umidade de equilíbrio corresponder à umidade de saturação (McCORMICK, 1983). A pressão de vapor superficial interna para esta classe de meio poroso se iguala aquela do componente puro, sendo função apenas da temperatura (WANG, CHEN e MUJUMDAR, 2007). Para meios porosos considerados higroscópicos, há uma quantidade de água ligada à sua estrutura. A água, em estado líquido, está associada química e fisicamente ao material e possui uma pressão de vapor menor que a da água pura numa mesma temperatura. O líquido pode estar associado ao sólido por retenção nos capilares, por solução em pares de células ou de fibras, por soluções homogêneas no sólido ou por adsorção química ou física nas superfícies sólidas (McCORMICK, 1983). Neste caso, a umidade se difunde dos interstícios do meio poroso para a sua superfície, onde o vapor é transferido para a fase gasosa por difusão e convecção.

Para meios porosos higroscópicos, que contém água ligada, a pressão de vapor interna é função da temperatura e do conteúdo de umidade, o que é conhecido como isoterma de equilíbrio de sorção. Matematicamente, temos que:

$$\phi = \frac{C_v}{C_{v,sat}} = \frac{P_v(T_s, X_s)}{P_{v,sat}(T_s)} = f(T_s, X_s) \quad (2.70)$$

A Equação (2.70) pode ser representada por equações teóricas baseadas nas teorias cinéticas de adsorção. Um dos modelos mais aplicados na secagem é o modelo de BET que considera a adsorção multicamada (Equação (2.71)).

$$\frac{X_{eq}}{M_0} = \frac{C \cdot \phi}{(1 - \phi)[1 + (C - 1) \cdot \phi]} \quad (2.71)$$

O modelo de GAB também é frequentemente utilizado pela literatura e redefine as teorias do modelo de BET com parâmetros que possuem significados físicos (BASU, SHIVHARE e MUJUMDAR, 2006). O modelo de GAB é representado pela Equação (2.72). Os parâmetros C e k são constantes relacionadas com o calor de sorção da monocamada e da multicamada, respectivamente (BASU, SHIVHARE e MUJUMDAR, 2006).

$$\frac{X_{eq}}{M_0} = \frac{C \cdot k \cdot \varphi}{(1 - k \cdot \varphi)(1 - k \cdot \varphi + k \cdot C \cdot \varphi)} \quad (2.72)$$

Pelo fato dos modelos teóricos não possibilitarem a previsão de dados de umidade de equilíbrio em função da umidade relativa para diferentes faixas de temperatura, alguns modelos empíricos e semi-empíricos podem ser utilizados como uma tentativa de verificar a influência da temperatura nas isotermas, como por exemplo aqueles citados no trabalho de Basu, Shivhare e Mujumdar (2006).

A dependência das isotermas de equilíbrio com a temperatura de um sistema pode ser expressada pela relação (KEEY, 1978):

$$\left[\frac{d(\ln \varphi)}{d(1/T)} \right]_X = - \frac{Q_{st}}{R \cdot T} \quad (2.73)$$

A imposição de que a superfície do material está na condição de equilíbrio em qualquer etapa da secagem, ou seja, a concentração de vapor nessa região é aquela determinada pela isoterma de equilíbrio, muitas vezes não é coerente. Para a situação na qual a secagem é controlada por mecanismos internos de transferência de umidade, a superfície do meio poroso torna-se insaturada com a formação das crostas secas. O equilíbrio líquido-vapor, assim, é mais difícil de ser conseguido e a Equação (2.70) é somente válida para um local distante da interface (CHEN, 2006a).

Segundo Zhang e Datta (2004), existe uma outra aproximação para o problema de equilíbrio que não assume que o vapor está “balanceado” com a água, apesar de ser uma consideração que não é comumente utilizada. É natural que, em um processo de secagem, a concentração de vapor interfacial seja determinada por diferentes fatores, como as características da superfície do meio poroso e da reposição da água na forma de líquido e vapor do interior do material para a superfície. À medida que a secagem ocorre e a

concentração de vapor na superfície é reduzida, o equilíbrio interfacial, por sua vez, fica cada vez mais difícil de ser estabelecido nas condições de temperatura, umidade e pressão. Zhang e Datta (2004) sugerem uma relação cinética com o intuito de informar o quão rápido o equilíbrio interfacial seja alcançado. Entretanto, quando o vapor não está em equilíbrio com a água no estado líquido, a pressão de vapor torna-se uma variável desconhecida e, geralmente, difícil de ser determinada. Além disso, torna-se importante conhecer o quão rápido a evaporação da umidade a é e como este fenômeno é influenciado por variáveis de processo (temperatura, pressão, umidade, entre outros). A própria experimentação indica que a pressão de vapor próxima à superfície é maior, devido à temperatura do gás ser maior, e varia ao longo da secagem. Já na superfície, a pressão de vapor é muito pequena devido à transferência de vapor por convecção nessa região (ZHANG e DATTA, 2004).

Mesmo que a imposição do equilíbrio na superfície do meio poroso seja amplamente utilizada, a obtenção de variáveis experimentais, como a pressão de vapor, por exemplo, e a própria modelagem matemática do processo, tornam-se muito complexas. Além disso, a concentração de vapor na superfície do material, mesmo que para materiais higroscópicos, é obtida pela equação de Clapeyron (lei dos gases ideais), o que não é válido para meios porosos com água ligada (WANG, CHEN e MUJUMDAR, 2007). Entretanto, mais uma vez devido às complexidades inerentes, quando a pressão ambiente possui um valor igual ou menor do que a pressão atmosférica, assume-se que o vapor d'água e o gás inerte apresentam um comportamento de gás ideal durante a secagem. Tais simplificações são comuns em estudos de secagem em geral, podendo ser também direcionadas à secagem de meios porosos, pois ainda é uma alternativa para representar o fenômeno de transferência simultânea de calor e massa face às dificuldades teóricas e experimentais.

2.6 Os parâmetros de transporte

Freire e Tobinaga (1974) descreveram por meio de balanços macroscópicos de massa o escoamento de um fluido em um meio poroso insaturado, estável, homogêneo e isotrópico. Foi utilizada uma técnica baseada no princípio variacional para a determinação do coeficiente de difusão para cinco tipos de solos areno-argilosos a partir de uma função exponencial da difusividade com a umidade. A técnica empregada substitui a necessidade de atribuir uma relação funcional entre o coeficiente de difusão e a umidade a partir do ajuste entre dados preditos e observados.

Shah, Ramsey e Wang (1984) conduziram experimentos de secagem em meios porosos constituídos de dois tipos de solos insaturados visando a determinação dos coeficientes de transferência de calor e massa (difusividade térmica e mássica), respectivamente. Os resultados mostraram que a razão entre os dois parâmetros aumenta com o aumento da umidade do meio poroso e, ao atingir um determinado patamar, diminui. A difusividade térmica apresentou dependência com as condições operacionais, decrescendo com a diminuição da temperatura e com o aumento da umidade.

Ketelaars et al. (1995) realizaram uma comparação entre os coeficientes de difusão de umidade estimados a partir de perfis experimentais de concentração de umidade e em curvas de secagem para meios porosos de argila de diferentes espessuras. Os perfis de umidade foram determinados a partir da técnica de ressonância magnética nuclear e as curvas de secagem obtidas por análise gravimétrica. Foi constatado que o coeficiente difusivo apresentou variação característica de materiais porosos com a umidade durante a secagem. À medida que umidade contida no meio poroso é transferida para a corrente de ar, a difusividade diminui até um momento no qual a contribuição da difusão de vapor no fluxo total de umidade predomina, fazendo com que o coeficiente de difusão aumente com o decréscimo do conteúdo de umidade. O coeficiente difusivo para o meio poroso estudado, no entanto, não apresentou resultados condizentes com a realidade quando estimado a partir das curvas de secagem, uma vez que o parâmetro apresentou dependência com as condições operacionais.

Pel, Brocken e Kopinga (1996) determinaram a difusão de umidade em um meio poroso a partir do conhecimento de perfis de concentração de umidade usando a técnica de ressonância nuclear magnética. Os resultados revelaram que o coeficiente difusivo variou fortemente com o conteúdo de umidade, sendo possível distinguir três estágios diferentes. Quando o conteúdo de umidade do meio é elevado, o transporte de umidade é dominado pelo transporte de líquido e, conseqüentemente, a difusão de umidade também é alta. Com a diminuição do conteúdo de umidade, o coeficiente difusivo também decresce, visto que os poros maiores foram drenados e não contribuem para o transporte do líquido. A partir desse período, a água restante no meio poroso não forma uma fase contínua e a umidade passa a ser transportada exclusivamente na fase vapor, a qual limita toda a taxa de secagem. Nesse instante, o coeficiente de difusão passa a aumentar com a diminuição da umidade, o que foi explicado com base na curva higroscópica de sorção.

Kolhapure e Venkatesh (1997) verificaram que a difusão de umidade determinada durante a secagem de um meio poroso higroscópico é função da temperatura e da umidade do corpo, além de ser uma soma dos coeficientes de difusão de vapor e líquido. O coeficiente de

difusão efetivo é limitado pela difusão de líquido a elevados valores de umidade e pela difusão de vapor quando a concentração de umidade no meio poroso é baixa. Logo, o parâmetro efetivo decresce com o aumento da umidade e aumenta com o decréscimo desta variável. O aumento da difusividade efetiva com a temperatura, por sua vez, deve-se à diminuição da energia de ativação requerida para remover a água ligada da matriz sólida devido ao aumento da temperatura do sistema.

Silva, Kerkhof e Coumans (2000) apresentaram um modelo para avaliar a difusividade efetiva em meios porosos considerando os mecanismos de transferência de massa que ocorrem nos poros e na superfície. Os resultados numéricos foram comparados com dados experimentais de umidade em função do tempo para um tipo de argila. A difusividade efetiva apresentou dependência com a umidade do meio poroso, decrescendo com a diminuição da concentração de água e, ao atingir um valor mínimo a partir de um baixo valor de umidade, elevou-se quando o meio poroso apresentou reduzida concentração de umidade. Segundo os autores, essa variabilidade do parâmetro é um produto de diferentes efeitos, tais como presença de diferentes mecanismos de transferência de massa e a não-idealidade termodinâmica, o que confere a dependência da difusividade efetiva com o tamanho dos poros, da difusão superficial e do comportamento do equilíbrio de adsorção e dessorção.

Sander, Skansi e Bolf (2003) estimaram os coeficientes de transferência de calor e massa a partir de dados experimentais de temperatura e umidade em função do tempo obtidos durante a secagem convectiva de placas de argila. Os coeficientes foram relacionados com a temperatura do ar de secagem e com a concentração de umidade inicial do material. Os resultados mostraram que ambos os parâmetros aumentam exponencialmente com a temperatura devido a dependência exponencial da temperatura com a pressão de vapor no interior do material. A difusividade mássica não apresentou variação significativa com o conteúdo de umidade inicial. Por outro lado, a difusividade térmica diminuiu com o aumento do conteúdo de umidade inicial do meio poroso devido a maior concentração de água nos interstícios da matriz porosa.

Mazza, Biscaia Jr. e Massarani (2006) estudaram a secagem de um meio poroso consolidado de geometria cilíndrica e constituído de areia e alumínio em pó utilizando a técnica de atenuação de raios gama. Os experimentos consistiram na determinação de perfis unidirecionais de umidade e temperatura em diversas posições axiais do meio poroso com o propósito de estimar a difusividade térmica e mássica. Foi realizado um estudo de estimação dos parâmetros de transferência no contexto a uma fase de Luikov, no qual foi avaliada a influência dos termos cruzados na simulação do processo. Os resultados mostraram que o

modelo de Luikov com coeficientes constantes não descreveu satisfatoriamente os fenômenos de transferência de calor e massa, mesmo com a contribuição dos termos cruzados. A partir disso, foi realizada a simulação dos dados considerando os parâmetros dependentes da umidade do meio poroso com base nas equações da difusão de calor e massa, separadamente. Para essa situação, os autores verificaram resultados simulados mais consistentes e também que os parâmetros apresentaram valores de erro padrão menores do que o do modelo de Luikov, o que indicou uma forte dependência dos coeficientes de transporte de calor e massa com o conteúdo de umidade do meio poroso.

Nizovtsev et al. (2008) utilizaram o método de atenuação de raios gama para estudar a transferência de umidade durante a secagem de um meio poroso de concreto. Foram determinados dados de concentração de umidade em função do tempo para diferentes cotas do meio poroso. Foi verificado que a difusividade aumenta com o aumento da umidade para baixos e altos valores do conteúdo de umidade, enquanto que na faixa intermediária (em torno de 30% de umidade em base úmida) pouca variação do coeficiente de difusão foi observada. A baixos conteúdos de umidade, a transferência de umidade é controlada pela difusão de vapor. Quando o conteúdo de umidade do meio poroso é maior, uma pequena quantidade de vapor é adsorvida pelos poros, permitindo que uma quantidade adicional de vapor esteja presente no processo de transferência. Como resultado, o coeficiente de difusão aumenta, mesmo para baixos conteúdos de umidade. A contribuição da transferência de líquido na secagem é preponderante a partir do momento no qual o conteúdo de umidade é maior e, como resultado, o coeficiente de difusão também o é, como resultados das forças capilares. Os efeitos capilares foram identificados para umidade maior do que 40% (base úmida).

2.7 A dependência da difusividade efetiva com a umidade do meio poroso

O fato de que a difusividade efetiva de líquido seja dependente do conteúdo de umidade do meio poroso, como a literatura tem reconhecido, motivou alguns pesquisadores a estudarem a relação entre esse parâmetro. Em adição a esta motivação, a utilização da condição de contorno que impõe o equilíbrio termodinâmico entre as fases na superfície superior do meio poroso também contribui para a investigação de uma relação funcional entre a difusividade e o conteúdo de umidade do meio poroso.

Foram propostos pela literatura alguns métodos para o cálculo da difusividade efetiva com base na solução analítica do modelo difusivo. Na grande maioria das vezes, como a dependência da difusividade é com o conteúdo de umidade total (concentração de líquido +

concentração de vapor, como mostrou a Equação 2.54), alguns métodos empregados pela literatura podem ter seus resultados considerados apenas como aproximados. Serão apresentadas em seguida os métodos encontrados na literatura para o cálculo da difusividade efetiva como parâmetro variável, seja como função do tempo de secagem ou como função do conteúdo de umidade do meio poroso.

Alvarez e Legues (1986) apresentaram um método para o cálculo da difusividade efetiva em função do tempo de secagem. O parâmetro efetivo é tratado como função do número adimensional de Fourier:

$$D_{\text{eff},1} = D_0(1 + Fo) \quad (2.74)$$

O parâmetro D_0 está relacionado com o número adimensional de Fourier da seguinte maneira:

$$Fo = \frac{D_0 \cdot t}{L^2} \quad (2.75)$$

Karathanos, Villalobos e Saravacos (1991) utilizaram um método muito difundido na literatura para descrever a difusividade efetiva de líquido em função da umidade, conhecido como método das tangentes. O método consiste em obter a difusividade efetiva a partir da diferenciação da curva experimental de secagem e da curva teórica (umidade em função do número de Fourier para uma determinada geometria do sistema), a qual é obtida em Key (1972). A difusividade é então obtida por:

$$D_{\text{eff},1} = \left[\frac{(dX/dt)_{\text{exp}}}{(dX/dFo)_{\text{teo}}} \right] L^2 \quad (2.76)$$

Yamamoto (2001) propôs modificações na teoria do regime regular (SCHOEBER, 1976) com o intuito de se obter equações algébricas para calcular a difusividade em função do conteúdo de umidade do sólido. O método do regime regular é considerado aquele no qual a cinética de secagem não é dependente das condições iniciais do processo. Deste modo, a difusividade pode ser obtida segundo a equação:

$$D_{\text{eff},1} = \frac{(\Lambda + 1)\pi^2 D_{\Lambda 1}}{2 \cdot \text{Sh} \cdot \rho_m^2} \quad (2.77)$$

O número de Sherwood, na concepção da formulação do regime regular, é obtido da seguinte maneira:

$$\text{Sh} = \frac{4,935 + 2,456 \cdot \Lambda}{(\Lambda + 2)} \quad (2.78)$$

A concentração mássica do meio úmido é obtida pela Equação (2.79) quando o encolhimento do material pode ser considerado desprezível, supondo um material rígido.

$$\rho_m^u = \frac{1}{\left(\frac{1}{\rho_m} + \frac{X}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} \right)} \quad (2.79)$$

O parâmetro que relaciona o coeficiente de difusão aparente com a umidade do meio poroso é obtido da relação:

$$\Lambda = \frac{\ln(D_{\Lambda 1}/D_{\Lambda 2})}{\ln(\bar{X}_1/\bar{X}_2)} \quad (2.80)$$

O coeficiente de difusão aparente é obtido através da seguinte relação:

$$D_{\Lambda} = \frac{4}{\pi^2} \left[\frac{A \cdot C}{1 + A} - \frac{A(B + A \cdot C \cdot \Theta)}{(1 + A \cdot \Theta)^2} \right] \quad (2.81)$$

O parâmetro A da Equação (2.81) é estimado ajustando-se a Equação (2.82) aos dados de cinética de secagem. Os subscritos 1 e 2 indicam dois pontos experimentais arbitrários ($D_{\Lambda 1}, X_1$) e ($D_{\Lambda 2}, X_2$), por exemplo. Note que $X_1 > X_2$. B e C são definidos como o logaritmo do conteúdo de umidade inicial e da umidade de equilíbrio dinâmica, respectivamente.

$$\bar{X} = \exp\left(\frac{B + A \cdot C \cdot \Theta}{1 + A \cdot \Theta}\right) \quad (2.82)$$

Chen (2006b) desenvolveu uma expressão para o cálculo da difusividade efetiva de vapor em função da umidade baseada em balanços macroscópicos de massa para a umidade na fase vapor considerando o termo de fonte I para representar a taxa local de evaporação. O número adimensional de Lewis e funções que representassem dados de equilíbrio de sorção foram utilizados na formulação matemática da equação para a determinação da difusividade efetiva equivalente ($D_{\text{eff},v}^*$) em função da umidade:

$$D_{\text{eff},v}^* \approx \frac{D_{\text{eff},v}}{1 + \rho_m \left(\frac{\partial X}{\partial \varphi} \cdot \frac{1}{C_{v,\text{sat}} \cdot \varepsilon_m} \right)} \quad (2.83)$$

Assumindo a condição local de equilíbrio, o termo $\partial X / \partial \varphi$ pode ser estimado a partir de uma função da isoterma de equilíbrio, como por exemplo a de GAB:

$$\frac{\partial X}{\partial \varphi} = \frac{\partial}{\partial \varphi} \left[\frac{C \cdot k \cdot M_0 \cdot \varphi}{(1 - k \cdot \varphi)(1 - k \cdot \varphi + C \cdot k \cdot \varphi)} \right] \quad (2.84)$$

A concentração de vapor na saturação pode ser calculada na faixa de temperatura de 20-100°C com base na seguinte na Equação (2.85), sendo os parâmetros K_v e E_v com valores aproximados iguais a $2,62 \times 10^5 \text{ kg/m}^3$ e $40,21 \times 10^3 \text{ J/mol}$, respectivamente.

$$C_{v,\text{sat}} \varepsilon_m \approx \varepsilon_m \cdot K_v \exp\left(-\frac{E_v}{R \cdot T}\right) \quad (2.85)$$

Efremov et al. (2008) sugeriram um método para o cálculo da difusividade efetiva de líquido em função do tempo que combina a solução analítica do modelo difusivo teórico, em função do número adimensional de Fourier, com a equação semi-teórica obtida da formulação pseudo-estacionária (EFREMOV, 1998 e 1999). A abordagem pseudo-estacionária foi baseada na formulação matemática da condução mássica em um material sólido dada em termos da difusividade efetiva. O método combina o resultado da integração numérica do

modelo difusivo com a aplicação de uma condição de contorno com analogia à lei de Newton do resfriamento (EFREMOV, 1999).

Com base na formulação pseudo-estacionária, a difusividade efetiva em função do tempo de secagem, para baixos valores do número de Fourier ($0 < Fo < 0,08$) é calculada por:

$$D_{\text{eff},1} = \frac{L^2}{\pi^{2/b} \cdot c^{1/b} \cdot t} \left[-\ln(X^*) \right]^{1/b} \quad (2.86)$$

Para valores de número de Fourier elevados ($Fo > 0,08$) o coeficiente difusivo é obtido pela seguinte equação:

$$D_{\text{eff},1} = -\frac{L^2}{\pi^2 \cdot t} \ln\left(\frac{8}{\pi^2} X^*\right) \quad (2.87)$$

Os parâmetros b e c da Equação (2.86) são estimados pela seguinte equação de cinética de secagem, a qual é ajustada aos dados experimentais:

$$X^* = \exp\left(-\pi^2 \cdot c(Fo)^b\right) \quad (2.88)$$

Com base na teoria do método pseudo-estacionário (EFREMOV, 1999), a umidade adimensional em função do tempo é dada por:

$$X^* = \frac{1}{1 + (t/\sigma)^m} \quad (2.89)$$

Combinando a Equação (2.89) com as Equações (2.86) e (2.87), chegam-se as expressões finais para o cálculo da difusividade efetiva em função do tempo. A Equação (2.90) vale para $0 < Fo < 0,08$ e a Equação (2.91) para $Fo > 0,08$.

$$D_{\text{eff},1} = \frac{L^2}{\pi^{2/b} \cdot c^{1/b} \cdot t} \left\{ \ln \left[1 + \left(\frac{t}{\sigma} \right)^m \right] \right\}^{1/b} \quad (2.90)$$

$$D_{\text{eff},1} = -\frac{L^2}{\pi^2 \cdot t} \ln \left\{ \frac{8}{\pi^2} \left[1 + \left(\frac{t}{\sigma} \right)^m \right] \right\} \quad (2.91)$$

Existem algumas relações empíricas que tratam a difusividade efetiva como dependente também das condições operacionais, como por exemplo, a temperatura e a velocidade do ar de secagem.

Para as situações nas quais a velocidade do gás exerce influência significativa na transferência de vapor da superfície do meio poroso para a fase gasosa, isto é, quando a resistência externa poder considerada desprezível, Zogzas e Maroulis (1996) sugerem a equação:

$$D_{\text{eff},1} = D_0 \left(\frac{v_g}{v_r} \right)^b \cdot (X^*)^c \exp \left(-\frac{E_a}{R \cdot T_g} \right) \quad (2.92)$$

Reyes, Alvarez e Marquardt (2002) desenvolveram uma correlação a partir de dados de secagem de cenoura em leito de jorro, da forma:

$$D_{\text{eff},1} = b \cdot \exp \left(-\frac{E_a}{RT_g} \right) \exp(c \cdot v_g) \exp(-d \cdot X^*) \quad (2.93)$$

Nas correlações empíricas, b, c e d são parâmetros de ajuste apenas e não apresentam conotação física.

2.8 Curva característica de secagem (CCS)

Além dos modelos matemáticos fundamentados na formulação pseudo-estacionária, outros são baseados em teorias mais simplificadas, geralmente baseadas na experimentação, e com poucos parâmetros a serem estimados. Dentre esta classe de “modelos” matemáticos, a curva característica de secagem (CCS) tem sido amplamente utilizada em estudos que envolvem a secagem devido a simples concepção e fácil implementação computacional. O conceito da CCS foi proposto inicialmente por van Meel (1958) e posteriormente utilizado por diversos autores, na sua forma original ou modificada (KEEY e SUZUKI, 1974; CHEN,

2002; LANGRISH, 2008). Segundo a abordagem da CCS, é possível obter uma curva normalizada (ou característica) de secagem para um determinado produto em função de um conteúdo de umidade característico. Muitas vezes, a normalização dos dados experimentais não é conseguida e o conceito da CCS, conseqüentemente, não pode ser aplicado. Isso porque, o fluxo de secagem depende de mecanismos externos de transferência e de interações fenomenológicas complexas entre mecanismos internos de difusão que muitas vezes o modelo da CCS não é capaz de representar.

A respectiva taxa de secagem normalizada \dot{f} é definida como o quociente entre o fluxo de vapor atual \dot{m}_v e o fluxo de vapor no primeiro período da secagem $\dot{m}_{v,I}$, isto é:

$$\dot{f} = \frac{\dot{m}_v}{\dot{m}_{v,I}} \quad (2.94)$$

O conteúdo de umidade característico (ou normalizado), η , é representado conforme a Equação (2.95) a seguir.

$$\eta = \frac{X - X_{eq}}{X_{cr} - X_{eq}} \quad (2.95)$$

O fluxo de vapor teórico no primeiro período da secagem é calculado segundo a seguinte expressão (KEEY, 1992):

$$\dot{m}_{v,I} = h_m \cdot \Phi \cdot \rho_g \cdot (Y_{g,sat} - Y_{g,\infty}) \quad (2.96)$$

Em muitos casos, a curva de secagem normalizada por ser ajustada por uma simples equação algébrica na forma (KEEY, 1992):

$$\dot{f} = \eta^n \quad (2.97)$$

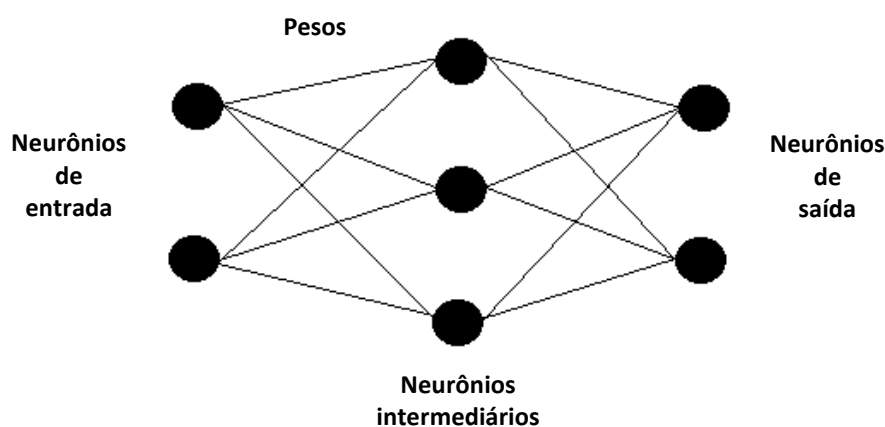
2.9 Redes neurais artificiais

Redes neurais artificiais (RNAs) são essencialmente modelos computacionais que simulam a função biológica de redes compostas por neurônios. Estas redes podem

correlacionar bancos de dados entre si, o que possibilita a determinação de informações que muitas vezes não são evidenciadas em processos (HIMMELBLAU, 2008).

Dentre as razões para o uso de RNAs, destacam-se a simplicidade teórica da técnica, a facilidade em programá-las e os bons resultados relatados (HIMMELBLAU, 2008). Com o aumento na capacidade de processamento e *softwares* cada vez mais robustos, foi ampliado o potencial de uso de RNAs. Variando-se a topologia da rede (número de camadas e neurônios), pode-se conseguir uma boa correlação para diversos tipos de dados. RNAs possuem, geralmente, três camadas de neurônios: camada de entrada, camada intermediária e camada de saída. A Figura 2.3 mostra um esquema simplificado de uma rede.

Figura 2.3: Esquema simplificado de uma rede neural artificial.



Fonte: Pessoal (2014).

Visando a otimização do processo de secagem com base em estudos de transferência de calor e massa, a implementação de redes neurais artificiais neste trabalho tem como principal objetivo a possibilidade de criar mecanismos de respostas a partir de dados experimentais. Assim como os modelos teóricos e semi-teóricos propostos pela literatura, as redes neurais são uma alternativa interessante e promissora para a previsão e descrição do processo de secagem, ou seja, da determinação de dados de umidade e temperatura das fases sólida e fluida. Vários autores já utilizaram a modelagem da secagem e verificaram uma boa aplicação de conceitos de redes neurais em estudos de secagem (CUBILLOS *et al.*, 1996; MATEO *et al.*, 1999; THIBAUT *et al.*, 2010; BOERI *et al.*, 2001; PERAZZINI, FREIRE e FREIRE, 2013 e 2014).

A motivação para o uso de redes neurais artificiais deve-se não somente a versatilidade e simplicidade inerentes desta ferramenta, mas também à carência de informações sobre aplicações em estudos de secagem de meios porosos heterogêneos quanto ao número de fases. O uso de redes neurais, neste caso, permite uma alternativa simples para esta atividade que envolve fenômenos complexos e de difícil descrição matemática para uma abordagem puramente teórica.

CAPÍTULO 3

CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA PARTICULADO

3.1 Introdução

Para se analisar um meio poroso, um ponto primordial é determinar, preliminarmente, a composição e as propriedades físicas e térmicas do material que será submetido ao processo de secagem. O conhecimento de tais características é muito importante no sentido de auxiliar o entendimento do fenômeno de transferência simultânea de calor e de massa e a modelagem matemática do processo. Neste último aspecto, a caracterização é imprescindível, pois a resolução de muitos modelos matemáticos depende de informações relativas ao meio poroso, como é o caso da modelagem segundo as abordagens a uma e a duas fases, por exemplo. A determinação de parâmetros estruturais do meio poroso também torna possível a estimação de propriedades de transporte, como a difusividade de umidade na fase vapor, por exemplo. O escoamento de uma fase fluida nos interstícios do meio poroso, por sua vez, está sujeito a uma força resistiva imposta pela própria matriz sólida porosa. Consequentemente, espera-se que a permeabilidade da fase fluida ao longo do meio poroso seja influenciada por suas características estruturais, como a porosidade e a tortuosidade.

Diante de uma vasta gama de variáveis envolvendo os fenômenos de transporte em sistemas particulados, estes são alguns dos exemplos em que, a partir de estudos de caracterização, é possível obter informações qualitativas e quantitativas a respeito do sistema particulado com o propósito de investigar a influência de suas características nas propriedades de transporte, sejam estas relacionadas ao transporte de calor, massa ou momento.

No presente capítulo, será apresentado um estudo de caracterização do sistema particulado a ser estudado, bem como os materiais utilizados nestes estudos e nos estudos de secagem. Os resultados obtidos serão de grande importância para as discussões que serão apresentadas em tópicos posteriores deste trabalho.

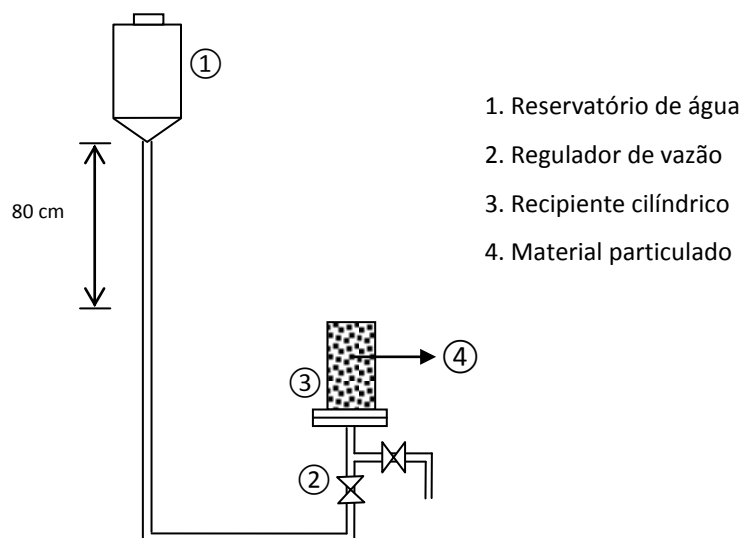
3.2 Sistema particulado

Os materiais sólidos granulares submetidos ao processo de caracterização foram partículas porosas de alumina ativada do tipo F-200, fornecidas pela Alcoa Alumínio S.A., e a

fase sólida composta por um conjunto dessas partículas, constituindo um meio poroso cilíndrico, “homogêneo” e não-consolidado. Foram estudados três diferentes diâmetros de partícula obtidos de um mesmo lote, o que conferiu três meios porosos com características estruturais distintas. Os diâmetros de partícula estudados foram: 2,80, 3,35 e 4,00 mm, respectivamente.

Em alguns métodos de caracterização, torna-se necessário a utilização de partículas em duas situações distintas com relação ao seu conteúdo de umidade: saturadas de ar e parcialmente saturadas de água. Com relação à primeira situação, na qual era necessário garantir que os poros das partículas estivessem saturados de ar, o que conferia um conteúdo de umidade próximo a zero, a alumina foi levada a uma estufa à temperatura de $105\pm 3^{\circ}\text{C}$ por um período de 24 h. Após este período, com a alumina isenta de água, as partículas foram acondicionadas em um dessecador até atingir a temperatura ambiente. Para a segunda situação, a alumina foi submetida ao processo ilustrado na Figura 3.1, em que água deionizada, sob a pressão de 80 cm de coluna de água, percolava os poros disponíveis das partículas, expulsando o ar contido em seus interstícios, conferindo a máxima saturação possível de líquido.

Figura 3.1: Sistema para a saturação das partículas de alumina.



Fonte: Pessoal (2014).

As partículas de alumina permaneceram imersas em água em um recipiente cilíndrico de 10 cm de diâmetro e de altura por um período médio de 48 h. Após esta etapa, as partículas

foram removidas do recipiente e colocadas sobre peneiras, sob constante homogeneização à temperatura ambiente, para que o excesso de água fosse removido. Este processo teve duração média de 10 minutos. Amostras do material coletadas em diferentes pontos da peneira mostraram que a técnica de saturação das partículas permitiu a obtenção de um material homogêneo com relação ao conteúdo de umidade inicial. As partículas de alumina de 2,80 mm de diâmetro apresentaram uma concentração média inicial de água de 29% (base úmida), enquanto que as partículas de 3,35 mm e 4,00 mm de diâmetro apresentaram uma concentração inicial média de 32% e 35%, respectivamente, indicando uma influência das propriedades físicas das partículas na adsorção de água. A metodologia de saturação da alumina também foi empregada para umidificar as partículas antes de serem submetidas aos experimentos de secagem.

3.3 Métodos de caracterização

Serão apresentadas nesta seção as técnicas de caracterização que foram utilizadas para a determinação das propriedades estruturais, físicas e térmicas dos meios porosos e das partículas que os constituem. Preliminarmente, serão mostrados os dados provenientes de experimentos envolvendo as partículas de alumina considerando os três diferentes diâmetros para, em seguida, serem apresentados os resultados referentes à matriz sólida porosa constituída de um conjunto destas partículas.

3.3.1 Caracterização das partículas

A amostragem das partículas, para a realização dos estudos de caracterização, foi feita separadamente para cada diâmetro estudado e foi aleatória com base no método estatístico de quarteamento, o qual consistiu em dividir a amostra em quatro partes iguais, sendo que apenas duas amostras, localizadas sob a diagonal do retângulo, foram consideradas. Estas duas amostras foram misturadas novamente e o mesmo processo foi realizado, chegando-se a uma determinada quantidade de partículas suficientes para que os testes fossem realizados.

3.3.1.1 Composição química

A alumina é um adsorvente que pode assumir diferentes composições químicas dependendo de seu processo de fabricação, originando produtos finais com diferentes

aplicações e especificações. Dessa maneira, torna-se importante conhecer seus constituintes químicos com o propósito de identificar o tipo de alumina estudado. A composição química de um material de estrutura cristalina pode ser obtida através da técnica de difração de Raios X. Nesta técnica, um feixe colimado de radiação (Raios X) difrata no cristal (corpo de prova), onde parte de sua energia é atenuada, ao mesmo tempo em que o restante é reemitida em diferentes direções (fonte secundária) e detectada por um sistema capaz de identificar a intensidade da radiação emitida. Como resultado da técnica de difração, são obtidos os difratogramas que, a partir deles, torna-se possível determinar a composição química da alumina por meio do processamento destes dados em um software específico (X'Pert High Score). Os difratogramas de Raios X foram obtidos pelo “método do pó” em um difratômetro Rigaku (Multiflex) com tubo de Cu e filtro de Ni operando com radiação $\text{CuK}\alpha$ e comprimento de onda = 0,1542 nm. A velocidade de varredura do goniômetro foi de 2θ ($^\circ$) min^{-1} , passo de $0,02^\circ$ e com variação do ângulo na faixa de 5 a 80° (2θ). As análises de difração foram realizadas no Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos.

3.3.1.2 Morfologia

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para a determinação da microestrutura superficial e da topografia das partículas de alumina, sendo possível identificar a morfologia e as características da superfície do material. Os testes foram realizados no Laboratório de Caracterização Estrutural da Universidade Federal de São Carlos. O princípio do método consistiu na incidência de um feixe de elétrons de alta energia e de espessura específica em uma determinada região da amostra, provocando a emissão de elétrons secundários com grande espalhamento de energia. Estes elétrons são coletados e amplificados para fornecer um sinal elétrico. Este sinal é detectado em um detetor fotomultiplicador, permitindo a formação da imagem no microscópio. As imagens foram posteriormente capturadas por um microcomputador. Nos testes que envolveram o MEV, foi utilizado um microscópio FEI Inspect S 50.

3.3.1.3 Textura

O estudo da textura das partículas de alumina envolveu a obtenção da distribuição do tamanho de poros, volume de poros e superfície específica das partículas. Segundo Calçada

(1996), a distribuição de tamanho de poros, principalmente, fornece informações com relação à forma da isoterma de secagem. Para casos em que se trabalha com a abordagem pseudo-homogênea de Luikov, por exemplo, dados de textura também são úteis na determinação dos coeficientes relacionados à transferência de calor e massa em corpos porosos. As análises de texturas englobam dois métodos principais: o método BET (Brunauer, Emmet e Teller) e o método BJH (Barret, Joyner e Halenda). O método de BET proporciona a determinação da superfície específica, enquanto que o método BJH, fundamentado na Lei de Kelvin da condensação de líquidos em capilares cilíndricos, permite a obtenção da distribuição de tamanho de poros de um material, cujo raio do poro é obtido por:

$$r_{\text{poro}} = -\frac{2 \cdot \gamma \cdot V_M}{R \cdot T \cdot \ln(P/P_0)} \quad (3.1)$$

Para a obtenção dos dados de textura, foi utilizado o equipamento ASAP 2020 (Micrometrics), o qual forneceu dados da quantidade adsorvida ou desorvida de nitrogênio em função da pressão adimensional à temperatura de ebulição do nitrogênio líquido (-196 °C). A partir das isotermas, foi possível obter a superfície específica pelo método BET e a distribuição de poros da partícula pelo método BJH. Estas análises também foram realizadas no Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos.

3.3.1.4 Dimensões características

A caracterização de uma partícula com relação às suas dimensões visa determinar, principalmente, seu volume e sua área da seção transversal. Estas duas propriedades podem ser obtidas via análise de imagens (esta técnica será apresentada adiante) ou por equações algébricas, aproximando-se o cálculo para o diâmetro da esfera equivalente. Neste trabalho, o volume da partícula de alumina foi definido como sendo o diâmetro da esfera do mesmo volume que a partícula (Equação 3.2) e a área da seção transversal da partícula de diâmetro d_p determinada segundo a Equação (3.3) (MASSARANI, 2002) e pela técnica de análise de imagens, sendo considerado o valor médio obtido entre esses dois métodos.

$$V_p = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \quad (3.2)$$

$$a_p = \frac{\pi \cdot d_p^2}{4} \quad (3.3)$$

3.3.1.5 Circularidade

A circularidade é um fator de forma comumente utilizado para a determinação indireta da esfericidade de uma partícula. Esta propriedade relaciona a área da partícula com seu perímetro, conforme a equação:

$$\vartheta = \frac{4 \cdot \pi \cdot a_p}{\xi} \quad (3.4)$$

Para a determinação do perímetro das partículas de alumina (ξ) foi utilizado o método de aquisição de imagens seguido do processamento e análise destas imagens no software Image Pro Plus 6.0®. O sistema de análise de imagens consistiu de um microscópio (Navitar) com sua extremidade superior acoplada a uma câmera de vídeo (Javelin) e um microcomputador. As imagens (como sinais elétricos) obtidas pela câmera de vídeo com o auxílio do microscópio foram convertidas em sinais analógicos por um registrador da câmera, sendo estes sinais posteriormente convertidos em digitais por uma placa de aquisição de vídeo que, além de realizar a conversão, aquisitou as imagens para que estas fossem processadas no software e o perímetro da amostra fosse determinado.

3.3.1.6 Esfericidade

A esfericidade de uma determinada partícula é definida como o quociente entre a área superficial da esfera de diâmetro d_p (critério do diâmetro equivalente) e a área superficial da partícula. Este fator de forma pode ser obtido de duas maneiras: por permeametria, em que são obtidas medidas de queda de pressão no meio poroso, ou pela análise de imagens. Optou-se, neste trabalho, pela técnica de análise de imagens para a determinação da esfericidade das partículas de alumina. Uma vez conhecida a circularidade das partículas pelo método descrito no subitem 3.3.1.5, a esfericidade pôde ser obtida a partir da relação:

$$\phi = \frac{1}{\vartheta} \quad (3.5)$$

3.3.1.7 Massa específica

Podem ser encontradas na literatura três definições para massa específica de materiais porosos: massa específica aparente, real e massa específica do leito. Neste subitem serão tratados apenas os dois primeiros conceitos, ou seja, aqueles referentes à partícula. A massa específica aparente é definida como a razão entre a massa de sólido e o seu volume total, incluindo o volume de poros vazios do sólido:

$$\rho_{ap} = \frac{m_s}{V_t} \quad (3.6)$$

A definição da massa específica real baseia-se na relação entre a massa da amostra e seu volume real, isto é, o volume total excluindo o volume dos poros da partícula:

$$\rho_r = \frac{m_s}{V_r} = \frac{m_s}{V_t - V_{poro}} \quad (3.7)$$

Para a determinação da massa específica aparente das partículas saturadas de água foi utilizada a técnica de picnometria líquida, utilizando-se o solvente hexano como fluido percolante. Uma vez que os poros disponíveis das partículas estavam preenchidos com água, isto impediu que o solvente percolasse estes poros, evitando que o volume dos poros influenciasse nas medidas. A massa específica real da alumina seca foi determinada pela técnica de picnometria gasosa utilizando-se um picnômetro a gás hélio (Ultrapycnometer 1000, Quantachrome Instruments). O princípio de ambas as técnicas de picnometria fundamentou-se no deslocamento de fluido (líquido ou gás) pelo sólido (Princípio de Arquimedes).

3.3.1.8 Porosidade

A porosidade da partícula é conhecida como sendo a razão de espaços vazios do sólido em relação ao seu volume total. A partir dos valores obtidos de massa específica real e aparente, a porosidade foi obtida diretamente pela seguinte relação:

$$\varepsilon_p = \left[\left(1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_r} \right) \cdot 100 \right] \quad (3.8)$$

3.3.1.9 Calor específico

O calor específico é a quantidade de energia necessária para elevar a temperatura de um corpo de uma grama em um grau. Por definição, o calor específico à pressão constante pode ser definido conforme a relação matemática:

$$c_p = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{P=\text{cte}} \quad (3.09)$$

O calor específico foi determinado utilizando-se um calorímetro exploratório diferencial (DSC-50, Shimadzu Inc.), localizado no Instituto de Química da Universidade de São Paulo (EESC-USP). O calorímetro utilizado no DSC consistiu de um forno onde amostras de alumina secas, previamente maceradas, foram submetidas a uma taxa de calor que elevou sua temperatura em intervalos de tempo pré-estabelecidos, sob pressão constante. Sabendo-se a quantidade de energia fornecida em cada instante de tempo, a temperatura e a massa da amostra, o calor específico pôde ser determinado pela seguinte relação:

$$c_p = \frac{1}{m_s} \frac{q}{\Delta T} \quad (3.10)$$

Os experimentos foram realizados na faixa de temperaturas de 30 a 100°C e com massa de amostra de 14 mg, aproximadamente. O calor de adsorção da água pelas partículas não foi considerado nas análises.

3.3.2 Caracterização dos meios porosos

Com base na caracterização do meio poroso, é possível obter parâmetros importantes que influenciam diretamente a transferência de calor e de massa entre a fase sólida e a fase gasosa. Serão apresentados neste tópico os métodos de caracterização para os três diferentes tipos de meios porosos estudados.

3.3.2.1 Massa específica do meio poroso

A massa específica do meio poroso é definida como a relação entre a massa de partículas e o volume total do leito. Esta propriedade foi determinada pela técnica da gravimetria, em que uma quantidade de partículas de massa conhecida (≈ 125 g) foi adicionada em pequenas porções em uma proveta de 100 cm^3 de volume, seguida de agitações constantes, até que a altura total da proveta fosse completada. Dessa maneira, a massa específica pôde ser obtida a partir da seguinte relação:

$$\rho_m = \frac{m_s}{V_m} \quad (3.11)$$

3.3.2.2 Porosidade do meio poroso

A porosidade de um sistema está relacionada com os espaços vazios existentes entre as partículas sólidas, podendo estes “vazios” estarem preenchidos com líquido ou com gás. Esta é a propriedade estrutural mais importante de um meio poroso (WANG, CHEN e MUJUMDAR, 2007) e pode ser obtida pela técnica de volumetria, uma vez conhecidas as massas específicas do meio, do fluido percolante, e das partículas (Equação 3.12).

$$\varepsilon_m = \frac{\rho_m - \rho_p}{\rho_f - \rho_p} \cdot 100 \quad (3.12)$$

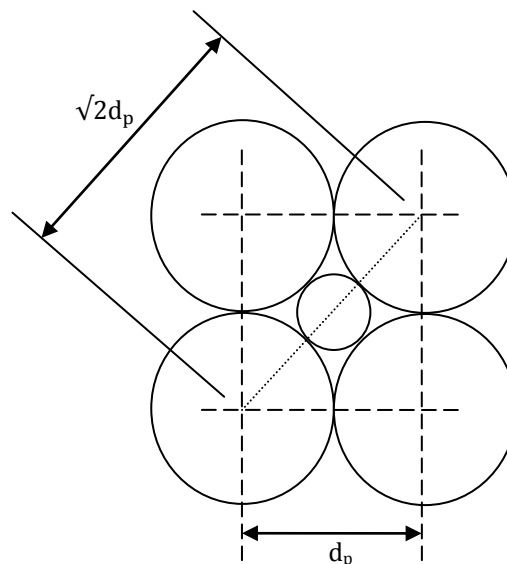
Determinada a porosidade do meio, outras propriedades estruturais de interesse podem ser conhecidas.

3.3.2.3 Tamanho dos poros

Um fator determinante nas características físicas de um meio poroso não-consolidado é o tamanho e a forma das partículas que constituem este meio. Tais características influenciam diretamente no tamanho dos poros no interior da matriz sólida que, conseqüentemente, influenciam em suas demais propriedades físicas. O tamanho dos poros pode ser determinado a partir de relações algébricas entre o diâmetro da partícula esférica e o diâmetro do poro segundo um determinado arranjo das partículas. Segundo Keey (1992), os

espaços vazios entre as partículas em um arranjo são sempre compostos de macroporos, isto é, poros com diâmetro maior do que 50 nm. Supondo que a porosidade de um leito empacotado com partículas esféricas varia de 0,3 a 0,5, segundo Incropera e DeWitt (2003), o arranjo de partículas que engloba esta faixa é do tipo cúbico ou ortorrômbico (YANG, 2003). Considerando o método de empacotamento utilizado e meios com porosidade mínima de 39,54% e máxima de 47,64%, o arranjo cúbico foi escolhido. Uma vez conhecida a estrutura do arranjo, o diâmetro dos poros pode ser determinado, segundo esquema da Figura 3.2.

Figura 3.2: Arranjo cúbico de partículas em um leito fixo (vista superior, inferior e lateral).



Fonte: Adaptado de Keeey (1992).

Em um arranjo cúbico de esferas, cada vazio é um octaedro com faces esféricas côncavas. O diâmetro do poro, tratado como o diâmetro da passagem mais estreita e definido como o diâmetro do círculo inscrito entre quatro partículas adjacentes, é estimado a partir da relação:

$$\frac{d_p}{d_{\text{poro}}} = \frac{1}{\sqrt{2} - 1} = 2,414 \quad (3.13)$$

3.3.2.4 Tortuosidade

A tortuosidade é definida como a relação entre o caminho percorrido pelo fluido através dos interstícios do meio poroso e o comprimento total do meio na direção macroscópica do fluxo. É uma característica física do meio poroso que está presente em diferentes teorias difusionais e é dependente das características do meio e das partículas que o constitui. A tortuosidade é uma propriedade estrutural de difícil determinação experimental e geralmente apresenta valores adimensionais entre 2 e 20, de acordo com McCabe, Smith e Harriott (2004). Entretanto, segundo Massarani (2002), ela pode ser estimada segundo a teoria do Modelo Capilar, no qual o meio poroso é considerado como um feixe de dutos cilíndricos (capilares), retilíneos e de diâmetro uniforme. Segundo esta teoria, a tortuosidade é função do fator estrutural β do meio poroso, isto é:

$$\tau_m = \frac{\beta}{\beta_c} \cong 0,5\beta \quad (3.14)$$

O parâmetro estrutural β é um fator adimensional que depende da forma da seção transversal do meio poroso, cujo valor está compreendido entre 4 e 5 para meios com porosidade de até 50% (MASSARANI, 2002). O parâmetro estrutural foi estimado pela equação teórica de Happel (d'AVILA e SAMPAIO FILHO, 1980):

$$\beta = \frac{\varepsilon_m^3 \left[1 + \frac{2}{3}(1 - \varepsilon_m)^{5/3} \right]}{2(1 - \varepsilon_m) \left[1 - \frac{3}{2}(1 - \varepsilon_m)^{1/3} + \frac{3}{2}(1 - \varepsilon_m)^{5/3} - (1 - \varepsilon_m)^2 \right]} \quad (3.15)$$

Similarmente para as partículas, por aproximação, tanto a tortuosidade, quanto o fator estrutural podem ser determinados pelas Equações (3.14) e (3.15).

3.3.2.5 Quantidade de partículas

Caso um determinado meio poroso constituído de partículas porosas úmidas seja submetido a um processo de secagem, a taxa local de evaporação (ou condensação) poderá ser conhecida, caso necessário, e posteriormente aplicada a balanços macroscópicos de

transferência de massa, conforme apresentado no capítulo Fundamentação Teórica. O termo evaporativo local é aproximado para cada partícula esférica (considerando pressão e tamanho de partícula uniforme) e sua determinação depende do conhecimento do número de partículas por unidade de volume do leito (Equação 3.16).

$$N_p = \frac{6(1 - \varepsilon_m)}{\pi \cdot d_p^3} \quad (3.16)$$

3.3.2.6 Espaçamento da camada

A propriedade estrutural conhecida como espaçamento da camada (Γ) tem sido utilizada pela literatura para caracterizar o empacotamento de um leito de partículas esféricas (YANG, 2003). De acordo com o mesmo autor, o valor de Γ está entre 0,707 e 1 para leitos empacotados, e está relacionada com a porosidade do meio da seguinte maneira:

$$\Gamma = \sqrt{\frac{2}{3}} \left[\frac{\pi}{3\sqrt{2}(1 - \varepsilon_m)} \right]^{1/3} \quad (3.17)$$

3.3.2.7 Área específica

A área específica é a relação entre a superfície da matriz porosa e o volume do meio saturado com fluido. No contexto do modelo capilar, a área específica pode ser obtida por uma relação entre as propriedades físicas do meio (porosidade) e das partículas (esfericidade e diâmetro volumétrico), segundo Massarani (2002):

$$a_m = \frac{6(1 - \varepsilon_m)}{d_p \cdot \phi} \quad (3.18)$$

3.3.2.8 Permeabilidade

Segundo Wang, Chen e Mujumdar (2007), a permeabilidade (K) é a propriedade física mais importante de um meio poroso. Esta variável indica a “facilidade” do escoamento de um determinado fluido nos interstícios da matriz sólida porosa. A permeabilidade pode ser obtida

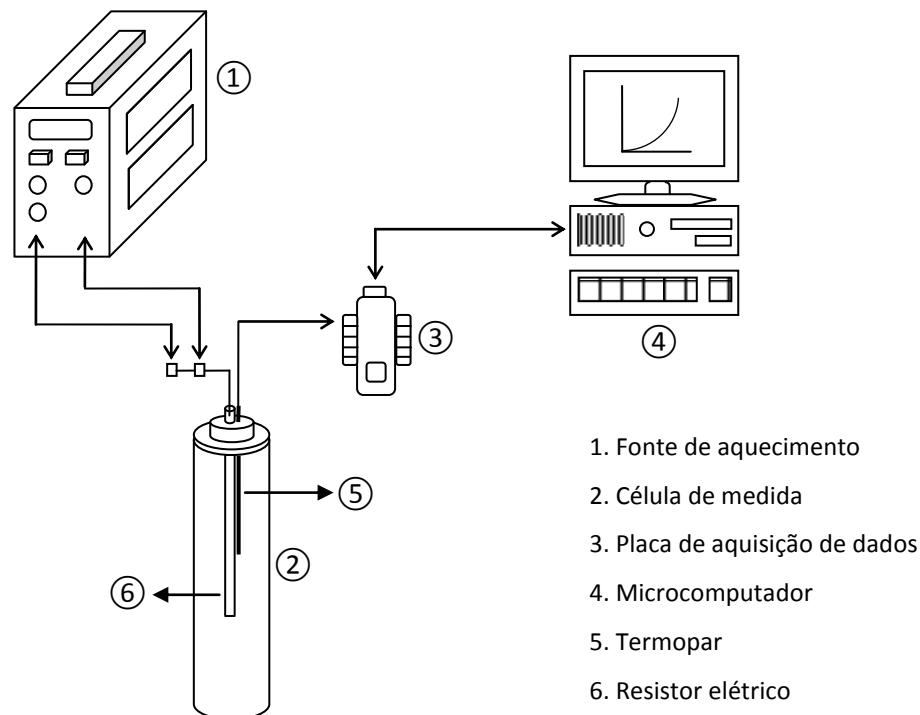
experimentalmente por permeamtria a partir de um conjunto de medidas de queda de pressão, a vazões de fluido pré-determinadas, a serem efetuadas no meio poroso. Caso estas medidas não sejam possíveis de serem obtidas experimentalmente, a permeabilidade pode ser estimada, com boa aproximação, a partir do modelo de Kózeny-Cármán, o que permite correlacionar na abordagem do modelo capilar, a permeabilidade com as características das partículas e do meio poroso (Equação 3.19).

$$K = \frac{\varepsilon_m^3 (d_p \cdot \phi)^2}{36\beta(1 - \varepsilon_m)^2} \quad (3.19)$$

3.3.2.9 Condutividade térmica na estagnação

A condutividade térmica do meio poroso na estagnação ($k_{\text{eff},0}$) foi determinada experimentalmente a partir do método da sonda linear em regime transiente, apresentado esquematicamente na Figura 3.3.

Figura 3.3: Sistema experimental para a determinação da condutividade térmica na estagnação.



O sistema utilizado consistiu de uma célula confeccionada em PVC com 28 cm de altura, 5 cm de diâmetro interno e 5,5 cm de diâmetro externo. Na extremidade superior da célula (tampa), foi acoplada uma sonda, composta de uma resistência elétrica de potência nominal de 600 W com tensão elétrica de 220 V, de 6,4 mm de diâmetro e 26,5 cm de comprimento. A resistência elétrica foi bobinada homoganeamente de maneira a suprir a mesma quantidade de calor em diferentes posições longitudinais. Acoplado à sonda, estava um termopar do tipo J (ferro-constantan) de 1,5 mm de diâmetro e de comprimento igual à metade do comprimento total da sonda. A sonda foi conectada a uma fonte elétrica da marca Protek, modelo 3003B, e o termopar conectado a uma placa de aquisição de dados da marca Ibttech, modelo Personal Daq/55, que converteu os sinais analógicos de temperatura em sinais digitais. O módulo de aquisição foi conectado a um microcomputador, onde os dados foram salvos e coletados por intermédio do software Personal Daq View Plus.

Os estudos de determinação da condutividade térmica se iniciaram com o preenchimento da célula de medida com as partículas de alumina segundo a técnica de empacotamento sugerida no trabalho de Zotin (1985). Segundo esta técnica, as partículas de alumina foram adicionadas à célula em pequenas porções e a célula vibrada constantemente para a acomodação das partículas até uma altura desejada. Após o empacotamento, a célula foi tampada e verificada sua vedação. Uma corrente elétrica contínua de baixa intensidade ($0,10 \pm 0,01$ A) e tensão ($7,4 \pm 0,01$ V), proveniente da fonte, foi fornecida à sonda. Níveis mais elevados de potência não foram utilizados visando evitar a região onde os fenômenos de radiação se faziam presentes. A partir da transferência de calor da sonda para o meio, foi possível obter dados de temperatura em função do tempo, aquisitados a cada 1 s pelo sistema de aquisição automática de dados. O término dos experimentos foi estipulado somente quando a aquisição automática de dados ultrapassasse um período mínimo de coleta de dados de 24 h. A partir dos dados obtidos e das especificações da célula e do resistor, foi possível determinar a condutividade térmica, segundo a seguinte equação (PIETROBON, 1988):

$$T = T_0 - \frac{q}{4 \cdot \pi \cdot k_{\text{eff},0}} \left[\zeta + \ln \left(\frac{r^2}{4 \cdot \alpha_{\text{eff}} \cdot t} \right) + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{(-1)^i}{i(i!)} \left(\frac{r}{\sqrt{4 \cdot \alpha_{\text{eff}} \cdot t}} \right)^{2i} \right] \quad (3.20)$$

Como para tempos longos supõe-se que a série tende a zero, esta pôde ser desprezada e a condutividade térmica efetiva pôde ser, assim, estimada a partir de uma correlação logarítmica, da forma:

$$k_{\text{eff},0} \cong \frac{q}{4 \cdot \pi} \frac{\partial \ln(t)}{\partial T} \quad (3.21)$$

3.3.2.10 Diâmetro equivalente

Em um processo de secagem com escoamento de ar aquecido ascendente através do meio poroso, como este não se trata de um escoamento bem definido em uma tubulação cilíndrica, pois tem-se um canal tortuoso, o diâmetro do meio é determinado com base no conceito de diâmetro equivalente, isto é:

$$d_{\text{eq}} = \frac{2}{3} \left[\frac{\varepsilon_m}{(1 - \varepsilon_m)} \right] \cdot d_p \quad (3.22)$$

3.4 Erro experimental

Visto que grande parte das propriedades físicas e térmicas são variáveis obtidas indiretamente por técnicas experimentais e cada uma possui uma incerteza intrínseca, convém realizar uma análise estatística de propagação de erros nas medidas experimentais de cada grandeza, determinando-se os desvios padrão e os respectivos intervalos de confiança (de probabilidade mínima de 95%) com base na estatística “t de Student” (HIMMELBLAU, 1970). Com base nesta estatística, para um intervalo de 95% de confiança, a média populacional (μ_p) está relacionada com a média amostral (μ_a) de acordo com a inequação:

$$\mu_a - \frac{\sigma}{\sqrt{N}} \cdot t_{(N-1; \alpha/2)} \leq \mu_p \leq \mu_a + \frac{\sigma}{\sqrt{N}} \cdot t_{(N-1; \alpha/2)} \quad (3.23)$$

Uma vez quantificada as fontes de erro separadamente, a determinação do erro experimental a partir dos desvios obtidos entre uma observação experimental e sua réplica pode ser conhecido a partir da equação:

$$\sigma^2 = \frac{\sum \left\{ \left[w_1 - \left(\frac{w_1 + w_2}{2} \right) \right]^2 + \left[w_2 - \left(\frac{w_1 + w_2}{2} \right) \right]^2 \right\}_i}{N - 1} \quad (3.24)$$

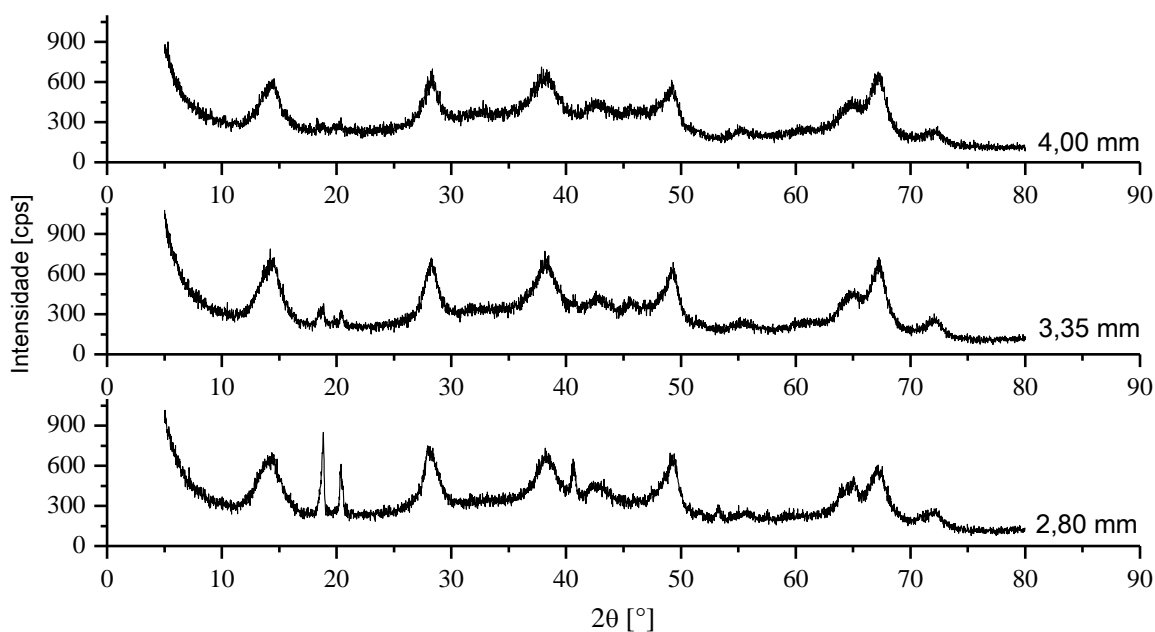
3.5 Apresentação e análise dos resultados

Serão mostrados, separadamente, os resultados experimentais obtidos a partir dos estudos de caracterização das partículas de alumina e dos meios porosos, com base na seqüência de apresentação dos subitens anteriores.

3.5.1 Caracterização das partículas

Inicialmente, são apresentados na Figura 3.4 os resultados referentes à composição química da alumina considerando os três diferentes diâmetros de partícula.

Figura 3.4: Difratogramas das partículas de alumina por DRX.



Fonte: Pessoal (2014).

Os três difratogramas obtidos pela técnica de DRX apresentam característica típica de materiais porosos adsortivos, com picos pronunciados principalmente nas regiões iniciais e intermediárias. O que difere a alumina dos demais materiais cristalinos, com relação à sua composição, são a intensidade dos picos e sua “abertura” com relação ao ângulo 2θ . Os resultados apresentados na Figura 3.4 foram processados e analisados no software X’Pert

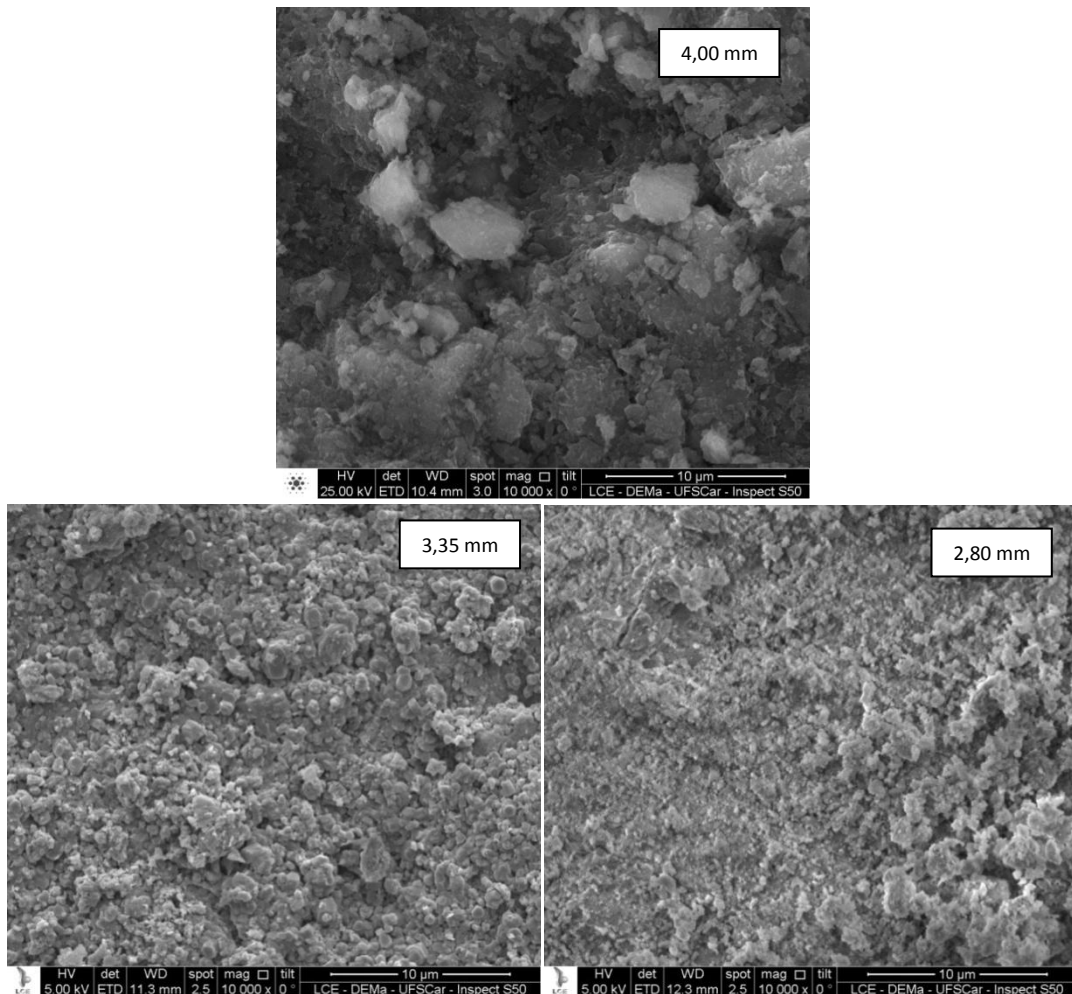
HighScore Plus, o qual possui um amplo banco de dados com informações a respeito da composição química de materiais com estrutura cristalina. Com base nestas análises, verificou-se que as aluminas utilizadas são compostos inorgânicos constituídos, principalmente, por Bayerita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e Boehmita ($\text{AlO}(\text{OH})$), códigos de referência 01-0287 e 83-2384, respectivamente. Nota-se que na composição do material não há o óxido de alumínio (Al_2O_3) puro, mas sim o óxido de alumínio hidratado e o hidróxido de óxido de alumínio, o que não caracteriza as partículas utilizadas como alumina “pura”, mas sim como uma pseudo-alumina.

A presença da água na composição química do material deve-se à ausência da etapa de calcinação no processo de fabricação das aluminas, onde as ligações químicas da água são rompidas submetendo o material particulado a uma temperatura de secagem de 600°C . É ainda possível notar que os picos em 2θ na faixa de 20 e 40° dos três difratogramas são diferentes, decrescendo de intensidade do menor, para o maior diâmetro de partícula. Considerando que os difratogramas de um material cristalino são função da própria estrutura do cristal, este fato pode ser atribuído às condições operacionais do processo de fabricação. Provavelmente, diferentes condições de temperatura foram requeridas para estabilizar os pellets, influenciando na cristalização do material.

A morfologia das partículas de alumina pode ser analisada com base nas microfotografias obtidas a partir da microscopia eletrônica de varredura, conforme mostra a Figura 3.5. As microfotografias correspondem às imagens das partículas aumentadas em 10.000 vezes (mag), intensidade de feixe de elétrons (HV) de 10.000 e 25.000 kV, distância da amostra até o detetor (WD) de 9.8 e 10 mm e espessura do feixe de elétrons (spot) de 3.0. Com base nas microfotografias, é possível verificar que a superfície das partículas de alumina é rugosa e heterogênea.

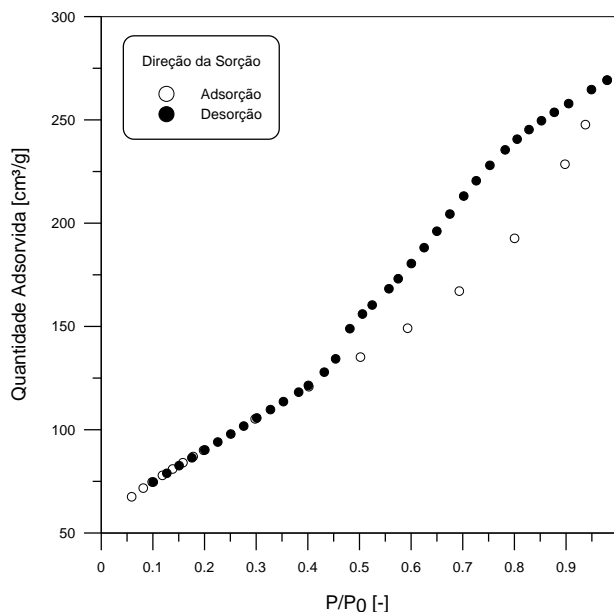
A presença dos vazios, o que corresponde aos pontos mais escuros das imagens, caracteriza a porosidade da partícula. Estas imagens são importantes no sentido de demonstrar as características superficiais do material. Superfícies heterogêneas e rugosas são características de materiais adsortivos. No caso da secagem de meios porosos, estas superfícies estão em contato íntimo umas com as outras e irão influenciar a transferência de calor e massa entre o contato sólido-sólido, entre as superfícies do sólido e entre as películas de fluido na superfície de contato. Convém ressaltar ainda que, a superfície das partículas de alumina é bem diferente das esferas de vidro (NARIMATSU, 2004), por exemplo, que apresentam superfície lisa e homogênea.

Figura 3.5: Microfotografias das partículas de alumina obtidas pelo MEV.



Fonte: Pessoal (2014).

A análise de textura das partículas objetivou a determinação da distribuição do tamanho de poros e da área superficial da partícula. Para a obtenção destas propriedades, foi necessária a obtenção das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, apresentadas na Figura 3.6, com exemplo, para o diâmetro de partícula de 2,80 mm. De acordo com os dados de quantidade adsorvida de nitrogênio em função da pressão relativa, observa-se que a quantidade de N_2 adsorvida pela amostra aumenta linearmente até um valor de pressão relativa de aproximadamente 0,5 para as duas direções da sorção. Após este ponto, é possível verificar a presença da histerese no intervalo de pressão relativa entre 0,5 e 0,95 (adimensional). O fenômeno de histerese pode ser atribuído à pressão capilar, a qual impede que o vapor condensado nos poros das partículas de desorver à mesma condição de pressão a que ocorre na adsorção. Resultados semelhantes puderam ser observados para as partículas de outros diâmetros.

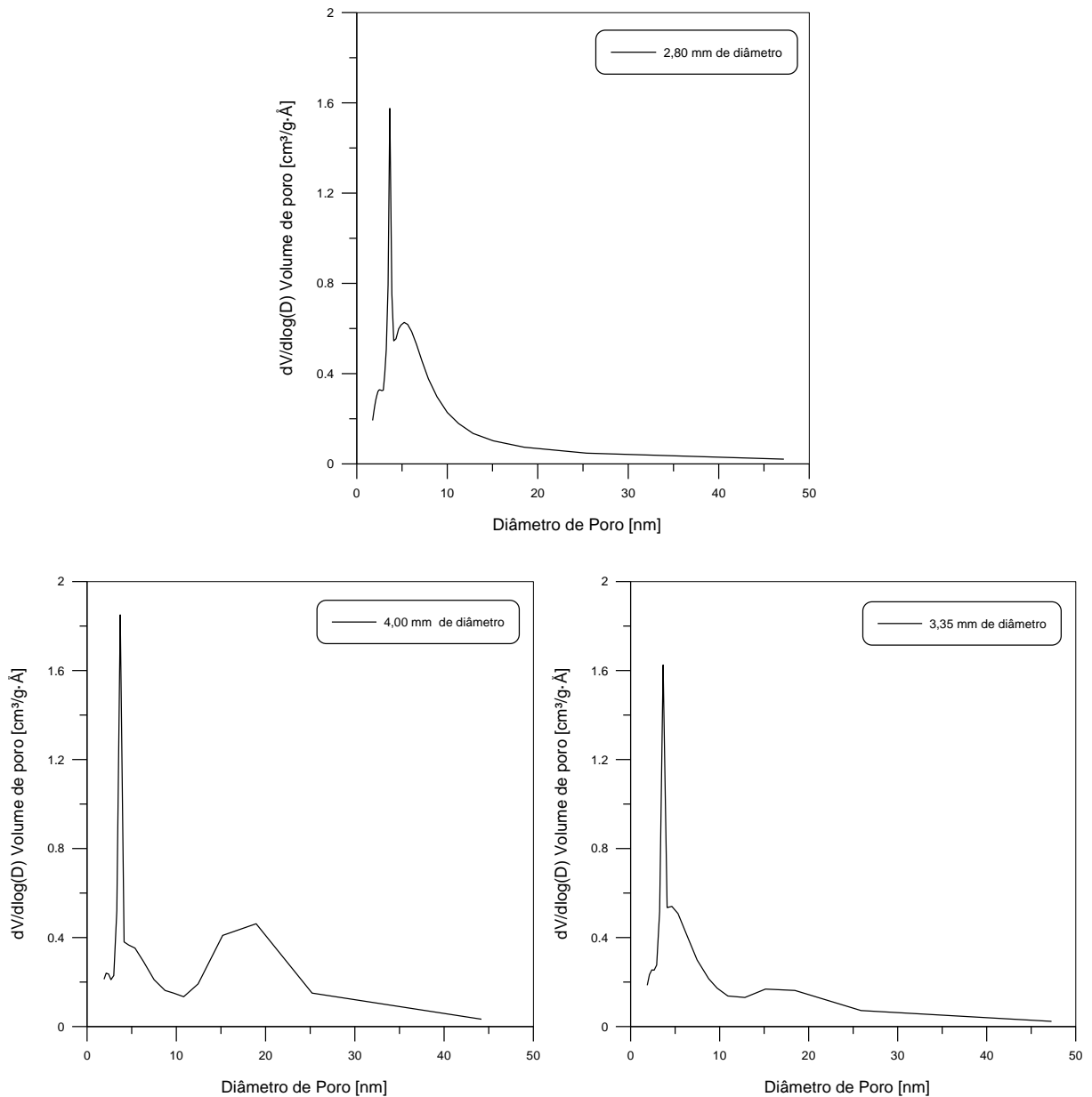
Figura 3.6: Isoterma de dessorção e adsorção de N₂ para diâmetro de partícula de 2,80 mm.

Fonte: Pessoal (2014).

A característica das curvas de sorção, conforme mostra a Figura 3.6, é um primeiro indicativo do tamanho dos poros que uma partícula pode possuir. As partículas de alumina, de acordo com a forma das isotermas, podem conter duas famílias de poros, com poros de diâmetro de 2 a 50 nm e poros com diâmetro maior do que 50 nm, o que significa a presença de mesoporos e macroporos, respectivamente (KEEY, 1992). A distribuição de tamanho de poros é necessária para identificar o tamanho de poro predominante na partícula.

A Figura 3.7 traz a distribuição de tamanho de poros das partículas de alumina a partir da determinação experimental das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio. Observa-se, a partir dos dados apresentados, que a família de macroporos é inexistente, visto que a distribuição compreende-se entre diâmetros de poros de 1,89 a 44,18 nm. Com base na curva de distribuição, verifica-se uma maior quantidade de poros com diâmetro entre 2,5 e 5 nm, seguido de uma quantidade intermediária com diâmetro entre 15 e 25 nm, sobretudo para a partícula de 4 mm de diâmetro. Alguns poros presentes na partícula de alumina, porém, em menor quantidade, possuem diâmetros pouco maiores do que 25 nm e uma pequena parcela de poros de diâmetro menor do que 2 nm, pertencente à classe dos microporos (KEEY, 1992). A partícula de 2,80 mm de diâmetro é a que apresenta uma quantidade maior de poros com diâmetro na faixa de 5 a 10 nm, enquanto que a partícula de 4,00 mm de diâmetro apresenta uma quantidade de poros com diâmetro entre 10 e 30 nm. Nesta faixa de diâmetro de poros, a frequência diminui com a diminuição do diâmetro da partícula.

Figura 3.7: Distribuição de tamanho de poros das partículas de alumina.



Fonte: Pessoal (2014).

A Tabela 3.1 traz informações adicionais a respeito da análise da textura das partículas para cada diâmetro estudado, como área superficial específica e volume específico de poros internos, além do valor médio do tamanho dos poros internos. De acordo com os resultados obtidos, exceto para o volume específico dos poros, nota-se que os valores de área específica e do diâmetro médio dos poros são maiores para os maiores diâmetros de partícula analisados.

Tabela 3.1: Sumário de resultados da análise de textura das partículas de alumina.

d_p [mm]	Área específica [m ² /g]	Volume específico dos poros [cm ³ /g]	Diâmetro médio dos poros [nm]
2,80	330,13	0,41	5,04
3,35	294,81	0,40	5,43
4,00	279,97	0,43	5,95

Fonte: Pessoal (2014).

Os resultados de caracterização das partículas quanto as suas dimensões (perímetro e área) e forma (circularidade e esfericidade) são apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Dimensões e fatores de forma das partículas de alumina.

$d_p = 2,80$ mm				
Propriedade	Graus de liberdade	Valor médio	Desvio padrão	Intervalo de confiança
a_p [mm ²]	10	5,05	0,49	0,33
Γ [mm]	9	7,95	0,30	0,21
ϑ [-]	9	1,01	0,01	0,01
ϕ [-]	9	0,98	0,01	0,01
$d_p = 3,35$ mm				
Propriedade	Graus de liberdade	Valor médio	Desvio padrão	Intervalo de confiança
a_p [mm ²]	10	6,31	0,99	0,67
Γ [mm]	9	8,73	0,44	0,32
ϑ [-]	9	1,00	0,01	0,01
ϕ [-]	9	0,99	0,01	0,01
$d_p = 4,00$ mm				
Propriedade	Graus de liberdade	Valor médio	Desvio padrão	Intervalo de confiança
a_p [mm ²]	10	7,54	1,82	1,23
Γ [mm]	9	9,44	0,55	0,39
ϑ [-]	9	1,01	0,01	0,01
ϕ [-]	9	0,98	0,01	0,01

Fonte: Pessoal (2014).

Um total de 10 partículas para cada diâmetro estudado foi utilizado na determinação de cada propriedade, considerando um intervalo de confiança de 95%. É importante ressaltar, ainda, que os valores de desvio padrão e dos intervalos de confiança são sempre menores do que o valor médio observado. Isso indica, estatisticamente, que os valores dos dados experimentais são válidos considerando um intervalo de confiança de 95%. Os valores de volume das partículas correspondem a 11,49 mm³, 19,68 mm³ e 33,51 mm³, para os diâmetros de 2,80, 3,35 e 4,00 mm, respectivamente.

Na Tabela 3.3 são apresentados os dados de caracterização referentes a algumas propriedades físicas e estruturais das partículas de alumina.

Tabela 3.3: Propriedades físicas e estruturais das partículas de alumina.

$d_p = 2,80 \text{ mm}$				
Propriedade	Graus de liberdade	Valor médio	Desvio padrão	Intervalo de confiança
ρ_{ap} [kg/m ³]	2	1534	76	189
ρ_r [kg/m ³]	9	2502	0,03	0,02
ε_p [%]	-	39	-	-
$d_p = 3,35 \text{ mm}$				
Propriedade	Graus de liberdade	Valor médio	Desvio padrão	Intervalo de confiança
ρ_{ap} [kg/m ³]	2	1501	27	67
ρ_r [kg/m ³]	9	2482	0,02	0,02
ε_p [%]	-	40	-	-
$d_p = 4,00 \text{ mm}$				
Propriedade	Graus de liberdade	Valor médio	Desvio padrão	Intervalo de confiança
ρ_{ap} [kg/m ³]	2	1468	29	72
ρ_r [kg/m ³]	9	2455	0,02	0,01
ε_p [%]	-	41	-	-

Fonte: Pessoal (2014).

Nos experimentos de determinação da massa específica aparente e real, foram realizadas duas repetições, totalizando três ensaios para cada diâmetro de partícula. Segundo os dados apresentados na Tabela 3.3, a massa específica aparente foi a propriedade que apresentou maiores valores de desvio padrão, sobretudo para a partícula de 2,80 mm. Bacelos,

Jesus e Freire (2009) obtiveram um desvio padrão igual a 23 para a massa específica aparente de resíduos de embalagens cartonadas. Os valores obtidos de massa específica estão coerentes com a literatura. Calçada (1996) obteve um valor de ρ_{ap} para partículas de alumina igual a 1690 kg/m^3 para $d_p = 4,3 \text{ mm}$, Narimatsu (2004) obteve um valor igual a 1750 kg/m^3 para $d_p = 3,68 \text{ mm}$ e Calçada, Mancini e Wildhagen (2006) obtiveram um valor igual a 2160 kg/m^3 para uma partícula de $162,2 \text{ }\mu\text{m}$ de diâmetro. Os valores de massa específica real apresentaram menores valores de desvio padrão, visto que o maior valor de graus de liberdade e por cada repetição (dentre as nove realizadas) representar uma média de dez valores de massa específica real obtidos no picnômetro a gás. Narimatsu (2004) obteve uma porosidade de aproximadamente 42% para as partículas de alumina estudadas.

Na determinação do calor específico das partículas de alumina, um total de três repetições foram realizadas, levando a um desvio padrão de 0,11 e um intervalo de confiança de 0,27 para um valor médio de calor específico igual a $1,72 \text{ kJ/kg}^\circ\text{C}$. Este resultado se encontra entre a faixa de calor específico da alumina obtido por Calçada (1996) a partir da técnica de calorimetria, o qual foi igual a $2,5 \text{ kJ/kg}^\circ\text{C}$ e a de Perry e Green (1997) que, para a faixa de temperatura empregada, o valor médio do calor específico foi igual a $0,93 \text{ kJ/kg}^\circ\text{C}$.

3.5.2 Caracterização dos meios porosos

As propriedades físicas e estruturais dos meios porosos estudados são apresentadas, separadamente, nas Tabelas 3.4 a 3.6. Com base nestes dados, observa-se a influência dos diâmetros das partículas nas propriedades físicas e estruturais dos meios porosos. Com o aumento do diâmetro de partícula, é possível verificar um aumento na porosidade do meio, da permeabilidade e do diâmetro equivalente. Uma diminuição no valor de outras propriedades, como concentração de partículas, área específica e espaçamento da camada, pôde ser observada também com o aumento do diâmetro da partícula. Por outro lado, os valores do parâmetro estrutural e da tortuosidade não sofreram influência expressiva do diâmetro das partículas. Isso porque, o parâmetro β aumenta significativamente somente para meios expandidos com porosidade maior do que 75% (MASSARANI, 2002) e depende, segundo a prática, da forma da partícula, da distribuição granulométrica e do grau de compactação do meio (MASSARANI, 1989). A determinação do valor médio, desvio padrão e intervalo de confiança das propriedades relativas aos meios porosos foram obtidos com base na análise de propagação de erros da massa específica do meio, uma vez que esta é uma propriedade “base” para a determinação das demais.

De acordo com o comentado nos subitens anteriores, é possível verificar que os valores obtidos de porosidade, tortuosidade, fator estrutural, concentração de partículas e espaçamento da camada, estão compreendidos entre a faixa de valores descritos na literatura (MASSARANI, 2002; INCROPERA e DeWITT, 2003; YANG, 2003; McCABE, SMITH e HARRIOTT, 2004).

Tabela 3.4: Propriedades físicas e estruturais do meio poroso constituído de partículas de $d_p=2,80$ mm.

Propriedade	Graus de liberdade	Valor médio	Desvio padrão	Intervalo de confiança
ρ_m [kg/m ³]	4	922	9,3	11,5
ε_m [%]	4	40	0,54	0,68
β [-]	4	4,54	$7,70 \times 10^{-3}$	$9,60 \times 10^{-3}$
τ [-]	4	2,27	$3,84 \times 10^{-3}$	$4,76 \times 10^{-3}$
N_p [m ⁻³]	4	$5,52 \times 10^7$	$4,51 \times 10^5$	$5,84 \times 10^5$
Γ [-]	4	0,79	$2,94 \times 10^{-3}$	$2,94 \times 10^{-3}$
a_m [m ² /m ³]	4	$1,31 \times 10^3$	11,71	14,53
K [m ²]	4	$1,98 \times 10^{-12}$	$2,19 \times 10^{-14}$	$2,73 \times 10^{-14}$
D_{eq} [m]	4	$1,24 \times 10^{-3}$	$2,83 \times 10^{-5}$	$3,52 \times 10^{-5}$

Fonte: Pessoal (2014).

Tabela 3.5: Propriedades físicas e estruturais do meio poroso constituído de partículas de $d_p=3,35$ mm.

Propriedade	Graus de liberdade	Valor médio	Desvio padrão	Intervalo de confiança
ρ_m [kg/m ³]	4	840	5,7	6,87
ε_m [%]	4	44	0,33	0,41
β [-]	4	4,61	$6,10 \times 10^{-3}$	$7,52 \times 10^{-3}$
τ [-]	4	2,30	$3,02 \times 10^{-3}$	$3,73 \times 10^{-3}$
N_p [m ⁻³]	4	$2,80 \times 10^7$	$1,67 \times 10^5$	$2,08 \times 10^5$
Γ [-]	4	0,77	$1,51 \times 10^{-3}$	$1,87 \times 10^{-3}$
a_m [m ² /m ³]	4	$1,01 \times 10^3$	5,96	7,41
K [m ²]	4	$3,06 \times 10^{-12}$	$1,78 \times 10^{-14}$	$2,21 \times 10^{-14}$
D_{eq} [m]	4	$1,76 \times 10^{-3}$	$2,34 \times 10^{-5}$	$2,91 \times 10^{-5}$

Fonte: Pessoal (2014).

Tabela 3.6: Propriedades físicas e estruturais do meio poroso constituído de partículas de $d_p=4,00$ mm.

Propriedade	Graus de liberdade	Valor médio	Desvio padrão	Intervalo de confiança
ρ_m [kg/m ³]	4	774	6,2	8,49
ε_m [%]	4	47	0,42	0,52
β [-]	4	4,67	$9,59 \times 10^{-3}$	0,01
τ [-]	4	2,33	$4,77 \times 10^{-3}$	$5,92 \times 10^{-3}$
N_p [m ⁻³]	4	$1,57 \times 10^7$	$1,24 \times 10^5$	$1,54 \times 10^5$
Γ [-]	4	0,75	$1,99 \times 10^{-3}$	$2,47 \times 10^{-3}$
a_m [m ² /m ³]	4	811,22	6,32	7,84
K [m ²]	4	$4,61 \times 10^{-12}$	$2,93 \times 10^{-14}$	$3,64 \times 10^{-14}$
D_{eq} [m]	4	$2,40 \times 10^{-3}$	$4,03 \times 10^{-5}$	$5,00 \times 10^{-5}$

Fonte: Pessoal (2014).

A permeabilidade do leito, para meios com porosidade que varia de 15 a 75%, deve estar compreendida entre 10^{-9} cm² a 10^{-3} cm² (MASSARANI, 1989). Referindo-se à área específica do leito, Calçada (1996) obteve um valor de 992 m²/m³ para um meio constituído de partículas de alumina com esfericidade de 0,9.

Com base na análise do diâmetro dos poros dos meios porosos, a partir da aproximação para o arranjo cúbico das partículas, o tamanho dos poros é maior para o maior diâmetro de partícula, como esperado. Foram obtidos diâmetro de poros iguais a 1,16 mm para $d_p=2,80$ mm, 1,39 mm para $d_p=3,35$ mm e 1,66 mm para $d_p=4,00$ mm. Isso classifica os poros dos meios estudados, segundo Keey (1992), como aqueles pertencentes à classe dos macroporos, ou seja, aqueles que possuem diâmetro maior do que 50 nm (5×10^{-5} mm).

A Tabela 3.7 apresenta os dados da condutividade térmica efetiva na estagnação para as partículas de 2,80 mm e 3,35 mm de diâmetro. Não foram obtidos dados para as partículas de 4,00 mm de diâmetro, pois não foi possível obter uma quantidade suficiente de partículas para que os experimentos fossem realizados. Foram excluídos os dados iniciais que não apresentaram comportamento linear.

Com base nos dados apresentados, observa-se que o valor da condutividade térmica na estagnação é bem menor do que o valor para o óxido de alumínio “puro” que é igual a $30 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, de acordo com Sum e White (2004). Isso porque, a presença do ar estagnado em um meio com aproximadamente 40% de porosidade faz com que a sua condutividade

térmica seja menor que a do sólido puro devido a condutividade térmica do ar ser muito baixa, com um valor de aproximadamente $0,025 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (KEEY, 1992). A boa esfericidade das partículas ($\phi > 90\%$), bem como o contato da sonda com as partículas também contribuem para os resultados obtidos. Essa mesma análise pode ser estendida para a influência do diâmetro da partícula na condutividade térmica. Uma vez que um meio poroso constituído de partículas que conferem uma porosidade maior e menor quantidade de sólidos no sistema ($1 - \varepsilon_m$), conseqüentemente, sua condutividade térmica será menor. Convém ressaltar que o coeficiente de determinação foi maior do que 0,99 na região com comportamento linear para todas as condições experimentais investigadas. Isso implica que as hipóteses realizadas para a solução do modelo foram plenamente satisfeitas.

Tabela 3.7: Condutividade térmica efetiva na estagnação.

d_p [mm]	Graus de liberdade	Valor médio ($k_{\text{eff},0}$) [$\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$]	Desvio padrão	Intervalo de confiança
2,80	1	8,4	0,11	0,99
3,35	1	4,6	0,14	1,27

Fonte: Pessoal (2014).

3.6 Conclusões

Neste item, foi apresentada a metodologia utilizada para a caracterização dos meios porosos a serem submetidos ao processo de secagem e das partículas que os constituem. Foram determinadas suas principais propriedades térmicas, físicas e estruturais.

A metodologia empregada para a caracterização do material particulado mostrou-se adequada e apresentou resultados reproduzíveis, face aos valores de desvio padrão e intervalos de confiança encontrados entre as medidas experimentais e suas réplicas serem baixos e menores do que os valores médios das variáveis determinadas.

A partir dos resultados obtidos, verificou-se que tanto as propriedades físicas e estruturais das partículas, quanto àquelas relativas aos meios porosos, apresentaram valores fisicamente consistentes com a literatura. O diâmetro das partículas de alumina influenciou diretamente nas características dos meios porosos.

Com relação às propriedades térmicas, o calor específico das partículas de alumina apresentou uma relação com a temperatura do tipo parabólica inversa, apesar do valor médio estar entre a faixa especificada na literatura. A condutividade térmica efetiva na estagnação foi menor do que a condutividade térmica para o sólido puro, uma vez que a presença do ar interferiu significativamente nesse parâmetro. Para meios porosos com maior fração de vazios, a condutividade térmica é menor.

Os resultados de caracterização obtidos neste item servirão como base para a discussão dos resultados referentes ao fenômeno de transferência simultânea de calor e de massa e aos estudos de equilíbrio termodinâmico, a serem apresentados a seguir.

CAPÍTULO 4

ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO

4.1 Introdução

Isotermas de equilíbrio de sorção descrevem a relação entre o conteúdo de umidade de equilíbrio e a umidade relativa (ou atividade de água) a uma temperatura específica. A natureza desta relação depende da interação entre a água e o material sólido. Dessa forma, a natureza da isoterma de equilíbrio é única para cada material particulado. Materiais com a mesma atividade de água poderão ter diferentes conteúdos de umidade devido aos efeitos capilares, superficiais e coligativos.

A determinação das isotermas de equilíbrio sob diferentes condições do ar consiste de uma parte fundamental dos estudos que envolvem a secagem. As isotermas indicam a etapa final do processo, na qual o equilíbrio entre a fase sólida e gasosa é estabelecido, bem como o conteúdo de umidade mínimo que um material irá atingir em determinadas condições de temperatura, pressão e umidade relativa, visando assim, condições ótimas de secagem. Além disso, muitos modelos matemáticos utilizam a diferença entre o conteúdo de umidade atual do material e o conteúdo de equilíbrio como força motriz para a transferência de massa. Todas as informações necessárias a respeito da umidade de equilíbrio no âmbito da secagem podem ser conhecidas a partir das isotermas de dessorção e adsorção de umidade.

Para a determinação das isotermas de equilíbrio, existem duas técnicas experimentais clássicas: o método estático e o método dinâmico. A primeira técnica consiste em manter o sólido em um recipiente hermeticamente fechado sob condições constantes de umidade relativa e temperatura. Na segunda técnica, ar movimentado mecanicamente percola o sólido em condições específicas e controladas de temperatura e umidade. A principal vantagem do método dinâmico é a velocidade com que o equilíbrio termodinâmico é estabelecido entre as fases, sendo esta muito maior para esta técnica do que para o método estático. Por outro lado, a vantagem do método estático deve-se à maior facilidade de se obter condições termodinâmicas constantes, segundo Barrozo (1995). Neste trabalho, as isotermas de equilíbrio de adsorção e dessorção foram obtidas a partir do método patenteado Isotermas de Ponto de Orvalho Dinâmico (*Dynamic Dewpoint Isotherm – DDI*).

A técnica de DDI mede indiretamente a atividade de água, enquanto que, gravimetricamente, determina a massa do sólido. Como resultado, tem-se a massa de sólido em função da atividade de água, a uma determinada temperatura, mediante a perda (dessorção) ou o ganho (adsorção) de umidade. O método DDI consiste de uma combinação de ambos os métodos clássicos de determinação de isotermas: o método dinâmico e o estático. A principal vantagem do método DDI é a possibilidade de obtenção de uma ampla faixa de pontos experimentais em um intervalo de tempo relativamente curto. Além disso, apenas água e material dessecante, o qual pode ser regenerado, são necessários para a determinação das isotermas. Maiores detalhes do procedimento experimental adotado e dos resultados obtidos com a aplicação da técnica de DDI serão apresentados em seguida.

4.2 Metodologia experimental

Os experimentos de isotermas de equilíbrio de adsorção e dessorção foram conduzidos em um gerador automático de isotermas (marca Aquasorp da Decagon Devices Inc.). Este equipamento contém uma microbalança de precisão localizada no interior de uma câmara hermeticamente fechada, com temperatura e umidade relativa controladas. Uma monocamada de partículas de alumina úmidas, de massa inicial conhecida, foi constituída em um cadinho de inox, o qual foi posteriormente inserido na câmara. Uma vez lacrada a câmara e escolhida a temperatura de operação e a faixa de atividade de água desejada, o experimento foi iniciado a partir do acionamento da bomba que proporcionou o escoamento de ar através da amostra. No interior da câmara, onde foi estabelecido um ambiente com condições controladas de temperatura e umidade relativa, a amostra poderia adsorver ou dessorver umidade até o momento em que a pressão de vapor da água presente no sólido entrasse em equilíbrio com a pressão de vapor do ambiente. A partir do ganho ou da perda de umidade do sólido segundo as condições do sistema, a massa da amostra foi registrada para um determinado valor de atividade da água e temperatura.

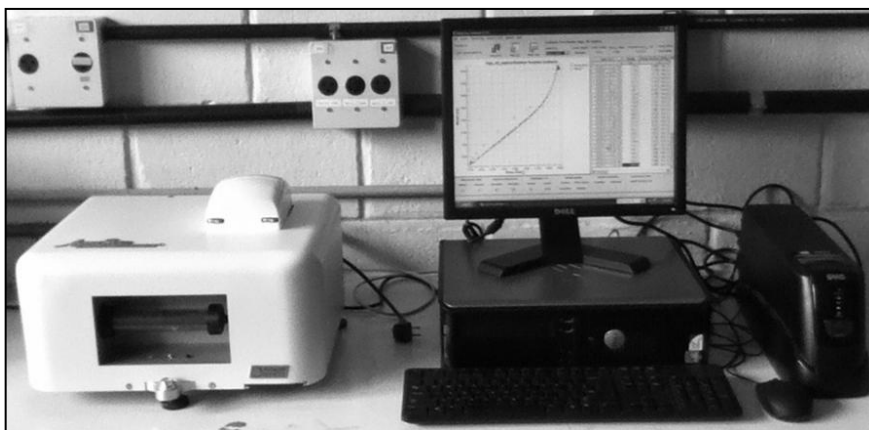
Para que vários dados de massa de equilíbrio em função da atividade de água fossem obtidos, o que posteriormente possibilitou a determinação das curvas de umidade de equilíbrio, o escoamento de ar na câmara foi interrompido após um curto intervalo de tempo. Paralelamente, o valor medido de massa de equilíbrio em função de um valor específico de atividade de água foi endereçado a um microcomputador onde um software específico processou e armazenou os dados de sorção. Um novo valor de massa em função da atividade de água foi obtido para um valor diferente de atividade de água mediante o acionamento

automático da bomba, fornecendo novamente o escoamento de ar na amostra. O gerador automático de isotermas foi conectado ao microcomputador por intermédio de uma interface RS-32. Além da microbalança utilizada na determinação da massa do sólido, um sensor via infravermelho localizado na câmara determinou a atividade de água do material.

Os processos de dessorção e adsorção de umidade foram realizados fornecendo à amostra ar com diferentes conteúdos de umidade. A remoção e a adição de umidade à fase gasosa, quando necessário, foram conseguidas a partir da dessorção do ar quando este percolou uma tubulação de 15 cm de comprimento e 3 cm de diâmetro recheada com material dessecante (sílica gel, $d_p = 1,44$ mm) ou a partir da saturação do ar quando este entrou em contato com um reservatório de água deionizada localizado no interior do equipamento, antes de entrar em contato com a amostra no interior da câmara. Este reservatório também auxiliou no controle da temperatura no interior do equipamento. Não foi possível um controle específico no conteúdo de umidade ou na atividade de água, mas o equipamento secou e umidificou o sólido para que dados de umidade de equilíbrio de sorção fossem obtidos.

Uma vez que o método DDI forneceu a massa do sólido em função da atividade de água para diferentes valores de temperatura, a monocamada de partículas de alumina foi levada à estufa a $105 \pm 3^\circ\text{C}$ para a determinação da massa seca para que, finalmente, a umidade de equilíbrio pudesse ser conhecida. Após este período, as amostras foram acondicionadas em um dessecador por um período de 30 minutos, para que as amostras resfriassem até o momento no qual a temperatura ambiente fosse atingida, e suas massas aferidas em uma balança de precisão 10^{-4} g (Gehaka). Três valores de temperatura foram estudados: 20, 30 e 40°C . A Figura 4.1 apresenta uma foto do gerador automático de isotermas utilizado.

Figura 4.1: Gerador automático de isotermas Aquasorp da Decagon Devices Inc.



Fonte: Pessoal (2014).

A partir dos valores de atividade de água, a umidade relativa foi conhecida a partir da seguinte relação:

$$a_w = \frac{P_v}{P_{v,sat}} = \frac{\phi}{100} \quad (4.1)$$

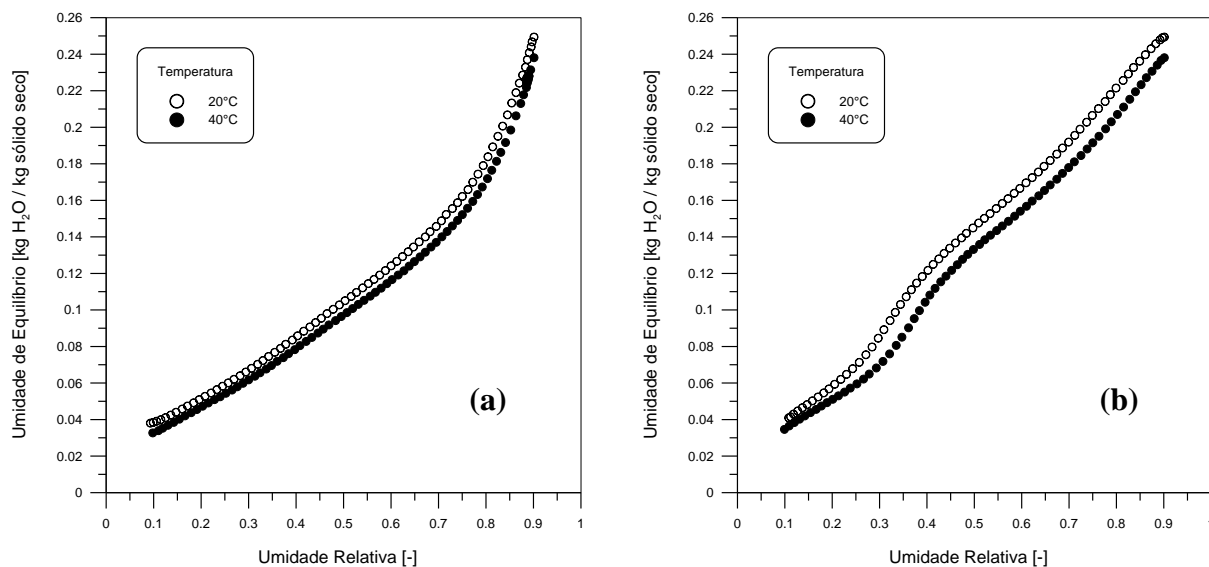
4.3 Análise dos resultados

Os resultados serão apresentados separadamente em três seções. Inicialmente, serão apresentadas as isotermas de equilíbrio de sorção, sendo discutida a influência das condições operacionais e do diâmetro das partículas. Variáveis termodinâmicas de interesse, como o calor isostérico de sorção e calor de vaporização foram determinadas e serão apresentadas no subitem 4.3.2. Finalmente, os ajustes dos modelos teóricos de sorção aos dados experimentais serão analisados e discutidos.

4.3.1 Resultados experimentais

Com o intuito de identificar o efeito das condições operacionais do sistema no processo de adsorção e dessorção, nas Figuras 4.2 (a) e (b) são apresentados, como exemplo, dados de umidade de equilíbrio em função da umidade relativa para uma monocamada de partículas de alumina de 4,00 mm de diâmetro e para os limites máximos e mínimos de temperatura do sistema (40 e 20°C). Os resultados mostram, como esperado, a influência das condições operacionais do sistema na umidade de equilíbrio, sobretudo da umidade relativa.

A relação da umidade de equilíbrio com a umidade relativa do ar, conforme mostram os resultados das Figuras 4.2 (a) e (b), apresentam diferentes estágios. As isotermas de adsorção são côncavas para cima para $\phi > 70\%$, enquanto que para valores abaixo deste, a relação da umidade de equilíbrio com a umidade relativa é linear. As isotermas de dessorção, por sua vez, apresentaram comportamento linear apenas para dados de umidade relativa mais baixa ($\phi < 30\%$). Após este estágio, existe uma característica côncava para baixo de dependência da umidade de equilíbrio com valores de umidade relativa entre aproximadamente 30 e 60%. Para atmosferas com umidade relativa superior a 60%, a relação é novamente linear.

Figura 4.2: Isotermas de adsorção (a) e dessorção (b) para diâmetro de partícula igual a 4,00 mm.

Fonte: Pessoal (2014).

De acordo com van der Wel e Adam (1999), a característica linear das isotermas, em algumas regiões, indica que o processo de sorção aproxima-se da idealidade e não reflete fortes interações entre as moléculas de água e a estrutura do material. O desvio da idealidade está relacionado com a “Lei de Henry”, que expressa a idealidade de uma dissolução (gás em um líquido). Segundo esta “Lei”, para baixas pressões de vapor, existe uma relação linear entre a umidade de equilíbrio e a umidade relativa do ar (SUHERMAN, PEGLOW e TSOTSAS, 2010). No presente caso, uma vez que esta relação foi identificada para os menores valores de umidade relativa, a “Lei de Henry” pode ser aplicada. Isso implica que não existem interações significativas entre o sólido e as moléculas de água.

Segundo Suherman, Peglow e Tsotsas (2010), uma isoterma típica pode apresentar três estágios. O primeiro, para baixos valores de pressão de vapor, há uma dependência linear da umidade de equilíbrio com a umidade relativa (“Lei de Henry”). Com o aumento da pressão de vapor, a umidade de equilíbrio parece aproximar-se de um valor limite, dando início à formação da monocamada de vapor na superfície interna do sólido (“Lei de Langmuir”). Normalmente, a assíntota não é alcançada devido à formação de multicamadas de moléculas de água na superfície (“Lei de BET”), aumentando a umidade de equilíbrio com a umidade relativa. A uma pressão de vapor elevada, uma película líquida contínua se estabelece nos poros, dando origem à condensação capilar (“Lei de Kelvin”): quanto maior for a pressão de vapor, maiores são os poros que permanecem preenchidos com líquido por este mecanismo.

Os diferentes estágios que podem ser identificados também quando são comparadas as isotermas de adsorção e dessorção indicam a presença da histerese. Por exemplo, para uma temperatura de 40°C e uma mesma umidade relativa do ar ($\varphi = 50\%$) a umidade de equilíbrio para a adsorção é igual a aproximadamente 0,095 kg H₂O por kg de sólido seco, enquanto que para a dessorção a umidade de equilíbrio é igual a 0,13 kg H₂O por kg de sólido seco.

Tomando como exemplo os dados de dessorção de umidade (Figura 4.2 b), é possível verificar que em uma atmosfera com 75% de umidade relativa, a umidade de equilíbrio para as partículas de alumina é 210 gramas de água por quilograma de sólido seco, indicando uma forte afinidade da alumina com a água. No entanto, materiais não-higroscópicos, como o PVC e outros polímeros (HDPE), apresentam uma umidade de equilíbrio igual a 2,4 (AUBIN et al., 2012) e $8,4 \times 10^{-4}$ (SUHERMAN, PEGLOW e TSOTSAS, 2010) gramas de água por quilograma de sólido seco à uma mesma umidade relativa, respectivamente, sendo estes polímeros classificados como materiais com pouca afinidade com a água.

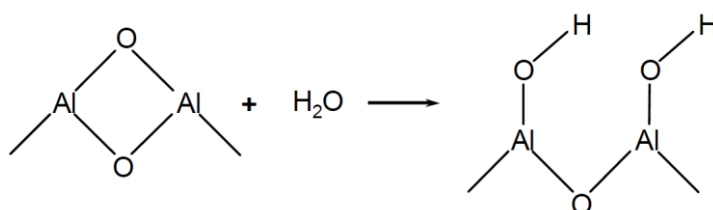
Com relação ao efeito da temperatura, observa-se que sua influência é menos expressiva do que a da umidade relativa. Mesmo a diferença entre as isotermas sendo pequena, é possível verificar que para um mesmo valor de umidade relativa, a umidade de equilíbrio diminui gradualmente com o aumento da temperatura do sistema. Isso porque, a uma pressão considerada constante, o aumento da temperatura promove uma maior agitação das moléculas de água que, por sua vez, se rompem com maior facilidade dos sítios de ligação de água do sólido (quebra das pontes de hidrogênio), fazendo com que umidade seja dessorvida em maior quantidade para maiores valores de temperatura. Calçada (1996) utilizou o método estático e o método dinâmico para a determinação das isotermas de equilíbrio de partículas de alumina, verificando que não houve influência significativa das temperaturas de 30, 45 e 60°C nos dados experimentais. Estes resultados diferem daqueles para materiais biológicos, como os grãos e sementes, por exemplo, em que a temperatura exerce influência significativa na umidade de equilíbrio em função da umidade relativa ou da atividade de água, conforme pode ser verificado nos trabalhos de Arnosti Jr. et al. (1999), Togrul e Arslan (2006) e Prado e Sartori (2009), por exemplo.

Com base na Figura 4.2 (a), é possível observar que a dependência da umidade de equilíbrio com a umidade relativa na adsorção é diferente daquela obtida para o fenômeno de dessorção, apresentando um comportamento exponencial crescente com o aumento da umidade relativa do ar. Referindo-se ao efeito da temperatura nos dados de adsorção, observa-se pouca influência desta variável, podendo-se considerá-la desprezível nas condições

operacionais estudadas. Estes resultados também foram observados para os demais diâmetros de partículas. Algumas hipóteses podem ser feitas para explicar tais fatos.

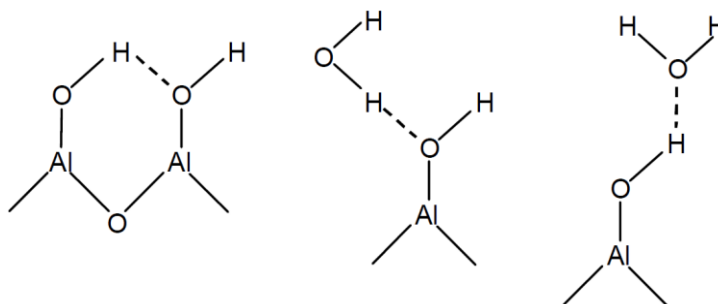
Sabe-se que a adsorção de água em meios porosos é um resultado de uma combinação de três fenômenos: quimissorção (adsorção química), fisissorção (adsorção física) e condensação capilar. A adsorção química nas partículas de alumina ocorre devido à adição dissociativa de moléculas de água à superfície dos adsorventes e tendem a se unir aos sítios de ligação do óxido de alumínio, conforme mostra a Figura 4.3. A fisissorção é ocasionada mediante a formação de camadas múltiplas de pontes de hidrogênio que se estabelecem entre as moléculas de água nos poros das partículas e também devido à presença de outras forças atrativas, mas de menor intensidade, como as Ligações de van der Waals (Figura 4.4). A condensação capilar, por sua vez, é atribuída à condensação das camadas de água sobre as superfícies dos poros da alumina, na qual a condensação ocorre nas temperaturas acima daquelas de ponto de orvalho do fluido.

Figura 4.3: Esquema do fenômeno de quimissorção nas partículas de alumina.



Fonte: Ducreux e Nedez (2011).

Figura 4.4: Esquema do fenômeno de fisissorção nas partículas de alumina.



Fonte: Ducreux e Nedez (2011).

Pode parecer incoerente, a princípio, que a temperatura do sistema não influencie de maneira expressiva os dados de equilíbrio de adsorção, entretanto, a presença destes três mecanismos pode compensar este efeito. Dos fenômenos de adsorção apresentados, dois destes são exotérmicos: a quimissorção e a fisissorção, sendo ambos os fenômenos favorecidos por uma diminuição da temperatura do sistema. Além disso, o aumento da temperatura favorece modificações nas propriedades da água, como a diminuição da viscosidade, o que pode refletir nas forças de ligação, devido a uma maior agitação das moléculas de água. Assim, como a presença dos três mecanismos de adsorção deve-se à própria característica polar da água e sua tensão superficial e às características hidrofílicas da alumina, porosidade e área superficial, o efeito do aumento ou diminuição da temperatura do sistema, possivelmente, é compensado pelas interações físico-químicas água-sólido.

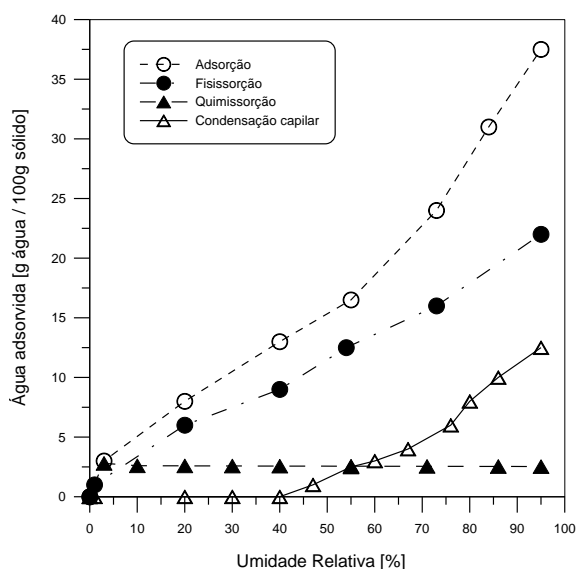
Segundo o estudo realizado por Ducreux e Nedez (2011), o rápido aumento da umidade relativa de 0 para 3% indica que a quimissorção ocorre e uma monocamada de umidade no estado líquido se forma na superfície das partículas. A monocamada de água está essencialmente completa quando $\phi = 10\%$, a partir do momento no qual se tem início a formação de multicamadas de vapor, indicando que a fisissorção se estabelece. Quando a pressão de vapor é suficientemente alta ($\phi = 40\%$), os poros começam a ser preenchidos por umidade por condensação capilar. Quando a umidade relativa do ar é máxima (100%) a saturação completa ocorre e nenhum mecanismo de adsorção ocorre nesta condição. Considerando uma adsorção máxima de 40% de umidade pelas partículas de alumina, a Figura 4.5 ilustra os mecanismos de adsorção na monocamada de partículas de alumina ativada com base no trabalho de Ducreux e Nedez (2011), sendo possível constatar que estes mecanismos ocorrem simultaneamente apenas para uma umidade relativa maior do que 40%. A influência do diâmetro de partícula, por sua vez, pode ser verificada na Figura 4.6.

É possível observar que não há um efeito significativo do diâmetro da partícula até um valor de umidade relativa aproximadamente igual a 50%. A partir deste ponto, é possível verificar um efeito mais expressivo do diâmetro das partículas de alumina nos dados de dessorção de umidade. Segundo Keeley (1992), o comportamento de equilíbrio da umidade em sólidos é fortemente dependente da natureza da estrutura do material e, a umidade relativa correspondente a um dado valor de umidade de equilíbrio, depende principalmente (mas não exclusivamente) do tamanho dos poros que retém a umidade.

Dessa forma, os dados apresentados no capítulo anterior indicando que a partícula de 2,80 mm possui menor diâmetro de poros e maior área superficial reforçam os resultados de que a umidade de equilíbrio é maior para uma monocamada de partícula de alumina com tais

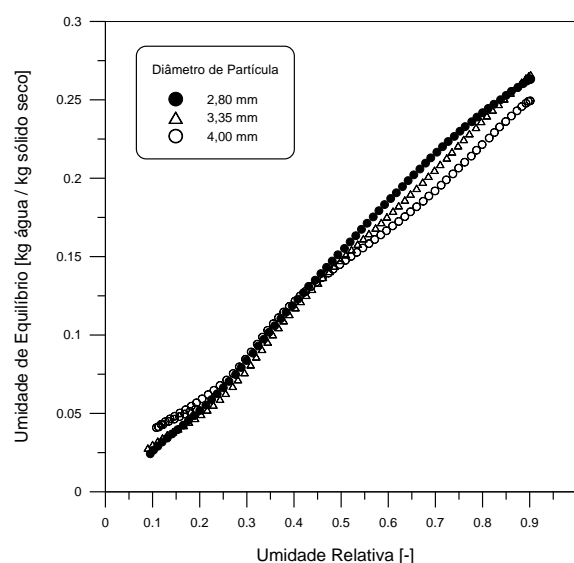
características, sobretudo para maiores valores de pressão parcial de vapor e menores valores de pressão de vapor na saturação ($\phi > 50\%$). A influência das características do sólido na dessorção de umidade é um primeiro indício de uma possível presença de forças atrativas sólido-fluido e de que a estrutura do sólido poderá oferecer uma resistência à transferência de umidade na secagem.

Figura 4.5: Mecanismos predominantes na adsorção de umidade em partículas de alumina.



Fonte: Adaptado de Ducreux e Nedez (2011).

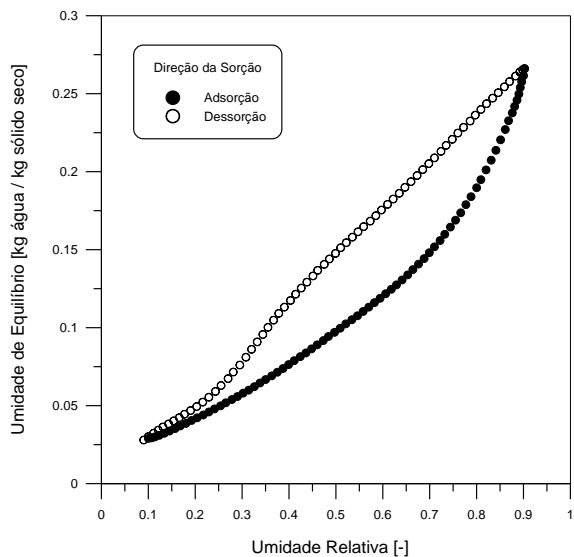
Figura 4.6: Influência do diâmetro de partícula na dessorção de umidade a 20°C.



Fonte: Pessoal (2014).

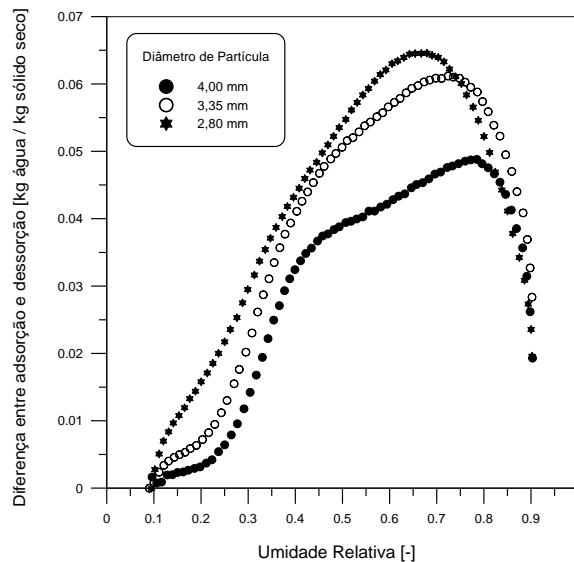
No caso de materiais porosos, como as partículas de alumina, tem-se a presença da histerese, conforme pode ser verificado em um exemplo típico apresentado na Figura 4.7. Observa-se a diferença entre os dados de adsorção e dessorção por grande parte da faixa de umidade relativa estudada, diferente da histerese que predomina em isotermas de equilíbrio de materiais biológicos, por exemplo, que se estabelecem na faixa de 60 a 95% de umidade relativa (KEEY, 1992). A histerese, no entanto, ainda não é um fenômeno completamente compreendido pela literatura visto a complexidade dos mecanismos envolvidos nos processos de sorção (FORTES e OKOS, 1980), mas sua presença é geralmente atribuída ao mecanismo de condensação capilar (DUCREUX e NEDEZ, 2011) não somente para a alumina, mas também para materiais particulados de outras naturezas. A diferença entre os dados de sorção para todos os diâmetros de partícula estudados são apresentados na Figura 4.8.

Figura 4.7: Histerese nos dados de sorção de umidade para a monocamada de partículas de alumina de $d_p = 3,35\text{mm}$ a 20°C .



Fonte: Pessoa (2014).

Figura 4.8: Histerese no processo de sorção para temperatura do sistema de 20°C .

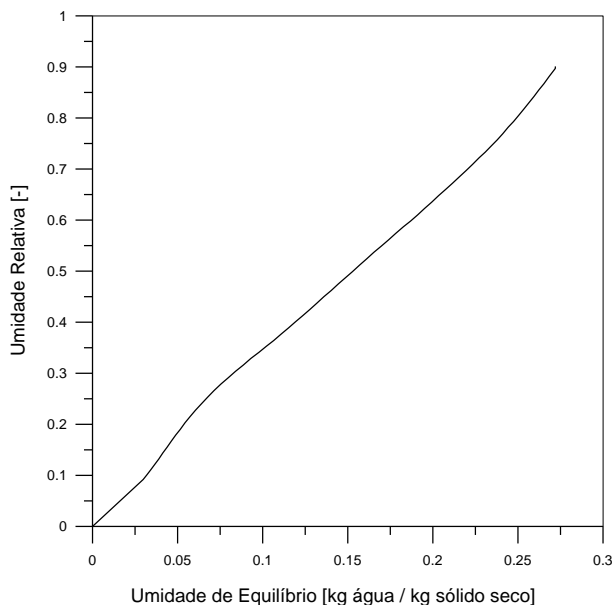


Fonte: Pessoa (2014).

Com base nos dados da Figura 4.7, verifica-se que em um sistema com uma umidade relativa do ar de 70%, aproximadamente 0,15 kg de água serão adsorvidos por 1 kg de um leito de alumina. A partir do momento no qual a umidade da fase gasosa é diminuída a uma temperatura constante (dessorção), água não será evaporada do material particulado até a umidade relativa do ar alcançar um valor igual a aproximadamente 50%. Dessa forma, será necessária uma redução acima de 20% da umidade do ar para que a umidade final do sólido seja reduzida. Para as situações com valores de umidade relativa do ar menos elevados, como é o caso de alguns dos processos de secagem ($\phi = 20\%$), a quantidade de água dessorvida pelo sólido é igual a 0,048kg. A partir deste ponto, quando a umidade relativa aumenta, nenhuma adsorção significativa ocorrerá até o momento no qual $\phi = 28\%$.

As isotermas de equilíbrio de dessorção ainda possibilitam classificar o material particulado com respeito ao seu grau higroscópico (STRUMILLO e KUDRA, 1986). A classificação pode ser mais bem constatada obtendo-se a isoterma “inversa”, ou seja, relacionar a umidade relativa com a umidade de equilíbrio. Segundo a classificação sugerida por Strumillo e Kudra (1986) e Mujumdar e Devahastin (2000) e com base nos resultados apresentados na Figura 4.9, a alumina é classificada como um material higroscópico (comportamento linear da umidade relativa com a umidade de equilíbrio).

Figura 4.9: Forma da curva de equilíbrio de dessorção a 30°C para partículas de 2,80 mm de diâmetro.



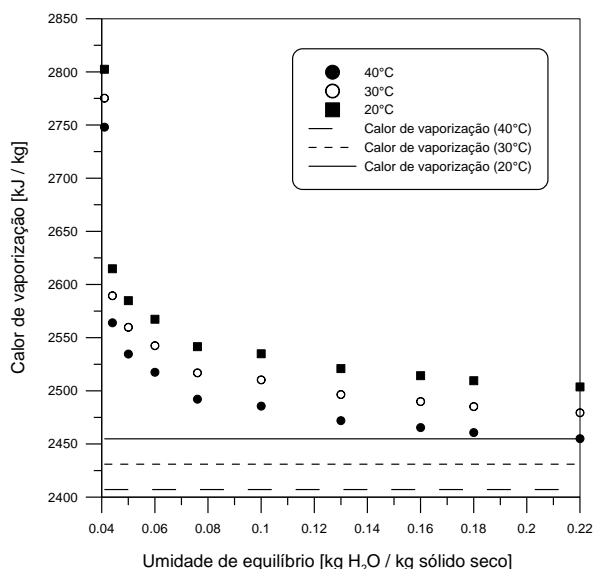
Fonte: Pessoal (2014).

4.3.2 Propriedades termodinâmicas

Para a determinação de propriedades termodinâmicas de interesse, como o calor de vaporização e o calor isostérico de sorção, foram utilizados os cálculos descritos nos trabalhos de Prado e Sartori (2009) e Togrul e Arslan (2006), respectivamente. O calor isostérico de sorção pode ser calculado com base na Equação (2.73). Para a determinação do calor de vaporização, o princípio do cálculo é o mesmo.

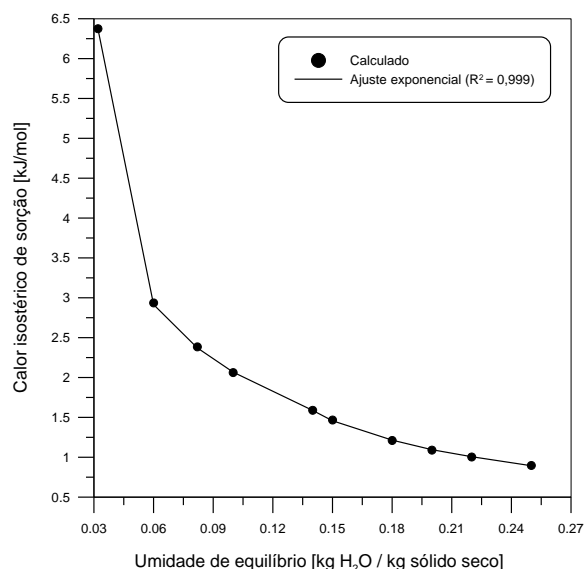
As Figuras 4.10 e 4.11 trazem, como exemplo, a relação dos parâmetros termodinâmicos com a umidade de equilíbrio para uma monocamada de partículas de alumina de 3,35 mm de diâmetro. Os dados de calor isostérico foram ajustados por uma equação polinomial de segunda ordem com o auxílio do software Origin Pro 8 (OriginLab Corporation, 2007). É possível observar nos dados apresentados na Figura 4.10 que o calor de vaporização decresce exponencialmente com o aumento da umidade de equilíbrio e diminui com o aumento da temperatura. Este comportamento reflete a interação umidade-sólido no fenômeno de dessorção, conforme observado por outros autores (PRADO e SARTORI, 2009), indicando que para maiores valores da umidade de equilíbrio esta interação é menor. A energia necessária para remover a água existente no material poroso será sempre maior para as situações nas quais o material apresenta baixo conteúdo de umidade.

Figura 4.10: Calor de vaporização para $dp = 3,35$ mm.



Fonte: Pessoal (2014).

Figura 4.11: Calor isostérico para $dp = 3,35$ mm.



Fonte: Pessoal (2014).

A umidade está fortemente ligada à estrutura do sólido devido interações físicas e químicas, aumentando a quantidade de energia requerida para menores conteúdos de umidade. Isso é justificado pelo fato de que, quando o conteúdo de umidade é maior, a tendência do calor de vaporização é de se aproximar ao valor do calor latente de vaporização da água pura (representado pelas linhas no gráfico da Figura 4.10), significando a remoção da água livre do sólido. Quanto aos resultados do calor isostérico de sorção (Figura 4.11) é possível constatar que, com a redução do conteúdo de umidade, ocorreu um aumento da energia necessária para remover a água existente no material poroso. O suprimento de calor para o material durante os estágios finais da secagem deverá ser elevado o suficiente para elevar a difusão da umidade através dos interstícios das partículas. No âmbito da operação de secagem, no qual é necessário um produto seco com umidade final desejada e um processo com custos operacionais adequados, os resultados apresentados nas Figuras 4.10 e 4.11 são muito importantes, pois indicam as características higroscópicas do material e as possíveis dificuldades em remover a água nele existente.

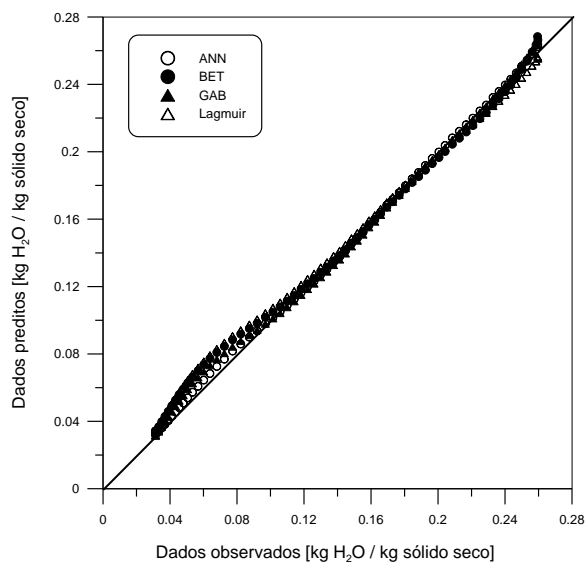
4.3.3 Ajuste de modelos

Com o propósito de identificar um modelo que englobe os diferentes estágios

identificados nas isotermas, foram ajustados modelos teóricos (BASU, SHIVHARE e MUJUMDAR, 2006) e modelos neurais (ANN). Os resultados dos ajustes são apresentados separadamente nas Figuras 4.12 e 4.13 para uma condição não utilizada no treinamento da rede neural para cada fenômeno de sorção, a fim de verificar o ajuste mais vantajoso.

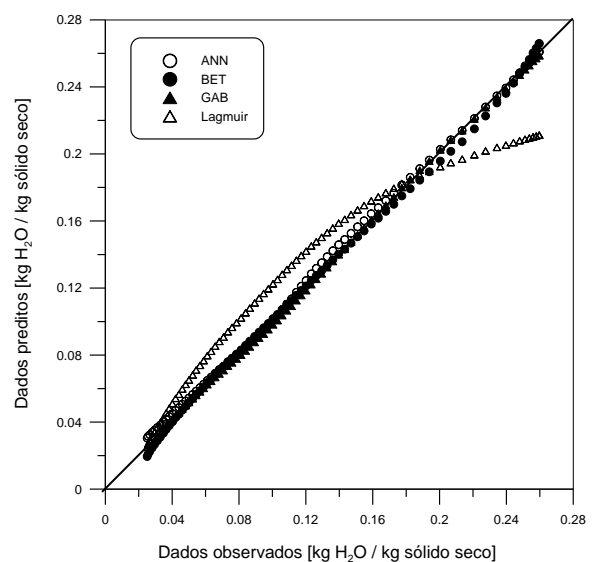
Foi desenvolvida uma rede neural do tipo *feed-forward* para cada fenômeno de sorção (adsorção e dessorção) utilizando-se o toolbox do software Matlab® (R2007b, Mathworks). Ambas as redes neurais consistiram de uma camada de entrada com três neurônios (umidade relativa, temperatura e diâmetro de partícula) e uma camada de saída com apenas um neurônio (umidade de equilíbrio). A diferença entre as redes neurais desenvolvidas consiste no número de neurônios na camada intermediária. A camada intermediária da rede desenvolvida para o fenômeno de adsorção foi constituída de seis neurônios, enquanto que para o fenômeno de dessorção, foram utilizados quatro neurônios na camada intermediária. Um total de oito experimentos foi utilizado no treinamento de cada rede neural.

Figura 4.12: Dados preditos e observados de umidade de equilíbrio para $d_p = 3,35$ mm e $T = 30^\circ\text{C}$ (dessorção).



Fonte: Pessoal (2014).

Figura 4.13: Dados preditos e observados de umidade de equilíbrio para $d_p = 3,35$ mm e $T = 30^\circ\text{C}$ (adsorção).



Fonte: Pessoal (2014).

Com base nos resultados apresentados nas Figuras 4.12 e 4.13, observa-se que o modelo de Langmuir forneceu o pior ajuste aos dados experimentais, sobretudo para o fenômeno de adsorção. Para materiais granulares porosos, como as partículas de alumina, o

emprego deste modelo é limitado, possivelmente, por não ter como base a adsorção de vapor multicamada e não considerar possíveis interações entre as moléculas de água adsorvidas. Logo, o ajuste global predito pelo modelo de Langmuir fica comprometido.

Já para as situações na qual a adsorção multicamada é considerada, como nos modelos de BET e GAB, o ajuste é satisfatório. Apesar das teorias utilizadas no desenvolvimento destes modelos serem questionadas, como por exemplo, a taxa de condensação na primeira camada ser igual à taxa de evaporação da segunda camada (BASU, SHIVHARE e MUJUMDAR, 2006). Os ajustes proporcionados pelos modelos de BET e GAB para o fenômeno de dessorção não são satisfatórios para dados de umidade de equilíbrio entre 0,10 e 0,04 kg água por kg de sólido seco, isto é, para as condições de ambiente nas quais a umidade relativa está entre 10 e 40%, possivelmente devido às simplificações feitas no desenvolvimento dos modelos. Por outro lado, os modelos teóricos de BET e GAB conseguiram prever com precisão a umidade de equilíbrio para o fenômeno de adsorção em uma ampla faixa de umidade relativa do ar. Convém ressaltar que os modelos teóricos são baseados em teorias cinéticas de adsorção, que buscam prever dados de adsorção de umidade com base na condensação capilar na superfície interna dos poros.

Comparando-se as isotermas de equilíbrio apresentadas nas Figuras 4.2 (a) e 4.2 (b), observa-se que a variação da umidade de equilíbrio com a umidade relativa assume comportamentos diferentes para os fenômenos estudados. Os dados de umidade de equilíbrio preditos pelo modelo neural se ajustam satisfatoriamente aos experimentais mesmo para as condições nas quais os modelos teóricos não foram capazes de fornecer resultados preditos coerentes com os observados ($10 < \phi (\%) < 40$), mesmo para os dados que não foram utilizados no treinamento da rede neural ($d_p = 3,35$ mm e $T = 30^\circ\text{C}$). É interessante notar que o modelo neural representou satisfatoriamente os dados experimentais de adsorção por toda a faixa de umidade relativa estudada, assim como os modelos teóricos. Deste modo, redes neurais artificiais podem ser utilizadas para prever com boa exatidão dados experimentais baseados na teoria cinética de adsorção.

A possibilidade de consideração de diferentes variáveis do processo (temperatura, pressão, características do material) na predição dos dados de sorção é uma característica importante da rede neural, principalmente quando se deseja investigar a influência das características do ambiente na umidade de equilíbrio. Isso faz com que modelos empíricos e semi-empíricos que levam em consideração os efeitos das condições operacionais, principalmente, não precisem ser utilizados com o intuito de aumentar a precisão das variáveis preditas, uma vez que muitos destes modelos apresentam uma grande quantidade de

parâmetros a serem estimados e muitos destes parâmetros apresentam característica não-linear (BARROZO, SILVA e OLIVEIRA, 2008).

4.4 Conclusões

A metodologia experimental utilizada neste trabalho foi adequada para a obtenção das isotermas de equilíbrio, permitindo a obtenção de dados sob uma ampla faixa operacional. A partir do método DDI foi possível determinar uma maior quantidade de pontos na parte intermediária das curvas experimentais. No caso do método estático, isso não é possível de ser obtido devido à limitação dos valores de umidade relativa das soluções salinas.

A partir dos resultados obtidos, verificou-se que a temperatura do sistema exerceu pouca influência nos dados de sorção, sobretudo para o processo de adsorção. Por outro lado, a umidade relativa do ar influenciou significativamente a umidade de equilíbrio.

As características estruturais do sólido influenciaram o fenômeno de dessorção para valores de umidade relativa maiores do que 50%. Não foi verificada influência significativa do diâmetro de partícula no processo de adsorção de umidade.

De acordo com a literatura, a alumina estudada pode ser classificada, como esperado, como um sólido poroso e higroscópico, características intrínsecas de materiais com funções adsorptivas.

Com base na obtenção de propriedades termodinâmicas de interesse, como o calor isostérico de sorção e o calor de vaporização, verificou-se que maior energia é necessária para evaporar a água quando o sólido possui baixo conteúdo de umidade.

Modelos teóricos que consideram a adsorção de vapor multicamada apresentaram boa concordância para o fenômeno de adsorção e, para o fenômeno de dessorção, apenas para uma faixa específica de umidade de equilíbrio. Por outro lado, o modelo baseado na cinética de adsorção monocamada não forneceu ajuste satisfatório, sobretudo para o fenômeno de adsorção. Os modelos neurais, por sua vez, ajustaram-se satisfatoriamente aos dados de umidade de equilíbrio em função da umidade relativa do ar tanto para a adsorção quanto para a dessorção.

CAPÍTULO 5

DETERMINAÇÃO DA CAMADA DELGADA

5.1 Introdução

A secagem em camada delgada é o método clássico para a obtenção de dados de cinética de secagem. A abordagem de um problema típico de secagem baseada na condição de camada delgada é tradicionalmente empregada na literatura. Para que um determinado sistema possa ser englobado em tal abordagem, o tempo de residência do gás no sistema deverá ser curto o bastante para que se possa considerar que o equilíbrio térmico e mássico entre as fases seja atingido rapidamente e a variação de umidade e temperatura da fase gasosa na camada delgada seja desprezível. Assim, é possível assumir que uma camada de material a ser seco é fina o bastante a fim de assegurar que gradientes de temperatura e umidade no interior do material possam ser considerados desprezíveis.

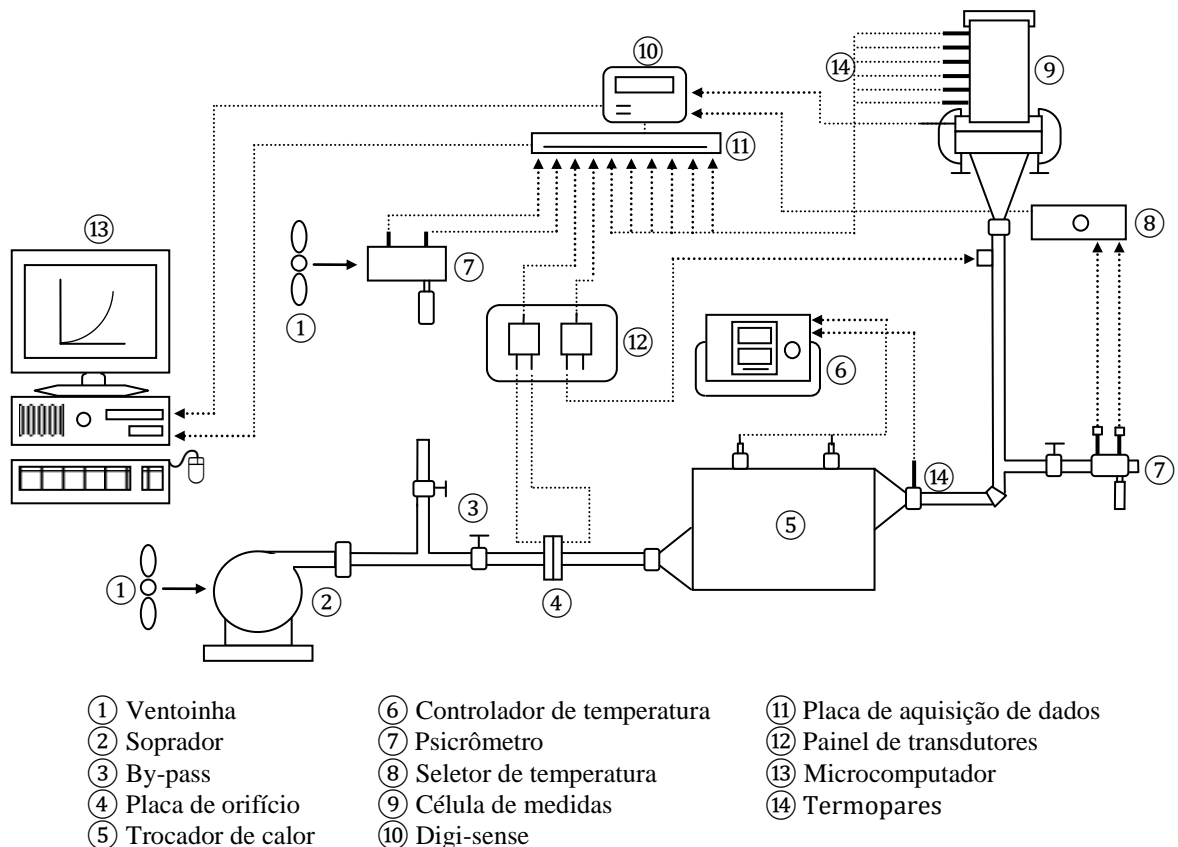
O principal propósito da aproximação do problema para a condição de camada delgada é verificar a influência das condições operacionais do processo e, principalmente, simplificar a complexa modelagem matemática da secagem. Visto que na condição de camada delgada o processo é considerado isotérmico, torna-se possível, dessa forma, estimar parâmetros de transferência de massa que são empregados na modelagem matemática em secadores de camada espessa com base em equações clássicas de cinética de secagem. A aproximação do sistema para a condição de camada delgada, para que exclusivamente o balanço de massa possa ser aplicado, pode ser verificada segundo duas abordagens: teórica e experimental. A abordagem teórica diz respeito à obtenção de parâmetros relativos à transferência de calor e massa que indicam a presença de gradientes de temperatura e umidade no interior da camada, enquanto que na abordagem experimental, a condição de camada delgada é observada mediante a obtenção de dados de umidade e temperatura em função do tempo sob condições externas do ar de secagem consideradas constantes.

O propósito deste capítulo é conhecer sob quais circunstâncias teóricas e experimentais um meio poroso cilíndrico e não-consolidado de partículas de alumina pode ser aproximado para as condições de camada delgada para que, posteriormente, a modelagem matemática fundamentada em balanços macroscópicos de massa possa ser realizada.

5.2 Abordagem experimental

Os estudos experimentais de secagem em camada delgada dizem respeito à secagem convectiva sob condições consideradas constantes de velocidade, temperatura e umidade do gás, o qual percola uma fina camada de um leito preenchido com material particulado úmido. O comportamento do leito sob as condições externas é, então, observado durante um determinado período de tempo. A espessura do leito tem de ser delgada o bastante para garantir um pequeno tempo de residência do gás no leito, impedindo que a fase gasosa se torne saturada de vapor d'água. Para determinar a espessura “ótima” tal qual o sistema seja aproximado para uma camada delgada, três variáveis experimentais foram determinadas: temperatura e umidade do meio poroso e umidade absoluta do ar. Para isso, os estudos de secagem consistiram em submeter um meio poroso a um escoamento monofásico ascendente de ar aquecido em uma unidade experimental cuja instrumentação é detalhada tomando como base o esquema da Figura 5.1.

Figura 5.1: Esquema da unidade experimental de secagem desenvolvida.



Fonte: Pessoal (2014).

Na unidade experimental de secagem, uma ventoinha (1) forneceu ar adicional a um soprador radial IBRAM com 3,5 HP de potência (2) que proporcionou ar aquecido por um trocador de calor (5) em direção à superfície inferior da célula de medida (9). O trocador foi constituído de duas resistências elétricas, com 1000 W de potência cada, ligadas em série. O conjunto de resistências foi conectado a um controlador de temperatura Flyever FE50S que permitiu alterar a potência de aquecimento e obter a temperatura de entrada de ar desejada. A vazão de ar foi ajustada com o auxílio de um sistema by-pass (3) constituído de duas válvulas do tipo gaveta de 2 pol. de diâmetro que direcionou o ar proveniente do soprador em direção ao ambiente (purga) ou diretamente para a célula de secagem. A vazão mássica de ar foi determinada indiretamente mediante a diferença de pressão existente durante seu escoamento em uma placa de orifício (4). A equação de calibração da placa foi obtida previamente com o auxílio de um medidor Venturi padrão. A umidade relativa do ar ambiente e do ar de secagem foi determinada por um psicrômetro constituído de termopares de bulbo seco e bulbo úmido (7) e seu valor conferido por um termo-higrômetro Coleparmer 37000-95, sendo os resultados equivalentes. O equipamento não dispôs de periféricos controladores de umidade do ar de secagem, sendo esta uma variável dependente das condições do laboratório.

Os dados de pressão relativos à placa de orifício e à queda de pressão no leito de secagem foram obtidos a partir de dois transdutores de pressão (12) com faixa operacional de 0-10 pol. de água (modelo 600D-014) e 0-5 pol. água (modelo 600D-5), respectivamente. Ambos os transdutores são da marca Auto Tran Incorporated e suportam uma corrente com voltagem máxima de 5 V. Estes sensores foram calibrados segundo as especificações de fábrica (considerando as faixas mínimas e máxima de operação) e também com o auxílio de um manômetro de mercúrio, sendo os resultados equivalentes.

Os dados de temperatura ao longo da direção axial do meio poroso foram determinados por um conjunto de seis termopares inseridos em diferentes posições axiais do meio. Cinco termopares de 5,2 cm de comprimento foram localizados nas posições axiais de 1, 2, 3, 4 e 5 cm e um termopar foi localizado próximo à base do secador (0,3 cm). Os sensores foram construídos de termoelementos de ferro-constantan inseridos no interior de uma bainha de aço inox, conferindo uma espessura de 1,5 mm aos termopares. Esta espessura proporcionou boa resistência aos sensores sem interferir demasiadamente na estrutura do meio poroso. Com o intuito de minimizar os erros de medida ocasionados pelo efeito aleta, os termopares tiveram sua extremidade (cabecote) revestida com poliestireno expandido com 0,8 cm de espessura e seus fios isolados eletricamente. Os termopares foram distribuídos axialmente em $r = 0$ no interior do meio poroso. Os termopares de bulbo seco localizados no

psicrômetro não continham nem bainha nem cabeçote, sendo constituídos apenas dos termoelementos. Assim como os sensores de bulbo úmido, os termopares de bulbo seco foram isolados eletricamente e aqueles utilizados no psicrômetro empregado para determinar a umidade do ar de secagem foram ligados a uma chave seletora (8) com saída para um digi-sense (Coleparmer), onde a leitura das temperaturas foi realizada. Um termopar do tipo J de 6 cm de comprimento e 3 mm de espessura foi inserido na base da célula para a determinação da temperatura de entrada do ar. Este sensor, assim como os demais, também foi isolado eletricamente e termicamente. Todos os termopares foram calibrados em um poço de calibração (Block Calibrator DB-35L), sendo possível encontrar um desvio médio de $\pm 0,3^{\circ}\text{C}$ entre as medidas de temperatura fornecidas pelo calibrador e aquelas medidas pelos termopares.

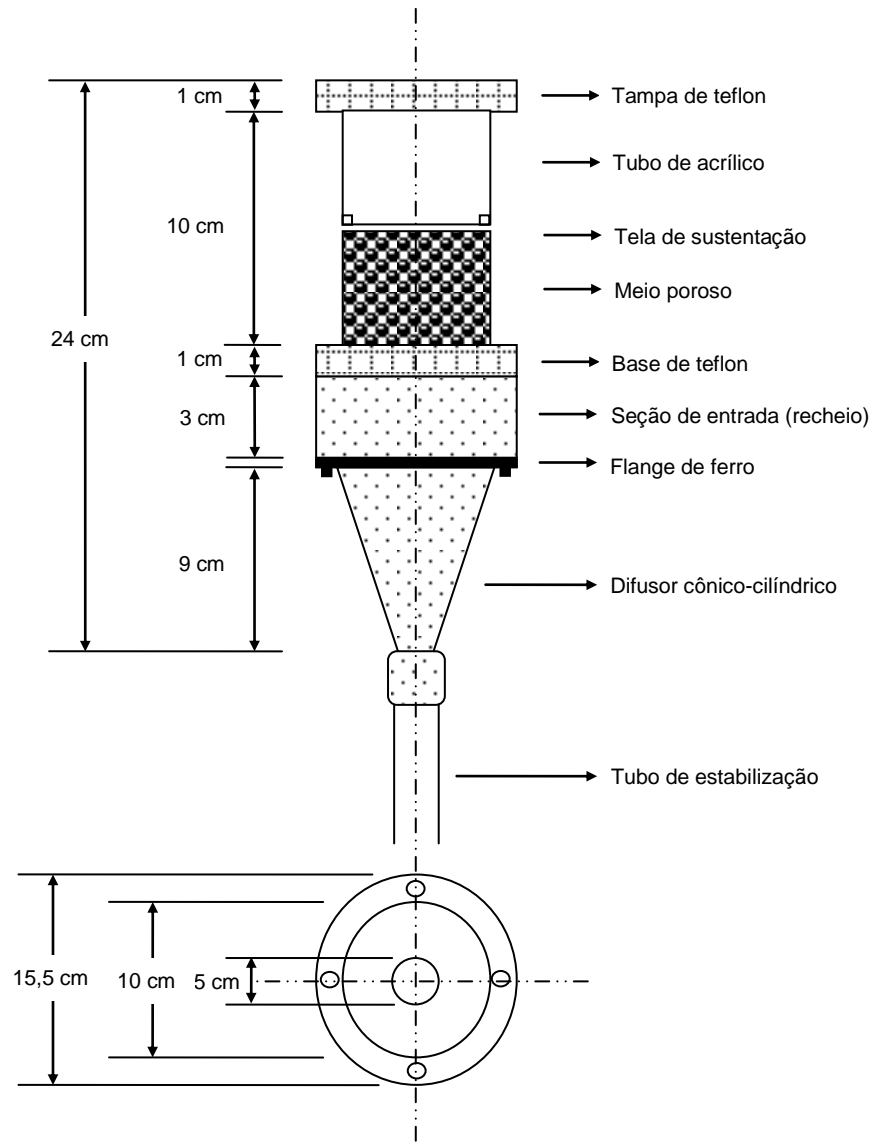
Os sinais analógicos de temperatura e também de pressão foram endereçados a um sistema de aquisição de dados que consistiu de uma placa de aquisição Lynx ADS 2000 (11) e de um microcomputador (13) que processou, filtrou e converteu os sinais analógicos em digitais. Os dados de temperatura e de pressão foram lidos e armazenados no microcomputador com o auxílio de uma rotina computacional desenvolvida em modo LabVIEW (Nationals Instruments, versão 7.0). A partir de estudos preliminares de aquisição de dados, estabeleceram-se os parâmetros de aquisição em 1024 leituras, a uma frequência de 540 Hz e a um intervalo de tempo de 20 segundos.

O aparato experimental apresentado esquematicamente na Figura 5.1 foi mantido para todos os estudos de secagem desenvolvidos neste trabalho, exceto a célula de secagem, propositalmente modificada de acordo com a necessidade de obtenção de dados no decorrer do trabalho experimental. Visando uma melhor compreensão do sistema, a célula de medidas é detalhada com base no esquema da Figura 5.2.

A célula de medida foi constituída de duas partes: uma seção de entrada, para o desenvolvimento do perfil de velocidade do fluido e uma seção de secagem, onde os dados de temperatura e umidade do meio foram obtidos. A seção de entrada foi construída de um tubo de teflon com diâmetro interno igual a 10 cm e com comprimento de 3 cm. O tubo foi recheado com partículas de vidro de 2,80 mm de diâmetro e uma tela de sustentação foi instalada em suas extremidades para fixar as partículas em seu interior. O tubo foi unido a um difusor (cabeçote) de 9 cm de comprimento por uma flange de ferro. Antes de adentrar a seção de entrada, o ar escoou por uma tubulação de ferro de 100 cm de comprimento com placas defletoras no seu interior, o que permitiu uma estabilização prévia e homogeneização do escoamento do fluido. O tubo de estabilização foi isolado com isolante térmico (cimento

de amianto) e recoberto com folhas de alumínio corrugado com o propósito de minimizar as perdas de calor pela parede e facilitar o controle de temperatura de entrada de ar.

Figura 5.2: Detalhes adicionais da célula de medidas.



Fonte: Pessoal (2014).

A seção de secagem consistiu de um cilindro de acrílico de 10 cm de diâmetro e 10 cm de altura, onde as partículas de alumina foram depositadas. Como utilizou-se uma altura máxima de leito de 5 cm, uma tela de sustentação metálica móvel foi instalada na parte intermediária da célula, impedindo a fluidização do material particulado. A tela foi fixada por uma haste flexível de metal localizada em sua superfície superior. Os 5 cm restantes da célula

foram utilizados para a determinação e garantia do contorno dos modelos matemáticos, tais como temperatura da superfície do meio poroso e temperatura e umidade do ar de secagem. Para estas medidas foram utilizados termopares adicionais. O tubo de acrílico foi sustentado por uma base de teflon de diâmetro de 15,5 cm e com uma cavidade de 10 cm de diâmetro com 1 cm de profundidade para o encaixe do tubo de acrílico. Uma tampa, construída com teflon e também munida de uma tela metálica, localizada na superfície superior do tubo de acrílico, auxiliou na minimização da troca térmica pelas extremidades da célula (pontas).

Os meios porosos utilizados nos estudos de determinação da camada delgada seguem as características físicas e estruturais apresentadas no Capítulo 3 de acordo com o diâmetro de partícula utilizado. As partículas foram umidificadas a partir do sistema esquematicamente ilustrado na Figura 3.1.

O fluido empregado nos experimentos (gás de secagem) foi o ar atmosférico, de propriedades físicas e térmicas obtidas na faixa de temperatura trabalhada. Estes dados foram obtidos a partir de tabelas que relacionam as propriedades do ar com a temperatura (INCROPERA e DeWITT, 2003), bem como com base em correlações empíricas propostas pela literatura (MUJUMDAR e MENON 1995).

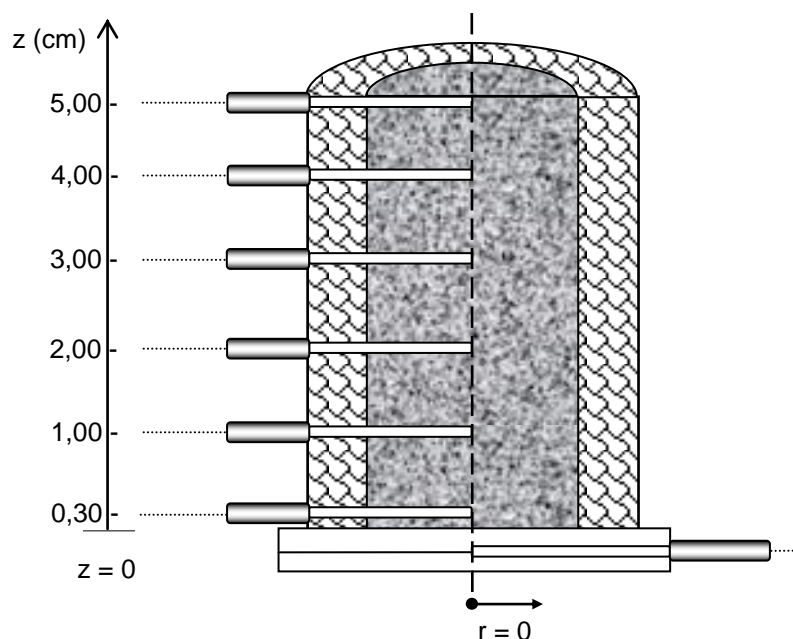
Uma vez conhecidas as informações necessárias dos materiais que foram utilizados (fluidos e meios porosos) e do equipamento experimental, a aproximação do sistema para a condição de camada delgada foi estudada segundo as metodologias experimentais que se seguem.

5.2.1 Determinação da temperatura do meio poroso

Uma das formas de se verificar a aproximação para a camada delgada é efetuar estudos de transferência de calor em meios porosos saturados de água mediante obtenção de dados de temperatura em função do tempo para diferentes posições axiais. A Figura 5.3 traz um esquema de um corte longitudinal no meio poroso em que é possível verificar a posição dos termopares ao longo do meio, tomando a superfície inferior como referência.

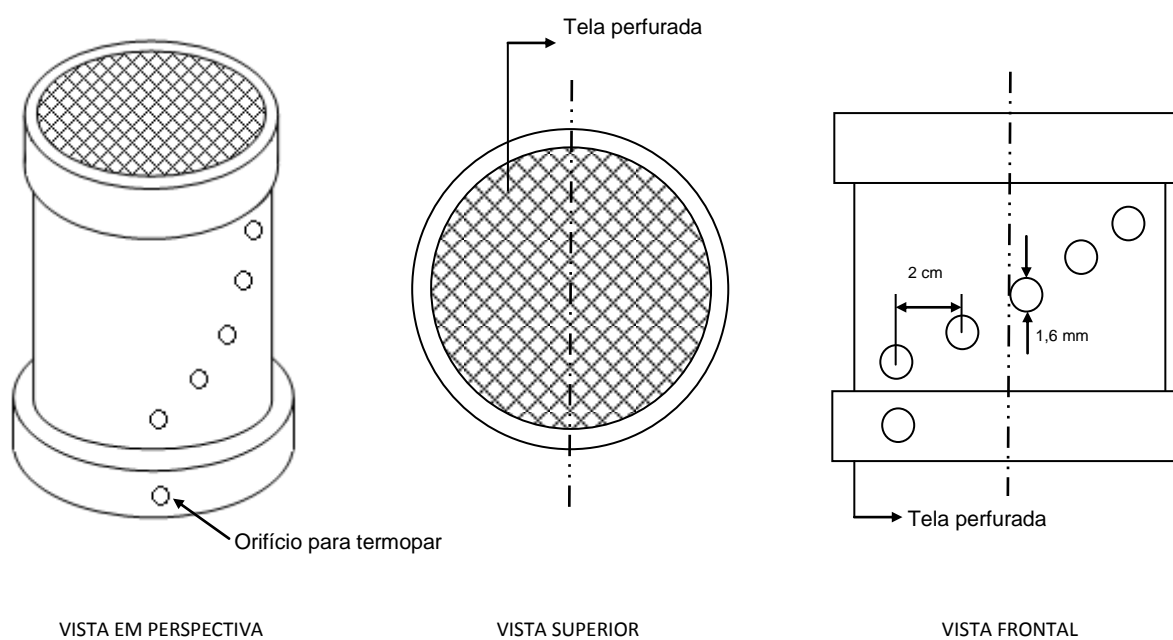
Os termopares estão dispostos de maneira helicoidal a fim de minimizar perturbações no meio poroso e no escoamento do ar. Uma visão superior, frontal e em perspectiva da célula de medidas é apresentada na Figura 5.4.

Figura 5.3: Distribuição axial de termopares ao longo do meio poroso.



Fonte: Modificado de Mazza, Biscaia Jr. e Massarani (2006).

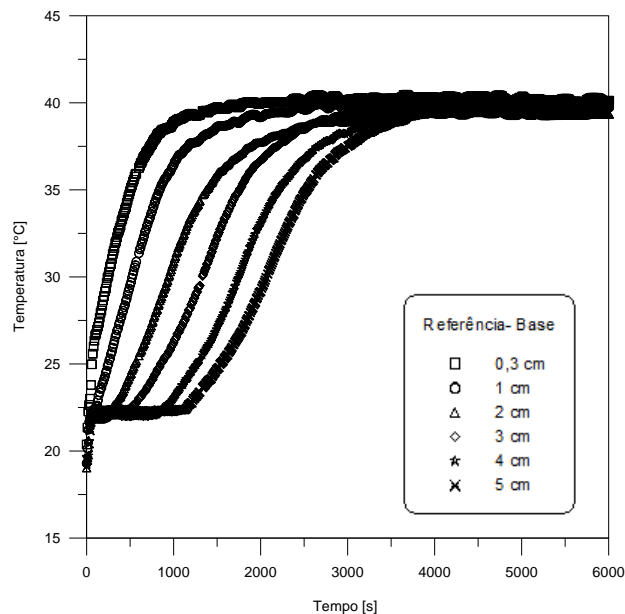
Figura 5.4: Detalhes da célula de medidas.



Fonte: Pessoal (2014).

A Figura 5.5 apresenta os dados de temperatura em função do tempo de secagem para um meio poroso constituído de partículas de alumina de 2,80 mm de diâmetro a $T_g = 40^\circ\text{C}$ e $v_g = 3,5 \text{ m s}^{-1}$. No início da secagem, a temperatura do meio poroso é a mesma em todos os pontos axiais medidos. Quando o ar aquecido entra em contato com a superfície inferior do meio poroso e esta região começa a receber energia proveniente da fase gasosa, tem início a transmissão de calor em direção à superfície superior, principalmente. Como resultado da troca térmica no sistema, a temperatura do meio eleva-se em regime transiente, atingindo valores mais expressivos ao término da secagem, onde o meio atinge um baixo grau de umidade e a taxa de secagem tende a zero. Neste período do processo, um patamar é atingido e a temperatura varia em torno de um valor médio, caracterizando a entrada no “estado estacionário”.

Figura 5.5: Temperatura em função do tempo para diferentes espessuras de meio poroso.



Fonte: Pessoal (2014).

É possível observar nos resultados apresentados na Figura 5.5 que dados de temperatura em função do tempo para diferentes posições axiais do meio poroso se estabelecem com comportamentos distintos. Verifica-se que, em 60 segundos de secagem, a temperatura do meio próxima à base (0,3 cm) eleva-se rapidamente, aumentando em aproximadamente 10°C a temperatura obtida em $t = 0$, enquanto que para a próxima posição (1 cm), o aumento foi menos expressivo, de aproximadamente 4°C . A diferença encontrada

entre as curvas pode ser explicada levando-se em consideração que a energia que o ar fornece para a primeira “camada” de material particulado diminui para as camadas subseqüentes. Isto é, a fase gasosa inicialmente cede energia para evaporar a umidade contida na camada inferior do meio poroso e quando o ar percola as camadas posteriores, a energia disponível não é suficiente para elevar, da mesma maneira, a temperatura da matriz porosa.

Um fato importante a ser destacado, e que reforça as discussões apresentadas, é que os dados da Figura 5.5 são para a condição operacional de maior velocidade do ar empregada ($3,5 \text{ m s}^{-1}$). A alta velocidade da corrente de ar faz com que o coeficiente convectivo de transferência de calor seja grande o suficiente para que este fenômeno possa ser considerado desprezível frente à condução de calor, sem comprometimento das análises. Convém ressaltar que isto é válido somente para os dados de temperatura para as espessuras menores do que 2 cm. Do contrário, dois patamares de temperatura podem ser encontrados, enquanto que apenas um é identificado para as situações nas quais a espessura do meio é inferior a 2 cm. Na posição axial de 5 cm, por sua vez, o primeiro patamar de temperatura indica que a secagem encontra-se no período da saturação da fase gasosa (evaporação da água livre) e a temperatura do meio só se eleva (após 1000 s) quando o ar deixa o ponto de saturação e a umidade crítica é atingida. Uma vez que, em grande parte da secagem o meio poroso seca em um período que o conteúdo de umidade em seu interior é baixo, a energia responsável para evaporar a umidade é utilizada como calor sensível e eleva a temperatura do meio, ocasionando um aumento brusco da temperatura nos instantes iniciais da secagem, principalmente para a região próxima à base do secador, onde o período de saturação adiabática é desprezível.

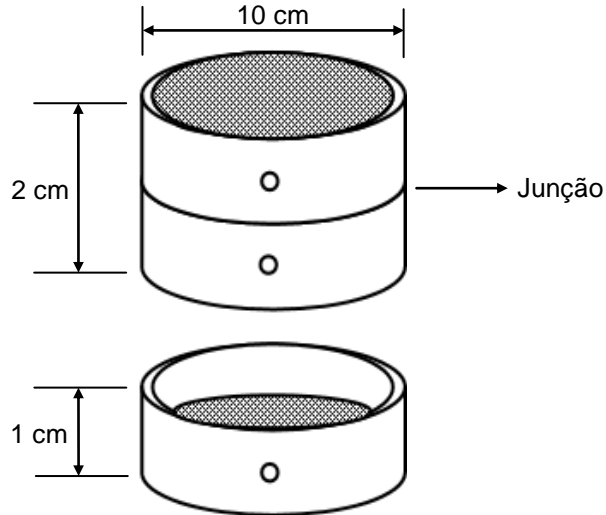
Dessa forma, a energia disponível para todas as camadas do meio não é a mesma, visto que as camadas inferiores adquirem a maior quantidade de calor possível da fase gasosa. Constata-se assim, que não é possível assumir que no interior do meio poroso os gradientes de temperatura são desprezíveis para meios com camadas maiores do que 1 cm, não validando a aproximação para a camada delgada nestas situações.

5.2.2 Determinação da umidade do meio poroso

Uma metodologia não muito difundida pela literatura consiste em verificar a aproximação da camada delgada a partir de dados de umidade em função do tempo para diferentes alturas de leito. Com este intuito, foram realizados experimentos de secagem em um meio poroso preparado com características semelhantes ao apresentado no tópico anterior e submetido às mesmas condições operacionais e unidade experimental. A diferença

particular deste caso versou na modificação da seção de secagem da célula de medidas que consistiu, inicialmente, de duas células com 1 cm de espessura (Figura 5.6).

Figura 5.6: Detalhes da célula de medidas seccionada.



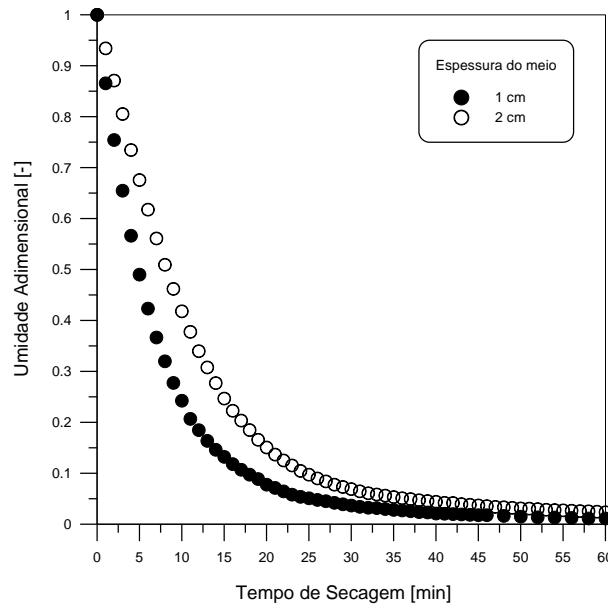
Fonte: Pessoal (2014).

As células foram construídas a partir de um tubo de acrílico, com 10 cm de diâmetro, de parede espessa o bastante para que encaixes fossem confeccionados nas extremidades das células a fim de garantir uma junção firme entre as mesmas. A firmeza da junção e a vedação entre as células foram asseguradas com a colocação de anéis de borracha (“o-rings”). Estas células foram acopladas à base de teflon, também utilizadas nos experimentos anteriores e nos experimentos de cinética de secagem apresentados no capítulo 6.

Os ensaios de secagem seguiram-se da seguinte forma: o meio poroso de massa inicial conhecida, submetido a um escoamento monofásico ascendente de ar aquecido, teve sua massa aferida em intervalos de tempo pré-estabelecidos em uma balança semi-analítica (Marte) com precisão de 10^{-2} g. Esse procedimento se repetiu até o momento no qual se constatou que não houve variação significativa na massa do leito de partículas. A massa seca foi obtida mantendo-se as partículas de alumina em estufa com circulação de ar a $105 \pm 3^\circ\text{C}$ por 24 horas. A Figura 5.7 apresenta dados de umidade adimensional em função do tempo para diferentes espessuras de meios porosos estudadas, calculados pela equação:

$$X^*(t) = \frac{\bar{X}(t) - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} \quad (5.1)$$

Figura 5.7: Umidade em função do tempo para diferentes espessuras de meio poroso.



Fonte: Pessoal (2014).

É possível observar nos dados apresentados na Figura 5.7 que, para uma mesma condição operacional utilizada ($T_g = 40^\circ\text{C}$ e $v_g = 3,5 \text{ m s}^{-1}$), as curvas de umidade em função do tempo são distintas entre si para meios porosos de diferentes espessuras ($L = 1 \text{ cm}$ e $L = 2 \text{ cm}$). No instante inicial da secagem ($t = 0$), ambos os meios porosos apresentam conteúdo de umidade inicial semelhante. A partir de $t = 2 \text{ min}$, a umidade do meio poroso de menor espessura diminui mais rapidamente até os instantes finais do processo, quando comparada com o conteúdo de umidade do meio poroso mais espesso. O tempo total de secagem para o meio poroso de 1 cm foi de 410 minutos, enquanto que para o outro caso estudado ($L = 2 \text{ cm}$), o tempo total foi de 796 minutos. Isso porque, a umidade encontra maiores resistências à medida que se difunde ao longo da matriz porosa mais espessa, a fim de se transferir para a corrente de ar. Uma vez que a reposição de umidade do interior do meio poroso para sua superfície é mais lenta para a condição na qual $L = 2 \text{ cm}$, o fluxo de vapor na superfície do meio é menor, favorecendo a remoção de umidade de maneira muito mais lenta do que para meios mais delgados.

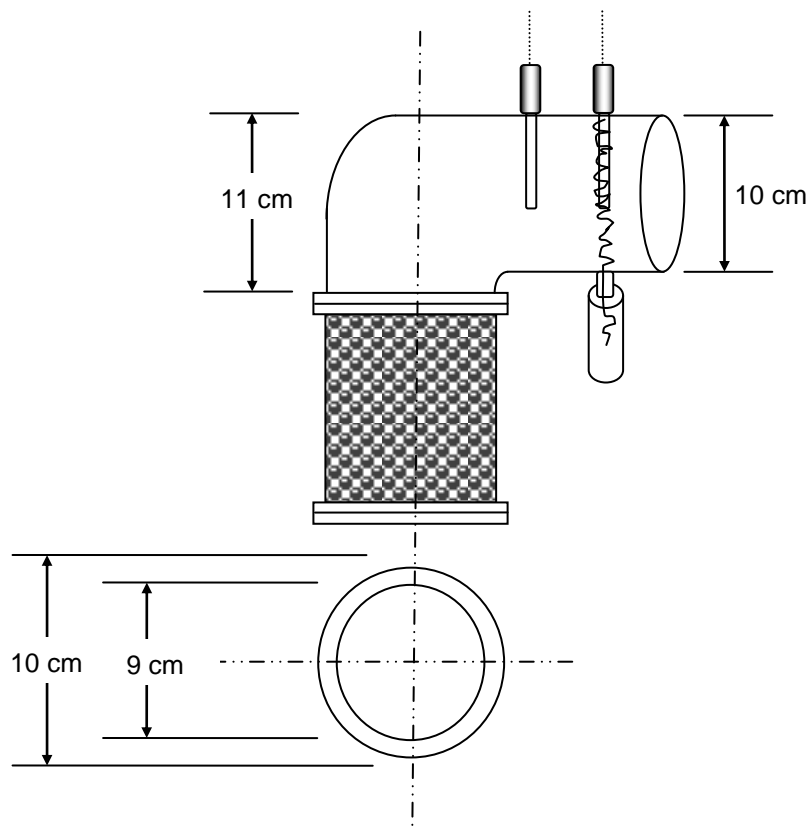
Estes resultados sugerem que, para o meio poroso de 2 cm de espessura, o gradiente de umidade em seu interior é muito mais significativo e o conteúdo de umidade, por sua vez, não pode ser considerado espacialmente uniforme em qualquer instante da secagem. O fato de se obter valores de umidade crítica distinta para cada condição analisada, como foi o presente

caso, reforça a análise de que, para meios porosos de espessura maiores do que 1 cm, a condição de camada delgada não é satisfeita. Entretanto, a partir dos resultados obtidos até o presente momento, ainda não é possível garantir que o meio poroso de menor espessura é uma camada delgada.

5.2.3 Determinação da umidade do gás

A condição de camada delgada está diretamente relacionada às condições da fase gasosa. Um sistema pode ser aproximado para a condição de camada delgada quando as propriedades do gás não são alteradas significativamente à medida que a fase gasosa percola o meio poroso. Dessa forma, é pertinente a obtenção de dados provenientes da fase gasosa durante a secagem a fim de verificar se a espessura da camada que foi utilizada, não interfere nas condições do gás. Para isso, foi desenvolvido um sistema cujo esquema é apresentado na Figura 5.8.

Figura 5.8: Aparato experimental utilizado para a determinação da umidade do gás.

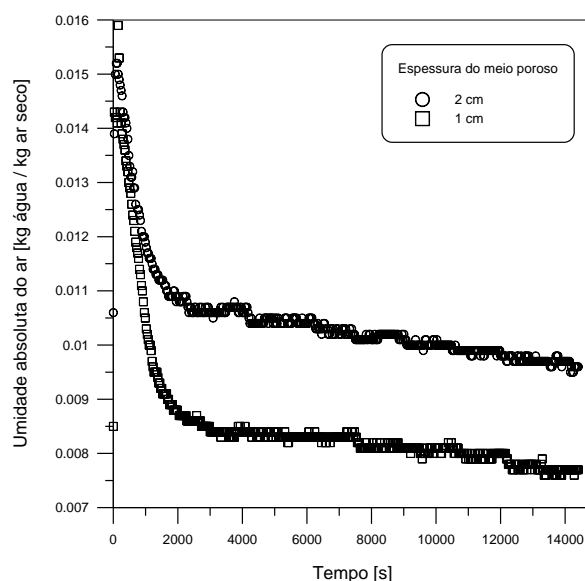


Fonte: Pessoal (2014).

O sistema apresentado na Figura 5.8 consistiu-se de um psicrômetro localizado na superfície superior do meio poroso mediante seu encaixe em uma célula vazia. O psicrômetro foi constituído de um tubo de PVC, com formato em “L” de 10 cm diâmetro na superfície em contato com o ar ambiente e 9 cm de diâmetro na superfície em contato com o meio poroso. A fim de impedir possíveis vazamentos de ar, foram utilizados anéis de borracha para a vedação e também para a fixação do psicrômetro na célula. O psicrômetro possuiu dois termopares tipo J, com bainha em aço inox de 1,5 mm de espessura, instalados em sua extremidade. Segundo a direção do fluxo de gás no psicrômetro, o primeiro termopar determinou a temperatura de bulbo seco, de modo que o próximo termo-elemento detectou a temperatura de bulbo úmido do ar. Na extremidade do termopar que determina a temperatura de bulbo úmido foi inserida uma gaze úmida que estava imersa em um recipiente com água para garantir sua saturação durante o experimento de secagem. Por capilaridade, a gaze conduziu a água até o local onde se encontrava a ponta do termopar. Os sensores de temperatura do psicrômetro foram conectados ao sistema de aquisição de dados.

A Figura 5.9 traz os dados de umidade do gás em função do tempo, obtidos a partir do sistema apresentado na Figura 5.8, para as condições de $v_g = 3,5 \text{ m s}^{-1}$, $T_g = 40^\circ\text{C}$, $U_a = 0,005 \text{ kg/kg}$ e $X_0 = 29\%$. Essa condição operacional foi escolhida a fim de garantir o menor tempo de residência do ar possível no interior do meio poroso com a maior velocidade do ar e menor fluxo de vapor na superfície com menor temperatura de entrada de ar.

Figura 5.9: Umidade absoluta do gás em função do tempo para diferentes espessuras de meio poroso.



Fonte: Pessoal (2014).

É possível observar, para ambos os casos apresentados, que quando se inicia a transferência de umidade contida no meio poroso para a corrente de ar na forma de vapor, a umidade absoluta aumenta rapidamente nos instantes iniciais da secagem, onde os maiores valores são encontrados. Posteriormente, a umidade absoluta decresce exponencialmente em regime transiente até um determinado momento, que aparenta ser o estado estacionário ($t \approx 7000$ s). Entretanto, quando a concentração de umidade existente no meio poroso torna-se pequena, a umidade absoluta tende a diminuir lentamente com um comportamento direcionado ao valor de umidade absoluta obtido na entrada do secador (antes da superfície inferior do meio poroso) para que, finalmente, o estado estacionário seja estabelecido. A explicação para o brusco aumento e a repentina queda da umidade do ar nos instantes iniciais da secagem está relacionada, principalmente, à elevada velocidade do gás empregada no experimento.

A energia fornecida ao sistema pela corrente de ar é grande o bastante para que o fluxo de vapor na superfície seja muito alto. Isso faz com que o coeficiente convectivo de transferência de massa possa ser considerado desprezível, pois a superfície do meio poroso atinge rapidamente uma baixa concentração de vapor. Quando a água livre é removida do sólido, após a umidade crítica ter sido atingida, energia é transferida exclusivamente para elevar a temperatura do meio poroso e a remoção da umidade do meio é lenta de tal maneira que o fluxo de vapor na fase gasosa também o é, fazendo com que a umidade absoluta decresça muito lentamente nos instantes finais da secagem.

Está evidente nos dados apresentados na Figura 5.9 que a umidade absoluta do gás varia com o tempo de maneira diferente para as duas espessuras de meios porosos utilizadas, como esperado. Isso porque, uma maior quantidade de umidade é transferida para a fase gasosa no estado vapor para a maior espessura. Um fato importante a ser comentado é que, durante o período de secagem apresentado na Figura 5.9, comprova-se a existência de uma diferença significativa entre a umidade do gás na saída e na entrada do secador, sobretudo nos estágios iniciais do processo. A partir dessa constatação experimental, ambas as espessuras de meios porosos estudadas não podem ser aproximadas para a condição de camada delgada, pois variações nas condições do gás foram encontradas. Entretanto, em concordância com os resultados apresentados nos tópicos anteriores, o aumento da espessura do meio poroso em 1 cm ocasiona variações significativas não somente de umidade e temperatura em função do tempo, mas também das propriedades da fase gasosa, como a umidade absoluta, sendo a espessura de 1 cm a espessura limite para aproximar o sistema para a condição de camada delgada.

Parece incoerente, a uma primeira análise, considerar a espessura de 1 cm para o sistema e condições operacionais estudadas, como a espessura “ótima” para a aproximação para camada delgada, visto os resultados apresentados na Figura 5.9. Algumas hipóteses podem ser feitas. Caso uma relação seja feita entre a temperatura do meio e sua umidade, poderá ser verificado que o aumento da temperatura do corpo é inversamente proporcional ao conteúdo de umidade da matriz porosa. Isto é de pleno consenso na literatura (KEEY, 1972; STRUMILLO e KUDRA, 1986; CHEN, LIN e CHEN, 2002). Logo, é natural que a umidade absoluta do ar apresente resultados distintos do valor da umidade do ar na entrada do secador durante a secagem (caso contrário, a secagem não ocorreria). Além disso, a espessura de 1 cm, com relação à experimentação, é a espessura mínima para que se possa obter dados de secagem com satisfatória confiabilidade a partir da metodologia empregada neste trabalho. Resta confirmar, a partir deste momento, se ainda são estabelecidos gradientes de umidade e temperatura na espessura de 1 cm a fim de verificar a aproximação para a camada delgada. Para isso, serão estimados números adimensionais que podem indicar tal fato, a partir de abordagem teórica.

5.3 Abordagem teórica

5.3.1 Números adimensionais

O número de Biot referente à transferência de calor (Bi) e massa (Bi_m) é o número adimensional tradicionalmente utilizado como parâmetro para definir qual mecanismo de transferência de calor é preponderante na secagem (convecção ou difusão). Diante disso, a definição do número de Biot pode ser estendida para a verificação da aproximação para a camada delgada. Para que o sistema seja englobado nessa abordagem, o mecanismo convectivo de transferência de calor ou massa deverá ser preponderante na secagem e o número de Biot tem de ser menor do que 0,2, segundo Strumillo e Kudra (1986) o número de Biot sendo menor do que 0,2 implica que a resistência interna térmica e mássica é menor do que aproximadamente 20% do que a resistência externa. Nesse caso, o sistema se aproxima das hipóteses do método da capacitância concentrada (INCROPERA e DeWITT, 2003) que impõe que a temperatura e a concentração do sólido são espacialmente uniformes em qualquer instante durante o processo transiente. Evidentemente que essa imposição para um processo de secagem de meios porosos pode não ser satisfeita para determinadas condições operacionais e natureza estrutural do material. Por outro lado, isso é plenamente satisfeito no

período de taxa de secagem constante, quando os coeficientes de transporte de natureza difusiva são considerados infinitos e somente depois do material atingir a umidade crítica a difusividade apresenta valores muito baixos, da ordem de $1 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (em média).

Quando o problema não é modelado segundo a equação de Fourier e de Fick (modelos de parâmetros distribuídos), mas sim, segundo um balanço global de energia e massa fundamentado na “Lei de Newton do Resfriamento”. Logo:

$$m_s \cdot c_{p,s} \frac{dT}{dt} = -h \cdot A(T - T_\infty) \quad (5.1)$$

Analogamente, para a transferência de massa, tem-se a equação conhecida como “modelo de Lewis” para a cinética de secagem:

$$\frac{dX}{dt} = -k_m(X - X_{eq}) \quad (5.2)$$

Quando as Equações (5.1) e (5.2) não se ajustam satisfatoriamente aos dados experimentais, principalmente a Equação (5.2), o que a literatura geralmente faz é atribuir parâmetros desprovidos de conotação física para verificar se o ajuste é melhorado. Um exemplo é o “modelo de Page”, que incorpora um parâmetro adimensional qualquer (n) na Equação (5.2) (JAYAS et al., 1991):

$$\frac{dX}{dt} = -n \cdot k_m \cdot t^{(n-1)}(X - X_{eq}) \quad (5.3)$$

Entretanto, quando as Equações (5.1) e (5.2) não predizem corretamente dados de temperatura e umidade em função do tempo elas não podem ser utilizadas diretamente. Além disso, quando o ajuste não é satisfatório, as resistências internas de transferência de calor e massa devem ser consideradas e a hipótese de que $Bi < 0,2$ é inconsistente. Chen (2005b) sugere considerar, dessa forma, a inclusão de um parâmetro que englobe ambos os fenômenos convectivos e difusivos:

$$\frac{1}{U} \approx \frac{1}{h} + \frac{\delta_c}{k} \quad (5.4)$$

$$\frac{1}{K_y} = \frac{1}{k_m} + \frac{\delta_c}{D} \quad (5.5)$$

Em que δ_c é um comprimento característico que pode ser determinado com base na teoria da penetração (KEEY, 1978; van der SMAN, 2003).

No contexto da teoria da capacitância concentrada, parece ser inconsistente considerar a camada delgada como uma hipótese válida experimentalmente e utilizar o modelo de Fourier na modelagem matemática do fenômeno. Por exemplo:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad (5.6)$$

O termo do lado direito da Equação (5.6) indica que há uma variação da temperatura com a posição axial. Segundo o método, vem que:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = 0 \quad (5.7)$$

Segundo a Equação (5.7), não há transferência de calor e, portanto, não há secagem do meio poroso para o sistema considerado na Figura 2.2, bem como a formulação pseudo-homogênea para realizar a modelagem matemática do problema. O método da capacitância concentrada, dessa forma, não se aplica à modelagem de um processo de secagem para materiais onde os fenômenos difusivos se fazem presentes ($Bi \neq 0$). O que é adequado de ser considerado para a utilização da Equação (5.6) para uma camada delgada, por exemplo, é que a variação da temperatura com o tempo é mais significativa do que a variação da temperatura com a posição axial, uma vez que gradientes de temperatura através do meio poroso úmido são bem pequenos (KEEY, 1972). Além disso, a transferência de calor por condução no meio poroso é muito mais rápida do que a transferência de massa, o que significa que na maioria dos casos uma distribuição de temperatura uniforme possa ser assumida (COUMANS, 2000). Este fato também foi verificado experimentalmente. A resistência à condução no interior do sólido, por sua vez, é pequena quando comparada com a resistência à transferência de calor (ou massa) entre a superfície do meio poroso e a vizinhança. Considerando o processo isotérmico, apenas o balanço de massa para a água é necessário na modelagem matemática da secagem em camada delgada.

É oportuno salientar que algumas das “teorias” apresentadas nos livros texto de fenômenos de transporte podem não ser totalmente aplicadas para alguns problemas de secagem, especialmente para os processos que envolvem materiais porosos higroscópicos. O mesmo se estende para os números de Biot térmico e mássico.

Classicamente, o número de Biot mássico (Bi_m) para geometria cartesiana possui a seguinte definição segundo os livros texto de fenômenos de transporte:

$$Bi_m \equiv \frac{h_m \cdot L}{D} \quad (5.8)$$

O Biot da transferência de calor (Bi), também segundo os livros texto da área, é definido segundo a equação:

$$Bi \equiv \frac{h \cdot L}{k} \quad (5.9)$$

As definições clássicas do número de Biot não são interessantes para avaliar qual mecanismo de transferência é preponderante no âmbito da secagem de meios porosos, principalmente nas situações nas quais o meio é heterogêneo quanto ao número de fases. No caso da transferência de calor, quando o meio poroso é insaturado e possui um determinado conteúdo de umidade, o valor do número de Biot será pequeno devido a condutividade térmica da água ser muito maior que a do ar. Quando grande parte da umidade é removida do meio poroso e este se encontra com baixo conteúdo de umidade, a condutividade será menor (devido à maior presença de ar no sistema) e o número de Biot se eleva. Da mesma forma a transferência ordinária de umidade no estado vapor poderá ser o mecanismo preponderante ao término da secagem. Como resultado, o número de Biot também será maior nesta etapa do processo, visto que a difusão de vapor é uma ordem de grandeza maior do que a difusão efetiva de líquido (CHEN, 2005b). O número de Biot, dessa forma, deverá ser considerado como um número adimensional médio durante a secagem, servindo apenas para fornecer uma indicação aproximada do mecanismo de transferência dominante. Além disso, a difusividade e a condutividade térmica podem variar consideravelmente ao longo do processo de secagem, fazendo com que o número de Biot torne-se um parâmetro variável. Visto isso, alguns autores propuseram modificações na definição clássica do número de Biot (KERKHOF, 2001; DINCER e HUSSAIN, 2004; CHEN e PENG, 2005; PAKOWSKI e MUJUMDAR, 2006).

Chen e Peng (2005) definiram um conceito mais apropriado do número de Biot (Bi), levando em consideração o fenômeno evaporativo:

$$Bi^* = Bi + \frac{\Delta H_v \cdot \dot{m}_{v,I}}{(T_\infty - T_s)} \frac{L}{k_{eff}} \quad (5.10)$$

Segundo Chen e Peng (2005), quando a evaporação ocorre, o número de Biot modificado (Bi^*) indica a “uniformidade” da temperatura mais precisamente do que Bi. O número de Biot convencional de valor elevado ($Bi > 0,2$) indica uma distribuição não-uniforme de temperatura no interior do meio poroso, o que não significa que a temperatura não é uniforme nas superfícies, por exemplo.

Kerkhof (2001) e Pakowski e Mujumdar (2006) apresentaram em seus trabalhos uma definição com respeito ao número de Biot mássico. A modificação consiste na inserção de dados da curva de equilíbrio, ou seja, Kerkhof (2001):

$$Bi_m^* = \frac{h_m \cdot L}{D_{eff}} \frac{P_{v,sat}}{R \cdot T} \frac{da_w}{dX_{eq}} \quad (5.11)$$

A modificação do número de Biot sugerido por Pakowski e Mujumdar (2006) é da forma:

$$Bi_m^* = \frac{h_m \cdot L \cdot \rho_g \cdot \Phi}{D_{eff} \cdot \rho_m} \frac{Y_{eq} - Y_\infty}{X - X_{eq}} \quad (5.12)$$

Dincer e Dost (1995) desenvolveram um modelo que foi posteriormente modificado por Dincer (1996), Dincer et al. (2002) e Dincer e Hussain (2004) com o propósito de determinar a difusividade efetiva de líquido que levasse em consideração a velocidade do gás na transferência de umidade. Este modelo é mais simplificado do que o modelo difusivo e leva à determinação do número de Biot a partir de uma correlação empírica. A expressão final que calcula a difusividade efetiva é da forma:

$$D_{eff}^* = \frac{s \cdot L^2}{\mu_1^2} \quad (5.13)$$

A variável μ_1 é obtida por uma equação polinomial para geometria cartesiana (placa plana) da forma:

$$\mu_1 = -419,24G^4 + 2013,8G^3 - 3615,8G^2 + 2880,3G - 858,94 \quad (5.14)$$

Os parâmetros G (indica a resistência interna à transferência de umidade) e s (coeficiente de secagem) são estimados ajustando-se a seguinte equação aos dados experimentais de cinética de secagem, também conhecida como equação de Brooker:

$$X^*(t) = \frac{X(t) - X_{eq}}{X_0 - X_{eq}} = G \cdot \exp(-s \cdot t) \quad (5.15)$$

O número de Biot mássico modificado, conseqüentemente, é assim classificado devido a Equação (5.13). Tem-se que, como resultado:

$$Bi_m^* = \frac{h_m \cdot L}{D_{eff}^*} \quad (5.16)$$

Visto que não se conhece h_m , Dincer e Hussain (2004) relacionaram Bi_m^* com G e obtiveram a seguinte equação empírica a partir de um ajuste de uma série de dados:

$$Bi_m^* = 0,0576 \cdot G^{26,7} \quad (5.17)$$

A relação entre G e Bi_m^* confere diferentes ajustes de equações empíricas, como a Equação (5.17), conforme foi mostrado por Dincer e Dost (1995), Dincer (1998) e Dincer et al. (2002).

A principal desvantagem de se utilizar o número de Biot modificado (Bi_m^*) e Biot mássico (Bi_m) é que não se sabe ao certo, devido à complexidade do parâmetro, qual fase a difusividade (D_{eff}) deverá representar neste caso (líquido ou vapor) e, conseqüentemente, quais mecanismos difusivos, dos quatro apresentados no Capítulo 2. Da mesma forma, não se tem informações precisas a respeito do valor exato da condutividade térmica efetiva (considerando a condutividade do sólido, do líquido e do ar). Dessa forma, Bi^* e Bi_m^* , ambos são uma complexidade adicional ao estudo da secagem de meios porosos, o que levou outros autores a utilizarem números adimensionais diferentes.

Fyhr e Kemp (2008), com base em equações algébricas que descrevem a taxa de secagem e em balanços diferenciais de massa para a fase sólida e gasosa em secador de leito fixo, desenvolveram uma expressão (Equação 5.18) que indica a aproximação do problema para a camada delgada. Para que a condição de camada delgada seja satisfeita, os autores verificaram, matematicamente, que $NTU < 2$. Entretanto, os dados experimentais de secagem mostraram que mesmo para um valor de $NTU < 1$, o tempo de residência do gás no leito manteve-se elevado o suficiente para que variações significativas nas propriedades do gás (na saída do secador) pudessem ainda serem constatadas.

$$NTU = \frac{h_m \cdot \Phi \cdot L \cdot a_p (1 - \varepsilon_m)}{v_g \cdot V_p} \quad (5.18)$$

Keey e Suzuki (1974), Strumillo e Kudra (1986) e Keey (1978 e 1992), sugerem o número adimensional de Kirpichev (Ki) como critério para a caracterização de um sistema como uma camada delgada. Segundo Keey (1992), o número de Kirpichev é usualmente utilizado na literatura Russa e é um parâmetro útil para o conhecimento da intensidade do processo de secagem. O número de Kirpichev é dado por:

$$Ki = \frac{\dot{m}_{v,I} \cdot L}{\rho_m \cdot X_0 \cdot D_{eff,v}} \quad (5.19)$$

Ainda não há um consenso da literatura a respeito do valor mínimo que Ki deve possuir para que a condição de camada delgada seja satisfeita. Segundo Strumillo e Kudra (1986), $Ki < 0,5$. Por outro lado, o grupo de Keey defende (teórica e experimentalmente) que para números de Kirpichev menores do que 2, possíveis gradientes de umidade podem ser considerados desprezíveis e o material é fino o bastante para que a permeabilidade de umidade seja alta. Dentre todos os números adimensionais apresentados, o número de Biot mássico (Bi_m) será abordado no próximo capítulo, onde será realizada a modelagem dos dados via a formulação pseudo-homogênea.

5.3.2 Estimação dos adimensionais

A Tabela 5.1 apresenta os dados necessários para o cálculo dos números adimensionais, considerando as condições operacionais apresentadas no tópico anterior.

Tabela 5.1: Dados para o cálculo dos números adimensionais.

Propriedade	Símbolo	Valor
Velocidade do gás na placa de orifício [m s^{-1}]	v_g	3,5
Velocidade superficial do gás [m s^{-1}]	v_s	0,98
Temperatura de entrada do gás [$^{\circ}\text{C}$]	T_g	40
Umidade absoluta de entrada do gás [kg kg^{-1}]	U_a	$5,4 \times 10^{-3}$
Diâmetro da partícula [m]	d_p	$2,8 \times 10^{-3}$
Espessura do meio poroso [m]	L	0,01
Porosidade do meio poroso [-]	ε_m	0,40
Saturação do meio poroso [-]	S	0,99
Temperatura na superfície [$^{\circ}\text{C}$]	T_{sup}	15,77
Calor latente de vaporização da água [J kg^{-1}]	ΔH_v	2455×10^3
Fluxo de vapor interfacial [$\text{kg s}^{-1} \text{m}^2$]	\dot{m}_v	0,0014
Umidade inicial do meio poroso [kg kg^{-1}]	X_0	0,41
Difusividade efetiva de vapor [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]	$D_{\text{eff},v}$	$5,18 \times 10^{-6}$
Massa específica do meio [kg m^3]	ρ_m	922
Potencial de umidade [-]	Φ	0,98
Área da partícula [m^2]	A_p	$5,05 \times 10^{-3}$
Volume da partícula [m^3]	V_p	$1,15 \times 10^{-8}$
Coefficiente de transferência de calor [$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$]	h	21,45
Coefficiente de transferência de massa [m s^{-1}]	h_m	0,22

Fonte: Pessoal (2014).

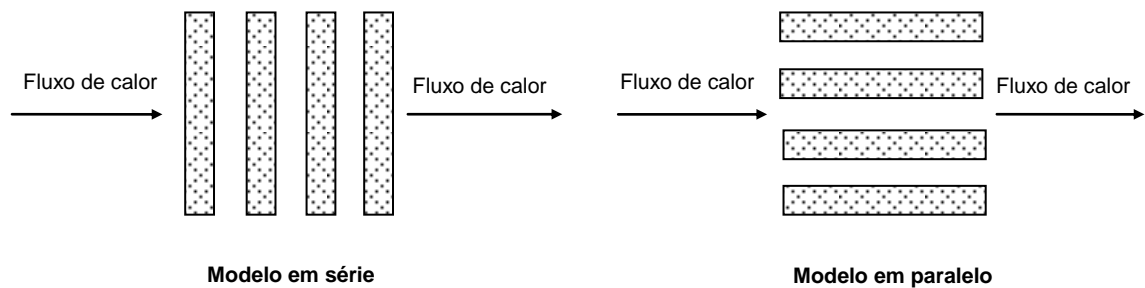
O coeficiente convectivo de transferência de calor (h) foi estimado a partir da correlação empírica de Ranz-Marshall segundo a Equação (2.62), para $Nu = 2,20$, $Re = 161,88$ e $Pr = 7,05 \times 10^{-7}$. A condutividade térmica efetiva foi estimada, neste caso, para duas situações: meio poroso saturado de ar e meio poroso insaturado. Para o meio poroso saturado, a condutividade térmica efetiva foi determinado segundo a Equação (5.20) apresentada em Kee (1972). Nos cálculos, o expoente n foi igual à unidade. A saturação do meio poroso foi determinada segundo a Equação (5.21). A condutividade térmica da alumina (k_s) foi igual a $30 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (SUM e WHITE, 2004). A condutividade térmica do líquido (k_l) e do gás (k_g) foram obtidas em função da temperatura de entrada do ar no secador por meio de correlações apresentadas no trabalho de Chen (2008).

$$k_{\text{eff}}^n = k_g^n \cdot \varepsilon_m (1 - \varepsilon_m \cdot S) + k_l^n (\varepsilon_m \cdot S) \varepsilon_m + k_s^n (1 - \varepsilon_m) \quad (5.20)$$

$$S = \frac{X_0 \cdot \rho_m}{\varepsilon_m \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (5.21)$$

A condutividade térmica efetiva para o meio saturado de ar pode ser determinada segundo o modelo em série e em paralelo, conforme mostra a Figura 5.10.

Figura 5.10: Esquema do fluxo de calor através de meios porosos saturados de ar.



Fonte: Adaptado de Keeey (1972).

A condutividade de calor (k_1) para uma “porção” de material nos quais os elementos sólidos estão em paralelo com o fluxo de calor é dada pela Equação (5.22). Para a outra situação (modelo em série), a condutividade térmica (k_2) é determinada conforme a Equação (5.23).

$$k_1 = \varepsilon_m \cdot k_g + (1 - \varepsilon_m) k_s \quad (5.22)$$

$$k_2 = \frac{\varepsilon_m}{k_g} + \frac{1 - \varepsilon_m}{k_s} \quad (5.23)$$

A resistência térmica global da matriz porosa, a partir de uma combinação dos modelos em série e em paralelo, é (KEEY, 1972):

$$\frac{1}{k_{\text{eff}}} = \frac{1-f}{k_1} + \frac{f}{k_2} \quad (5.24)$$

O termo f representa a fração de sólidos que possui um valor de aproximadamente $1/4$ para meios porosos com porosidade de 40%.

A condutividade térmica efetiva para o meio poroso insaturado foi estimada em $18,1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, enquanto que para o meio poroso saturado de ar o valor estimado foi de $0,27 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, muito abaixo daquele encontrado para a condutividade térmica efetiva na estagnação ($8,4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Uma possível explicação é que o modelo da resistência térmica global não considera todos os mecanismos de transferência de calor, como aqueles apresentados em Freire e Sartori (1986), e que a condutividade térmica varia linearmente com a porosidade do meio, sendo o termo f próximo a zero (KEEY, 1992). Não obstante, para que a condutividade térmica efetiva do meio saturado seja equivalente à condutividade térmica na estagnação, $f \approx 4,43 \times 10^{-3}$. Em complemento a estes resultados, uma média entre os valores de k_1 ($18,01 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e k_2 ($0,07 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) fornece um resultado da condutividade térmica média de aproximadamente $9 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, o que não está muito distante do valor da condutividade térmica obtido pelo método da sonda linear. A condutividade do meio poroso insaturado é maior, como esperado, uma vez que a condutividade térmica da água é maior que a do ar.

A análise convencional do número de Biot (Equação 5.9) utilizando a condutividade térmica para um meio insaturado e saturado de ar (para $f \approx 0$) forneceu um valor de 0,01 e 0,03, respectivamente. Com um valor médio de ambas as condutividades (k_{eff} e $k_{0,\text{eff}}$), é possível obter um número de Biot igual a 0,016, o que é bem menor do que o valor mínimo requerido para que a condição de camada delgada seja satisfeita ($\text{Bi} < 0,2$). Este baixo número de Bi deve-se, principalmente, à facilidade do óxido de alumínio conduzir calor, vide seu elevado valor da condutividade térmica. Com essa característica, a transferência de calor é rápida (conforme mostram os dados da Figura 5.5) e a condição de “uniformidade” é satisfeita. Este fato indica que a distribuição de temperatura ao longo do meio poroso pode ser considerada uniforme, mas, não implica a uniformidade com respeito à distribuição de concentração de umidade. Isso sugere uma discussão no sentido de verificar qual o fenômeno de transferência é o limitante (calor ou massa) na secagem, o que pode ser feito estimando o número adimensional de Lewis (Le).

Uma vez conhecido Bi , outras variáveis devem ser determinadas para o cálculo de Bi^* , são elas: o fluxo de vapor interfacial ($\dot{m}_{v,l}$), o calor latente de vaporização da água (ΔH_v) e a temperatura superficial (T_s). Considerando que a superfície do meio poroso está saturada de água, a temperatura na superfície do meio alcança a temperatura de bulbo úmido do ar, igual à

temperatura de saturação adiabática. A temperatura de bulbo úmido do ar foi calculada por intermédio de uma rotina computacional desenvolvida em modo Matlab (Mathworks, R2007b).

O fluxo de vapor na superfície é obtido segundo a Equação (5.25) (KEEY, 1992) e o calor latente de vaporização da água determinado segundo a Equação (5.26) (PELEGRINA e CRAPISTE, 2001).

$$\dot{m}_{v,I} = h_m \cdot \Phi \cdot \rho_g (Y_{g,sup} - Y_{g,\infty}) \quad (5.25)$$

$$\Delta H_v = 2502,54 - 2,3858 \cdot T \quad (5.26)$$

O parâmetro Φ é definido como potencial de umidade e é obtido a partir da Equação (5.27) (KEEY, 1992). Este parâmetro faz a “correção” da força motriz do fluxo de vapor na superfície ($Y_{g,sup} - Y_{g,\infty}$) e também do efeito das elevadas taxas de transferência de massa no processo de secagem (KEEY, 1992).

$$\Phi = \frac{0,622}{Y_{g,sat} - Y_{g,\infty}} \cdot \ln \left(1 + \frac{Y_{g,sat} - Y_{g,\infty}}{0,622 + Y_{g,\infty}} \right) \quad (5.27)$$

A umidade do gás na saturação ($Y_{g,sat}$) é conhecida, segundo Keeey (1992), a partir da Equação (5.28).

$$Y_{g,sat} = \frac{PM_v}{PM_g} \left[\frac{P_{v,sat}}{P - P_{v,sat}} \right] \quad (5.28)$$

A pressão de vapor na saturação foi obtida a partir da relação de Clausius-Clapeyron (SUHERMAN, PEGLOW e TSOTSAS, 2008):

$$\frac{dP_{v,sat}}{dT_{sat}} = \frac{\Delta H_v}{R} \frac{P_{v,sat}}{T_{sat}} \quad (5.29)$$

A integração da Equação (5.28) leva a:

$$P_{v,sat} = P_{ref} \exp \left[-\frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T_{sat}} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \quad (5.30)$$

Como é comum em estudos de secagem, utilizou-se uma temperatura de referência baixa, (T_{ref}) igual a $0,01^\circ\text{C}$ que forneceu uma pressão de referência (P_{ref}) de $0,00611$ bar (MORAN e SHAPIRO, 2002).

A partir da determinação dos dados necessários para satisfazer a Equação (5.10) e tomando $Bi = 0,016$ (como calculado anteriormente), obteve-se um valor de Bi^* igual a $0,13$. Caso utilize-se o valor máximo possível para que a condição de camada delgada seja satisfeita ($Bi = 0,2$) o valor do Biot crítico é $0,31$. Isso indica que, nas condições operacionais avaliadas, o número de Biot poderia ter seu valor estendido para $0,31$ que, mesmo assim, a consideração de temperatura uniforme seria ainda válida. Visto que nos estágios finais da secagem de meios porosos o processo é limitado pelo transporte de massa e calor no interior do corpo, o valor de Biot crítico é o limite para que uma ampla variação de temperatura no meio possa ser desconsiderada. Isso mostra que utilizar um número de Biot modificado pode ser mais apropriado para estudos referentes à determinação da camada delgada, pois na secagem (principalmente no processo evaporativo), o próprio meio poroso contribui para a evaporação, que consome grande parte da energia disponível proveniente do ar. A determinação do número de Biot crítico só vem a confirmar a dificuldade em considerar experimentalmente o sistema como isotérmico, sendo esta, mais uma das várias considerações que são feitas para modelar o processo de secagem.

O número de Kirpichev foi obtido a partir da Equação (5.19). Com os dados de fluxo de vapor interfacial, difusividade de vapor e demais características do meio poroso, foi encontrado um valor de Ki igual a $0,007$. Segundo Strumillo e Kudra (1986), a condição de camada delgada pode ser satisfeita, visto que $Ki < 0,5$. A difusão de vapor, neste caso, é elevada o bastante para sustentar, a uma primeira análise, a consideração da uniformidade com respeito à concentração de umidade para um meio poroso com espessura de 1 cm. O número de unidades de transferência (NTU) também sugere esta suposição devido ao valor obtido ($NTU = 0,6$) ser menor do que a unidade.

Observa-se que os valores dos números adimensionais avaliados sempre foram menores do que o critério mínimo para estabelecer a condição de camada delgada. Isso implicaria que não haveria mudanças significativas na condição do gás no interior do meio poroso. Entretanto, a variação significativa da umidade absoluta do gás na saída do secador,

como foi possível de ser observado na Figura 5.9 (principalmente nos instantes iniciais da secagem), contradiz esta afirmação. A partir da definição de NTU, observa-se que este número adimensional é dependente das características do meio poroso e do ar de secagem. Para garantir a condição de camada delgada, os experimentos devem ser realizados com as maiores velocidades possíveis do gás. Dessa forma, utilizando altas velocidades do gás, o número NTU tende sempre a um valor menor do que a unidade, uma vez que o parâmetro Φ não varia significativamente com a velocidade do gás e h_m diminui com a redução desta variável, compensado o baixo valor de velocidade empregado no denominador.

Assim, é intuitivo que o “problema” da espessura da camada de 1 cm reside nos instantes iniciais da secagem, ou seja, quando a superfície porosa não apresenta resistência significativa ao transporte de vapor na interface e a secagem exibe um comportamento como a da água pura evaporando. Schlünder (1988) demonstrou que, mesmo para as condições nas quais a superfície do meio poroso não está completamente saturada, o fluxo de vapor interfacial permanece o mesmo até a umidade crítica ser atingida. Surge a partir de agora a questão de verificar se o fluxo de vapor estimado pela Equação (5.25) é elevado o suficiente a ponto de superestimar o valor “real” do fluxo de vapor interfacial. Como $\dot{m}_{v,I}$ é influenciado diretamente por h_m , este é o parâmetro a ser investigado. Caso o valor de h_m seja muito mais baixo do que realmente deveria ser (ou seja, proporcionar que $\dot{m}_{v,I}$ teórico seja igual ao fluxo de vapor obtido a partir da derivação dos dados de cinética de secagem), os números adimensionais K_i e NTU deverão ser muito mais baixos e os gradientes de umidade no interior do meio poroso poderão ser considerados desprezíveis.

Conforme apresentado no Capítulo 2, Chen (2005a) levantou uma discussão a respeito de h_m . O estudo conduzido pelo autor resultou na investigação do mínimo valor que o número adimensional de Sherwood, na presença de um elevado fluxo mássico interfacial, poderia obter. Com base na modelagem matemática do processo de secagem por intermédio do modelo difusivo e na teoria da camada limite, a expressão para o cálculo do coeficiente de transferência de massa crítico (h_m^*), é (CHEN, 2005a):

$$h_m^* = \frac{h_{m,0}}{1 + \ln\left(\frac{2 \cdot \rho_{v,s}}{\rho_{v,s} + \rho_{v,\infty}}\right)} \quad (5.31)$$

O parâmetro $h_{m,0}$ é o coeficiente de transferência de massa estimado para a situação na qual o número de Sherwood é igual a 2, o qual é o valor mínimo conseguido para a correlação

de Ranz-Marshall. A concentração de vapor na superfície do meio ($\rho_{v,s}$) foi igual a $0,012 \text{ kg m}^{-3}$ e a concentração de vapor no ar de secagem ($\rho_{v,\infty}$) igual a $6,1 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-3}$. Com isso, o valor obtido de h_m^* foi igual a $0,016 \text{ m s}^{-1}$, muito menor do que o valor de h_m tradicional determinado anteriormente pela correlação de Ranz-Marshall ($h_m = 0,22 \text{ m s}^{-1}$). Com o valor de h_m^* , K_i e NTU foram calculados novamente, sendo encontrados os valores iguais a 5×10^{-4} e $0,042$. Nota-se que os valores são ainda menores do que aqueles obtidos anteriormente (quando h_m foi utilizado nos cálculos). Isso indica que o fluxo de vapor na superfície é ainda menor ($\dot{m}_{v,I} \approx 1 \times 10^{-4} \text{ kg s}^{-1} \text{ m}^2$), no entanto, a variação nas condições do gás continua significativa. O que pode ser explicado quanto a estes fatos é que o fluxo de vapor na superfície ainda é elevado ao ponto de exercer influência na umidade absoluta do ar, principalmente, devido ao conteúdo de umidade inicial do meio poroso.

O que é importante de ser destacado, assim, é que não basta que gradientes de temperatura ou umidade no interior do meio poroso sejam desprezíveis, mas sim, que o fluxo de vapor interfacial seja baixo (e que a concentração de vapor na superfície também seja) a ponto de não interferir significativamente nas condições do gás. Dessa forma, a determinação da camada delgada se limita na obtenção do fluxo mássico de vapor na superfície, uma vez que a suposição de uniformidade de temperatura e umidade ao longo do meio poroso não são suficientes para que a condição de camada delgada seja estabelecida.

Mesmo que um meio poroso de 1 cm de espessura ocasione mudanças nas características do ar que o percola, o estudo experimental da secagem para espessuras menores é impraticável considerando a metodologia experimental e materiais utilizados neste trabalho. A obtenção da massa do meio em função do tempo poderia ser prejudicada e, principalmente, o próprio empacotamento do meio poroso não poderia ser satisfatório com o diâmetro de partícula utilizado para espessuras menores do que 1 cm. Velocidades menores do ar, por exemplo, favorecem um maior tempo de residência do gás no interior do meio. Assim, meios porosos com espessura menor do que 1 cm poderiam comprometer uma correta obtenção dos dados experimentais de secagem. O que é possível inferir, com segurança, é que, para as condições operacionais e materiais utilizados, espessuras de meio maiores do que 1 cm não se aproximam para a condição de camada delgada.

É oportuno ressaltar que todas as discussões realizadas são para meios porosos com relação diâmetro de leito/diâmetro de partícula (d_l/d_p) igual a 35,7. Segundo o trabalho de Zotin (1985), esta relação é considerada elevada (> 30), permitindo considerar que, a um local no leito distante da parede, a porosidade do meio pode ser considerada constante, uma vez que

esta variável tem um comportamento amortecido que tende a um valor constante. Assim, assegurando que na direção radial o meio poroso “satisfaz” as condições de porosidade constante e, lembrando que para um sistema ser considerado como um meio poroso há a necessidade que o fluido passe por uma trajetória axial tortuosa, é pouco provável que para o diâmetro de partícula utilizada ($d_p = 2,80$ mm) consiga-se trabalhar com meios onde a relação L/d_p seja menor do que 3, segundo Zotin (1985).

5.4 Conclusões

Os resultados experimentais serviram para indicar que, aumentando a espessura do meio poroso em apenas 1 cm, as propriedades da fase gasosa podem ser alteradas e gradientes de temperatura e umidade no interior do meio poroso tendem a ser mais significativos, não sendo possível aproximar meios porosos com mais do que 1 cm de espessura para a condição de camada delgada nas condições operacionais estudadas.

Dados de umidade absoluta do gás obtidos na saída do secador indicaram uma diferença significativa quando comparados à umidade absoluta do ar de secagem na entrada do secador. Essa diferença foi obtida para ambos os meios porosos estudados, sendo mais expressiva para meios porosos com 2 cm de espessura.

Foram estimados números adimensionais de transferência de calor e massa com valores abaixo daqueles indicados pela literatura, sugerindo que os gradientes de temperatura e umidade no interior do meio poroso podem ser considerados desprezíveis e que o sistema pode ser aproximado para a condição de camada delgada.

É possível concluir que a determinação do fluxo de vapor na superfície, por sua vez, é preponderante para a determinação da espessura ótima da camada fina. Logo, dados de umidade absoluta do ar em função do tempo na saída do secador são suficientes para estes estudos.

Verificou-se que as definições de alguns números adimensionais e algumas teorias indicadas pelos livros texto de fenômenos de transporte devem ser avaliadas e empregadas com maior cuidado, uma vez que estas não levam em consideração alguns dos fenômenos que ocorrem durante a secagem, como por exemplo, o fenômeno de evaporação e condensação.

Diante do que foi apresentado neste trabalho, é possível concluir que a camada delgada deverá ser entendida como uma aproximação pouco fundamentada para ser aplicada em um sistema de secagem, visto que a pequena variação das propriedades da fase gasosa e a condição de sistema isotérmico são considerações muito difíceis de serem obtidas na prática.

Finalmente, dentro da análise experimental e teórica realizada, a espessura de 1 cm foi considerada para aproximar o sistema estudado para a condição de camada delgada nos experimentos de secagem.

CAPÍTULO 6

TRANSFERÊNCIA SIMULTÂNEA DE CALOR E MASSA

6.1 Introdução

Neste capítulo será apresentado o estudo da transferência de calor e massa nos meios porosos estudados. Foi desenvolvido um estudo experimental que possibilitou a determinação de dados de umidade e temperatura em função do tempo para diferentes condições operacionais e para meios porosos de diferentes características. Realizou-se a estimação de parâmetros de transporte com o intuito de avaliar qualitativamente e quantitativamente os mecanismos de transferência de calor e massa existentes na secagem. A modelagem matemática do processo foi realizada com base na formulação pseudo-homogênea. Os estudos apresentados neste capítulo foram possíveis mediante o conhecimento prévio das propriedades físicas do material estudado, de dados de sorção de equilíbrio e análises da secagem em camada delgada, conforme apresentado nos capítulos anteriores.

6.2 Experimentos térmicos

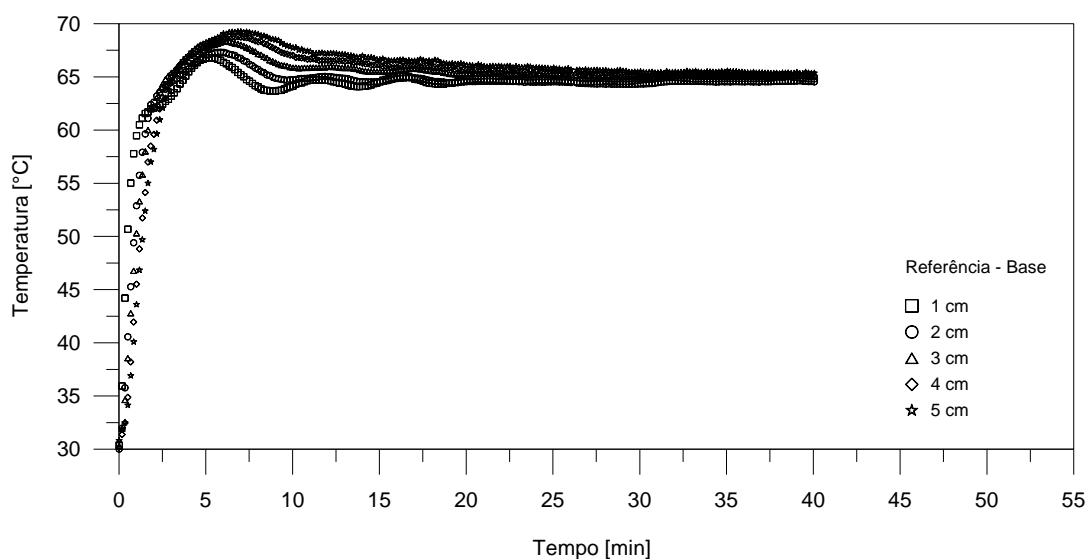
Serão apresentados nessa seção os estudos preliminares referentes à transferência de calor que visaram a determinação de parâmetros térmicos de interesse. O aparato experimental utilizado na obtenção de dados de temperatura em função do tempo é semelhante àquele apresentado no Capítulo 5. Neste caso, a altura máxima da célula de secagem foi estipulada em 5 cm, constituída de cinco camadas de 1 cm de espessura cada, conforme determinado nos estudos de camada delgada.

6.2.1 Resultados experimentais

Inicialmente, são apresentados dados de temperatura em função do tempo em diferentes posições axiais ao longo do meio poroso para duas situações distintas: meio poroso saturado de ar (sólido+gás) e meio poroso insaturado (sólido+gás+água). Os resultados experimentais de ambas as situações são apresentados separadamente nas Figuras 6.1 e 6.2 para condições operacionais específicas de $v_g = 3,5 \text{ m s}^{-1}$ e $T_g = 65^\circ\text{C}$ e para meios com

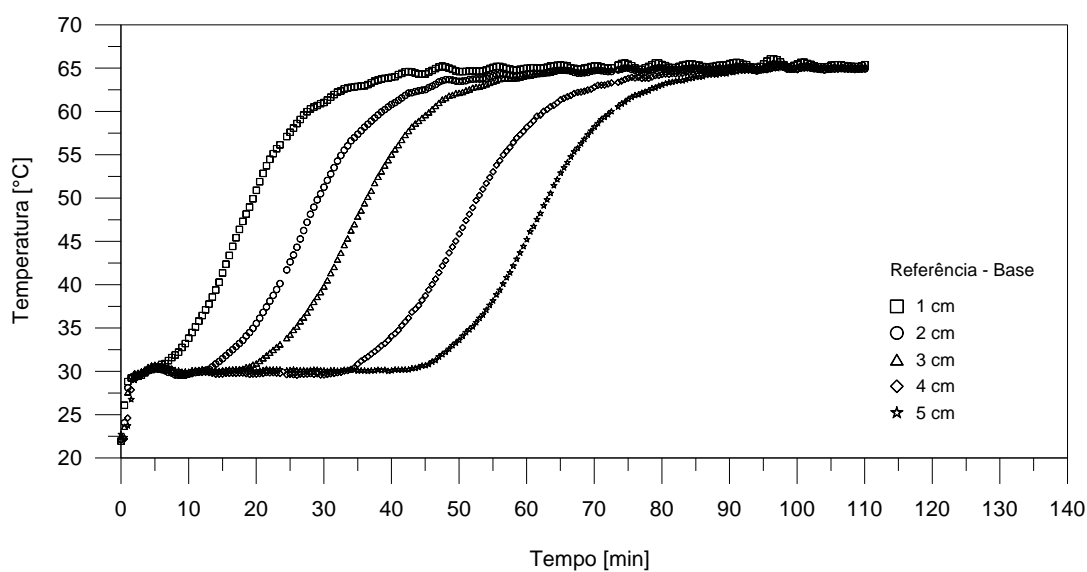
porosidade de 40%. A velocidade e temperatura do ar foram escolhidas com o propósito de minimizar a presença da resistência externa à transferência de calor para que uma condição de contorno no modelo de Fourier do tipo convectiva pudesse ser dispensada e investigar a dinâmica da transferência de calor (para meio poroso saturado de ar e meio poroso insaturado) a partir de uma elevada temperatura do ar.

Figura 6.1: Temperatura em função do tempo para o meio poroso saturado se ar.



Fonte: Pessoal (2014).

Figura 6.2: Temperatura em função do tempo para o meio poroso insaturado.



Fonte: Pessoal (2014).

Observa-se em ambos os casos apresentados que a temperatura do meio poroso aumenta em regime transiente, cujos valores mais acentuados são atingidos ao término dos experimentos, onde o “regime permanente” é estabelecido. Duas diferenças primordiais podem ser observadas. São elas: o tempo total para que a temperatura do meio poroso entre em equilíbrio com a temperatura de entrada do ar e a diferença existente entre os perfis de temperatura à medida que a espessura do meio poroso aumenta. A resistência ao transporte de calor quando a espessura do meio é aumentada em 1 cm é claramente verificada para o meio poroso insaturado (Figura 6.2), enquanto que o equilíbrio térmico é rapidamente atingido quando os poros do meio estão completamente preenchidos com ar (Figura 6.1).

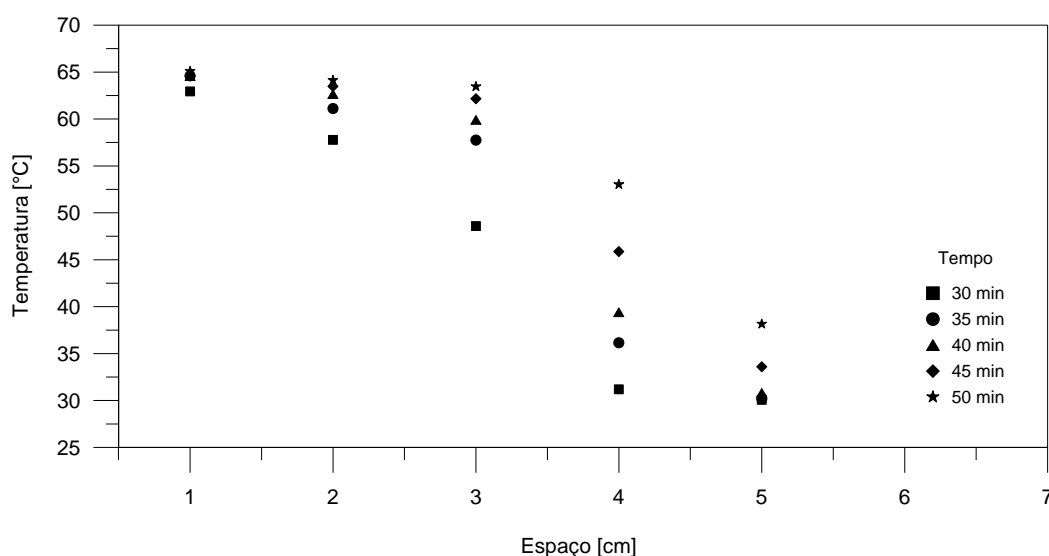
Como esperado, a condutividade térmica do meio poroso insaturado é maior que a do ar (como foi verificado no capítulo anterior). Além do fluido percolar o meio a uma velocidade interticial a ponto de garantir a convecção, outros fenômenos de transferência estão presentes na secagem do meio poroso insaturado, sendo o próprio fenômeno evaporativo, o principal responsável para os resultados verificados na Figura 6.2. Devido à presença da fase líquida no sistema, o próprio meio (gases, água e sólido) fornece energia necessária para que a mudança de fase ocorra, o que provoca depressões nos perfis de temperatura com o avanço da frente de secagem. O meio só atinge a temperatura máxima disponível quando o conteúdo de umidade é igual ao conteúdo de umidade de equilíbrio. Devido aos reduzidos gradientes de temperatura no início da secagem, a energia necessária para elevar a temperatura do corpo para a cota de 5 cm é disponível somente aos 45 minutos do processo, ou seja, apenas quando as camadas anteriores já tiverem adquirido energia suficiente na forma de calor sensível.

No estado estacionário, a temperatura é função apenas da posição, conforme mostra a Figura 6.3, sendo possível distinguir a diferença entre a distribuição de temperatura na fase intermediária da secagem de evaporação de água, sobretudo para a posição axial de 4 cm com referência à base.

Com respeito à transferência de calor na secagem, é possível constatar dois fenômenos: a convecção e a difusão de energia. A partir da observação dos dados de temperatura em função do tempo para o meio poroso insaturado, constata-se que nos instantes iniciais da secagem (primeiros cinco minutos) ocorre o primeiro período em regime transiente, onde um primeiro patamar de temperatura é atingido, aparentando ser o estado estacionário. A temperatura do meio poroso permanece constante durante o período de saturação da fase gasosa para todas as cotas. Neste caso, a resistência externa à transferência de calor prevalece durante a secagem, uma vez que o meio poroso utiliza energia apenas para

evaporar a água (calor latente). Entretanto, quando o corpo atinge um baixo grau de umidade, o calor responsável para evaporar a água é utilizado como calor sensível e aumentar a temperatura do corpo em regime transiente, até o momento no qual um segundo patamar de temperatura é atingido, indicando que o “estado estacionário” será estabelecido. Na segunda etapa de regime transiente, a transferência de calor por difusão prevalece na secagem.

Figura 6.3: Distribuição de temperatura para o meio poroso insaturado.



Fonte: Pessoal (2014).

6.2.2 Estimação da difusividade térmica efetiva

A difusividade efetiva de calor é um parâmetro que pode ser influenciado pelas características dos meios porosos e também pelas condições operacionais. É importante, do ponto de vista do entendimento da secagem, estimar a difusividade térmica efetiva e verificar sua contribuição na análise dos resultados apresentados nas Figuras 6.1 a 6.3.

A metodologia utilizada para a estimação da difusividade térmica efetiva (α_{eff}) consistiu na utilização de um pacote computacional adequado que proporcionou o melhor ajuste entre os dados experimentais e preditos através da minimização de uma função objetivo. No presente caso, utilizou-se como critério a minimização do quadrado dos resíduos ordinários ($w_i = 1$), segundo a equação:

$$F_{\text{obj}}(\alpha_{\text{eff}}) = \sum_{i=1}^N w_i [w_{\text{obs}}(t_i) - w_{\text{pred}}(t_i)]^2 \quad (6.1)$$

As curvas teóricas de temperatura em função do tempo foram geradas a partir da solução analítica do modelo de Fourier. Esta equação pode ser vista como uma simplificação do modelo de Luikov quando os gradientes de umidade e pressão são considerados desprezíveis. Reescrevendo o modelo para um sistema unidimensional e considerando a difusividade térmica como parâmetro constante, chega-se a:

$$\frac{\partial T(z, t)}{\partial t} = \alpha_{\text{eff}} \frac{\partial^2 T(z, t)}{\partial z^2} \quad (6.2)$$

Com as condições inicial e de contorno representadas pelas Equações (6.3) a (6.5), em que é considerada desprezível a resistência externa.

$$T(z, t)|_{t=0} = T_0 \quad (6.3)$$

$$T(z, t)|_{z=0} = T_b \quad (6.4)$$

$$T(z, t)|_{z=L} = T_s \quad (6.5)$$

A solução da Equação (6.2) é obtida analiticamente pela técnica de separação de variáveis, levando à seguinte equação (CARSLAW e JAEGER, 1986):

$$T(z, t) = T_s + (T_{\text{ref}} - T_s) \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \text{sen}\left(\frac{n \cdot \pi}{L} z\right) \exp\left[-\left(\frac{n \cdot \pi}{2}\right)^2 \frac{\alpha_{\text{eff}} \cdot t}{L^2}\right] \quad (6.6)$$

A Equação (6.6) foi resolvida (com $n = 2$) em uma rotina computacional desenvolvida em linguagem Matlab que, além de estimar o parâmetro do modelo, determinou as principais propriedades estatísticas associadas a ele. Com base nesta metodologia, a difusividade térmica foi estimada para o meio poroso insaturado e saturado de ar, conforme mostram os resultados da estimação de parâmetros nas Tabelas 6.1 e 6.2.

Tabela 6.1: Estimativa da difusividade térmica efetiva para o meio poroso insaturado.

Posição [cm]	α_{eff} [m ² /s] $\times 10^{-8}$	Erro Padrão $\times 10^{-18}$	Teste-t $\times 10^{10}$	Chi-quadrado $\times 10^5$
1	9,76	8,08	1,21	1,10
2	7,35	4,45	1,65	1,29
3	5,39	9,79	5,50	2,35
4	4,18	6,32	6,62	2,57
5	3,43	1,22	2,80	1,67

Fonte: Pessoal (2014).

Tabela 6.2: Estimativa da difusividade térmica efetiva para meio poroso saturado de ar.

Posição [cm]	α_{eff} [m ² /s] $\times 10^{-7}$	Erro Padrão $\times 10^{-16}$	Teste-t $\times 10^8$	Chi-quadrado $\times 10^4$
1	8,82	0,23	0,38	0,61
2	1,26	2,83	4,45	2,11
3	3,90	52,06	0,75	0,87
4	1,40	7,22	1,94	1,39
5	1,33	3,29	4,03	2,01

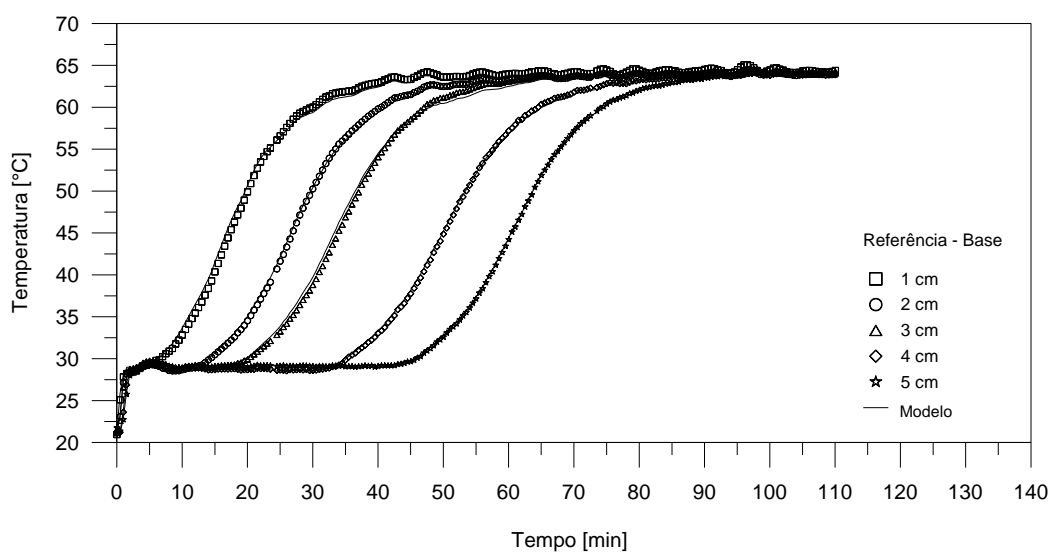
Fonte: Pessoal (2014).

Os resultados da estimação de parâmetros reforçam os resultados experimentais apresentados nas Figuras 6.1.e 6.2. Pelo fato da condutividade térmica para o meio saturado de ar ser uma ordem de grandeza maior, o estado estacionário é estabelecido mais rapidamente para esta condição. Apesar disso, ainda surge a questão da difusividade térmica ser maior para um meio que possui seus poros completamente preenchidos por uma mistura de gases do que para um meio cujos poros disponíveis contém água. Isso pode ser atribuído ao fato da difusividade térmica ser função do calor específico do meio poroso, cujo valor depende de todas as fases presentes, e também da sua massa específica. Visto que o calor específico do meio poroso que contém água é algumas vezes maior do que aquele que contém ar e sua densidade também ser maior na condição insaturada, o aumento da condutividade térmica é compensado, uma vez que estas propriedades se encontram no denominador da difusividade térmica. Mazza, Biscaia Jr. e Massarani (2006) também apresentaram discussões semelhantes. Os valores estimados da condutividade térmica para ambas as situações

estudadas são assegurados pelos baixos valores de erro padrão e os elevados valores de chi-quadrado e teste-t. Isso indica que todas as estimativas são estatisticamente significativas.

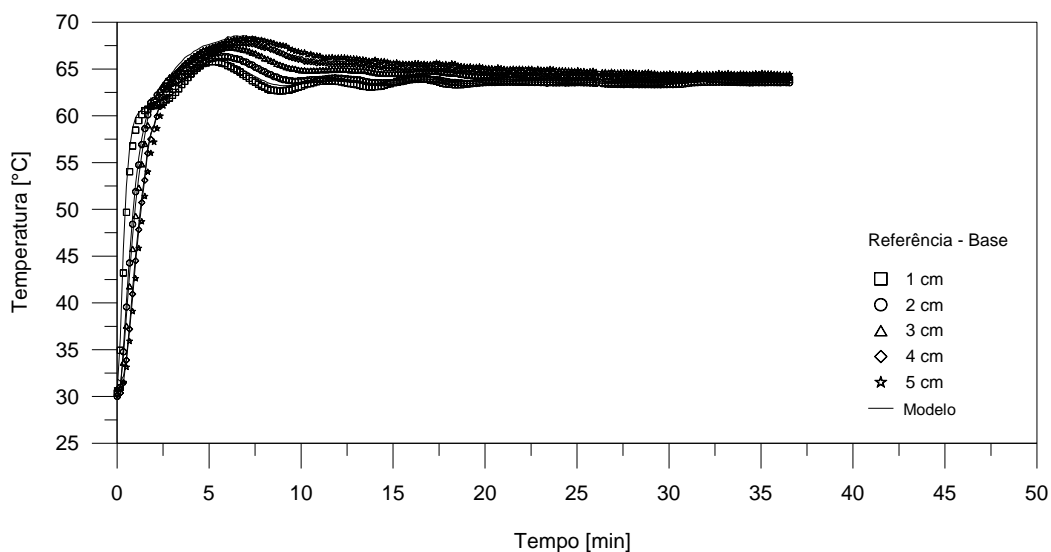
As Figuras 6.4 e 6.5 trazem a comparação típica entre os dados observados e preditos pelo modelo de Fourier.

Figura 6.4: Dados preditos e observados de temperatura em função do tempo para o meio poroso insaturado.



Fonte: Pessoal (2014).

Figura 6.5: Dados preditos e observados de temperatura em função do tempo para o meio poroso saturados de ar.



Fonte: Pessoal (2014).

Os resultados mostram que os dados de temperatura do meio poroso em função do tempo de secagem, preditos a partir do modelo de Fourier, apresentam boa concordância com os dados experimentais, considerando ambos os casos analisados (meio poroso insaturado e meio poroso saturado de ar). A boa concordância destes resultados dispensa uma condição de contorno do tipo convectiva.

6.3 Experimentos de secagem

Nesta seção serão apresentados os dados de cinética de secagem de uma fina camada de meio poroso ($L = 1$ cm), conforme os estudos de determinação da camada delgada. As experiências de secagem, foram realizadas na unidade experimental apresentada na Figura 5.1. A partir dos dados experimentais, os parâmetros relacionados à difusividade de umidade foram estimados com base no contexto da formulação a uma fase. As condições operacionais utilizadas estão apresentadas na Tabela 6.3

Tabela 6.3: Condições operacionais de secagem.

Variável experimental	Faixa operacional
Temperatura de entrada do ar [°C]	40 a 70
Velocidade do ar [m/s]	0,5 a 3,5
Temperatura inicial do meio poroso [°C]	21 a 23
Umidade inicial do meio poroso em base úmida [%]	29 a 35
Umidade relativa do ar de secagem [%]	0,2 a 20

Fonte: Pessoal (2014).

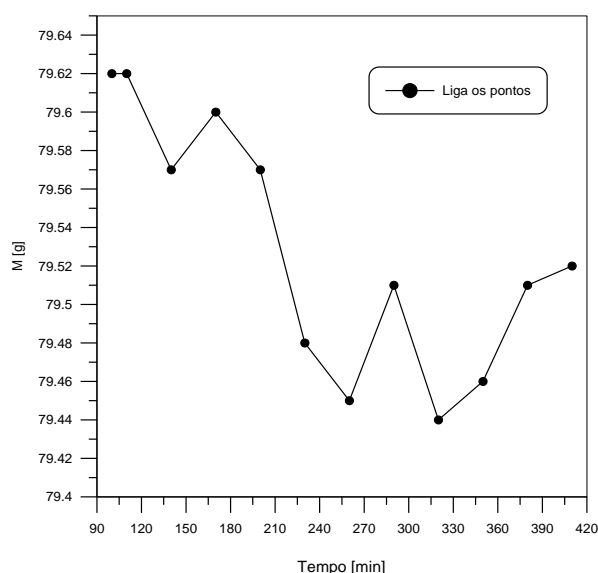
6.3.1 Resultados experimentais

6.3.1.1 Determinação da massa final da amostra

A Figura 6.6 traz, como exemplo, os resultados típicos de secagem de um meio poroso constituído de partículas de diâmetro igual a 2,80 mm, para condições operacionais do ar de secagem a $T_g = 40^\circ\text{C}$, $v_g = 3,5 \text{ m s}^{-1}$ e UR = 9%, enfatizando os instantes finais da secagem. Como é possível verificar, existe uma flutuação dos dados no intervalo de tempo entre 90 a

420 minutos. Apesar dos dados apresentados não seguirem a tendência típica de experimentos de secagem (diminuição gradativa da massa com o tempo), é natural que nos instantes finais do processo tal variação ocorra, uma vez que a metodologia experimental empregada contém imprecisões, ruídos, entre outros (KEMP et al., 2001). Mesmo que estes resultados sejam típicos, a flutuação dos dados não é interessante para cálculos de secagem (determinação do conteúdo de umidade final e do fluxo de vapor, por exemplo), uma vez que a massa final da amostra não é conhecida com precisão. Com o intuito de determinar a massa no equilíbrio, a análise de séries temporais (*time in series analysis*) foi empregada na investigação (BOX, JENKINS e REINSEL, 1994; HAMILTON, 1994), sendo esta já aplicada com sucesso em estudos de secagem (SUHERMAN, PEGLOW e TSOTSAS, 2006 e 2008).

Figura 6.6: Massa da amostra em função do tempo nos instantes finais da secagem.



Fonte: Pessoal (2014).

As análises de séries temporais podem ser definidas como qualquer série de medidas obtidas a diferentes intervalos de tempo, incluindo os dados de cinética de secagem. Nas análises de séries temporais, a predição de dados futuros é baseada em informações do comportamento de dados passados. No caso deste trabalho, é necessário prever a constância dos dados de massa em função do tempo, o que significa conhecer o momento no qual as variações apresentadas na Figura 6.6 possam ser consideradas desprezíveis e a massa final, dessa forma, possa ser conhecida. A estatística, com base nas análises de séries temporais, apresenta-se como ferramenta útil para este propósito.

Os dados de séries temporais serão estacionários, isto é, quando as possíveis variações puderem ser consideradas desprezíveis, quando a função auto-correlação (*autocorrelation function*, ACF) diminuir bruscamente com relação ao número de medidas experimentais e os dados obtiverem um valor médio e uma variância que são “constantes” dentro de algum intervalo prescrito de precisão em todos os pontos observados no tempo (BOX, JENKINS e REINSEL, 1994; HAMILTON, 1994).

A ACF se refere à correlação de tempo em série com seus próprios valores passados e futuros. De acordo com Box, Jenkins e Reinsel (1994) e Hamilton (1994), a equação que determina a auto-correlação a um dado de defasagem de tempo k (k -lag), é:

$$r_k = \frac{c_k}{c_0} \quad (6.7)$$

em que c_0 é a covariância do dado inicial e a covariância de um dado de defasagem (c_k) é conhecida por:

$$c_k = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N-k} (w_i - \bar{w}) \cdot (w_{i+k} - \bar{w}) \quad (6.8)$$

A ACF mede a correlação entre w_i e w_{i+k} , em que $k = 0, \dots, k$ e w_i é uma variável de um processo estocástico. A estimativa do erro padrão para a função auto-correlação a um dado de defasagem de tempo k , por sua vez, é:

$$SE(r_k) = \sqrt{\frac{1}{N} \left(1 + 2 \sum_{j=1}^q r_j^2 \right)} \quad (6.9)$$

sendo q a defasagem para além do qual a ACF teórica é efetivamente zero. Caso a série seja completamente aleatória, o erro padrão é assim reduzido para $1/N^{1/2}$ (BOX, JENKINS e REINSEL, 1994).

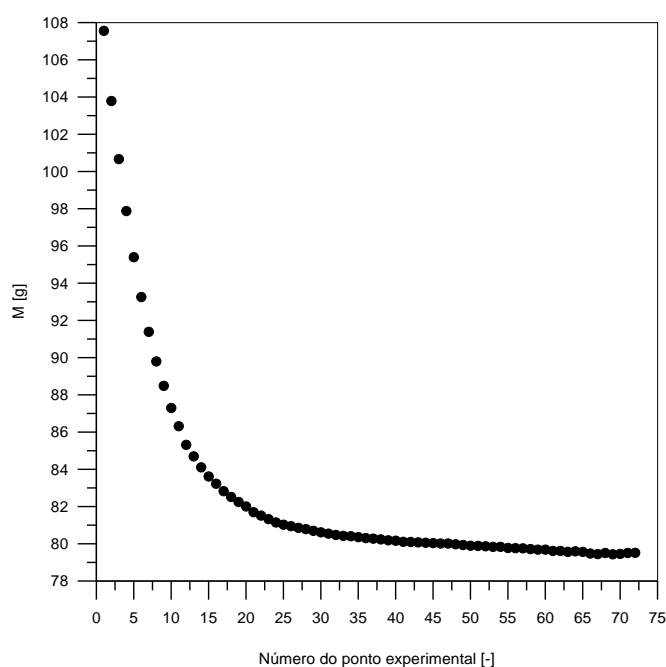
Os intervalos positivos e negativos de 95% de confiança são conhecidos com base na seguinte expressão:

$$CI = -\frac{1}{N} \pm \frac{2}{\sqrt{N}} \approx 0 \pm \frac{2}{\sqrt{N}}. \quad (6.10)$$

Todos os cálculos referentes à análise de séries temporais foram realizados em uma rotina computacional desenvolvida em código Matlab (Mathworks, R2007b), utilizando o *toolbox* que contém a função *autocorr*.

O primeiro passo para serem realizadas as análises de séries temporais, é converter os dados experimentais que são função do tempo (no presente caso, a massa da amostra em função do tempo) em uma seqüência específica de número de dados sequenciais, conforme mostra a Figura 6.7. Posteriormente, é escolhido arbitrariamente um conjunto de dados aleatórios e a ACF é determinada para cada conjunto, com base nas Equações (6.7) e (6.8), até a condição “estacionária” ser estabelecida. Para o experimento analisado, dados de massa em função do tempo se referem a números de dados de 1 a 72 (dados medidos entre 0 e 410 min).

Figura 6.7: Determinação da condição “estacionária”.

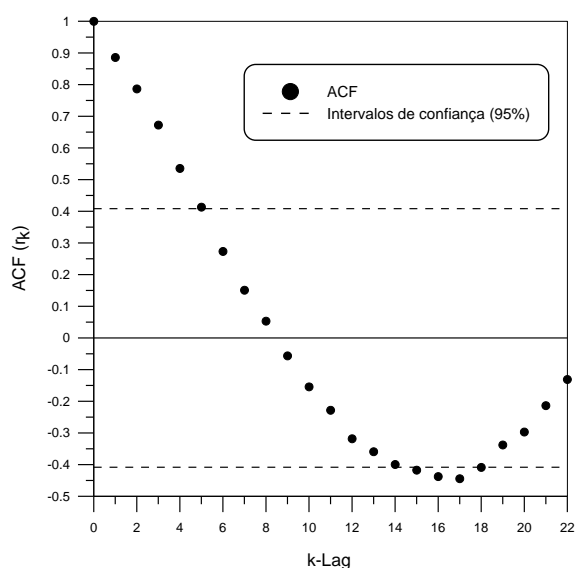


Fonte: Pessoal (2014).

A Figura 6.8 mostra a ACF para o primeiro conjunto de dados testados, ao número de dados de 50 a 72. A partir dos resultados obtidos, é possível verificar que a ACF não diminui rapidamente à medida que o fator k aumenta, mas sim, decresce gradualmente e não apresenta variação em torno do zero. Esse fato significa que a “condição estacionária” não foi

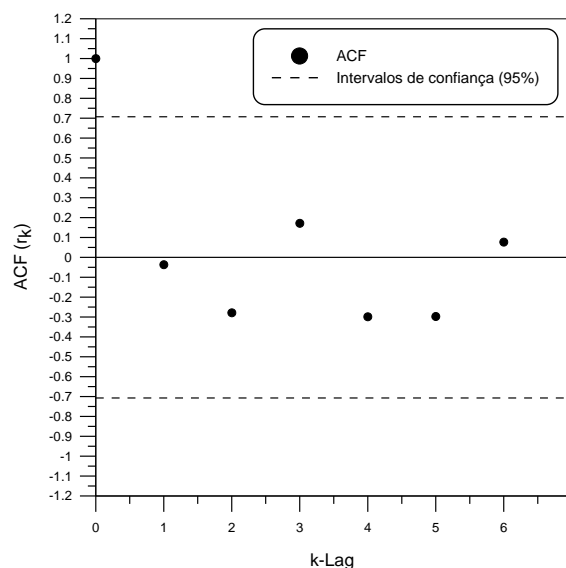
alcançada, indicando que a massa varia significativamente com o tempo. Assim, outro conjunto de dados foi escolhido. A Figura 6.9 apresenta a ACF de números de dados de 65 a 72. Como se pode notar, há uma diminuição acentuada da ACF com o fator k nos dois primeiros pontos ($r_0 = 1$ a $r_1 = -0,036$). Além disso, o segundo ponto do diagrama (r_1) já se encontra dentro dos limites do intervalo de confiança de 95%. Depois deste ponto, a ACF varia em torno do zero, com tendência a ficar cada vez mais próxima deste eixo.

Figura 6.8: ACF para um conjunto de dados de número 50 a 72.



Fonte: Pessoal (2014).

Figura 6.9: ACF para um conjunto de dados de número 65 a 72.



Fonte: Pessoal (2014).

Com base nos resultados apresentados na Figura 6.9, é possível inferir (como uma análise preliminar) que a flutuação da função auto-correlação entre valores negativos e positivos ao longo do eixo zero indica uma fraca correlação da massa com o tempo. A fim de verificar estes resultados, Suherman, Peglow e Tsotsas (2006) sugerem obter a variância e os valores médios do intervalo de dados dividido em duas partes iguais. De acordo com os mesmos autores, o valor médio e a variância têm que ser semelhantes para ambos os conjuntos de pontos de dados para uma “condição estacionária”.

No presente caso, foi obtido para a primeira parte de dados (65 a 68) um valor médio de massa de amostra igual a 79,50 g e uma variância de 0,0026 g², enquanto que para a segunda parte dos dados (69 a 72), um valor médio igual a 79,48 g e uma variância de 0,0015 g² foi obtida. Uma vez que os valores para as duas partes de dados não são

equivalentes, principalmente os valores de variância, não pode ser inferido que a massa do meio poroso atingiu um valor “constante” nas condições operacionais estudadas. No entanto, com base na metodologia experimental utilizada neste trabalho e as dificuldades típicas em se obter com acurácia a massa de um material adsorvente quando este apresenta reduzido conteúdo de umidade, bem como o conhecimento dos seus possíveis erros experimentais (KEMP et al., 2001), é mais apropriado considerar o fim dos ensaios de secagem em $t = 320$ min e $M = 79,44$ g (valor mais baixo observado experimentalmente). Uma vez que os resultados para as outras condições operacionais foram similares, este procedimento foi repetido para todos os outros dados experimentais, a fim de se obter os fluxos de secagem e as curvas de cinética de secagem.

6.3.1.2 Fluxo de vapor

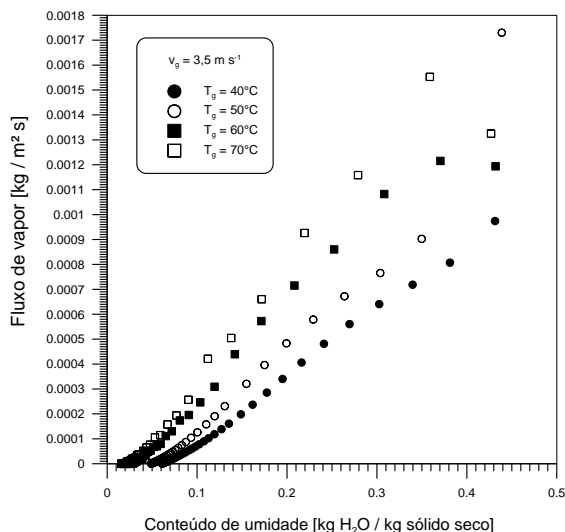
Segundo o estudo de May e Perré (2002), os típicos diagramas de secagem (taxa de secagem em função do conteúdo de umidade) deverão representar o fluxo de água (fluxo de vapor). O fluxo, para um leito fixo, é obtido a partir da seguinte expressão (FYHR e KEMP, 1998):

$$\dot{m}_v = \frac{d_p \cdot \rho_s}{6} \frac{dX}{dt} \quad (6.11)$$

A partir do cálculo do fluxo de vapor (\dot{m}_v), foram geradas as curvas de fluxo de vapor (curva de Krischer) em função do conteúdo de umidade para as condições operacionais descritas na Tabela 6.3 (Figuras 6.10 e 6.11). As curvas foram suavizadas por meio de um ajuste polinomial (KEMP et al., 2001). Os meios porosos constituídos de partículas de alumina de 2,80 mm de diâmetro foram escolhidos como referência.

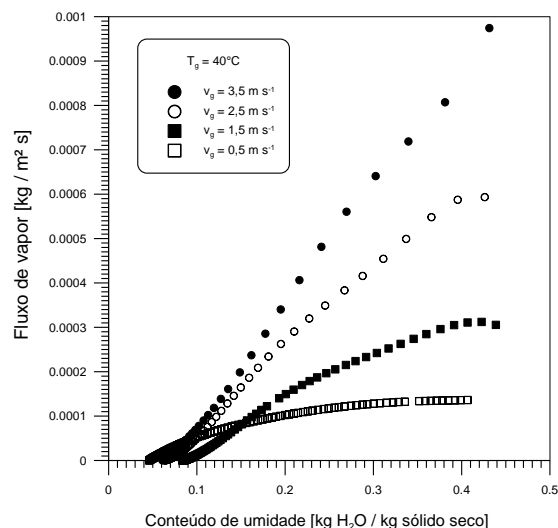
De acordo com os resultados apresentados, observa-se que a influência da velocidade do ar é preponderante com relação à influência da temperatura do ar. Este fato é uma evidência da presença da resistência externa à transferência de umidade, principalmente para a condição de menor velocidade do ar empregada ($v_g = 0,5 \text{ m s}^{-1}$), em que é possível constatar que o período de fluxo de vapor constante (ou primeiro período de secagem) se estabelece para vários conteúdos de umidade.

Figura 6.10: Fluxo de vapor parametrizado na velocidade do ar ($d_p = 2,80$ mm).



Fonte: Pessoal (2014).

Figura 6.11: Fluxo de vapor parametrizado na temperatura do ar ($d_p = 2,80$ mm).



Fonte: Pessoal (2014).

O primeiro período de secagem é mantido, possivelmente, devido ao aumento da concentração de vapor na superfície, mesmo que a umidade relativa seja menor do que a unidade ($\varphi < 1$), e também devido à natureza da superfície do material, onde a umidade relativa pode ser mantida constante por um longo período de tempo (CHEN, 2008). Metzger, Irawan e Tsotsas (2007) afirmam que a estrutura dos poros da matriz porosa irá determinar por quanto tempo o primeiro período de secagem será mantido durante o processo de secagem. Segundo Schlünder (1988), o fluxo de vapor no período constante é influenciado pelo tamanho da amostra, pelo tamanho do poro desta e pelo caminho livre médio das moléculas de vapor. Assim, durante a evaporação da água a partir de uma superfície parcialmente saturada, existe sempre uma pressão de vapor de saturação em locais da superfície onde ainda existe água mesmo quando a velocidade de transferência de massa atinge seu valor máximo.

Para a maior condição de velocidade do ar ($v_g = 3,5 \text{ m s}^{-1}$), não foi possível identificar o período de secagem de fluxo constante. Nessa condição, o coeficiente convectivo de transferência de massa se aproxima de um valor infinito e é grande o suficiente para garantir que a resistência interna de transferência de massa exerça o controle durante toda a secagem. De acordo com Schlünder (1988), se a transferência de massa entre o gás e as superfícies sólidas é controlada pela difusão, a respectiva superfície poderá ser inerte durante uma ampla

faixa de conteúdo de umidade sem uma redução significativa do fluxo de vapor, o qual é fortemente influenciada por elevados valores de temperatura e velocidade do ar utilizado (vide Figuras 6.10 e 6.11).

Também é interessante destacar que o conteúdo de umidade não é igual a zero para todos os casos estudados. Este fato vem novamente reforçar que as partículas de alumina ativada se caracterizam como um material higroscópico. Análise semelhante pode ser feita comparando as curvas de fluxo de secagem experimentais às teóricas apresentadas no trabalho de Strumillo e Kudra (1986).

Dependendo das condições operacionais empregadas, os resultados de fluxo de vapor, como mostrado, consistem de um primeiro indicativo de que a cinética de secagem é controlada pelas resistências externas e/ou internas de transferência de umidade, sendo as condições operacionais do ar variáveis significativas para indicar quais mecanismos de transferência (convecção ou difusão) são limitantes. O que é importante de ser verificado, a partir desse momento, é se as resistências à transferência de umidade são influenciadas pelo meio poroso ou por uma única partícula porosa. Com o intuito de investigar esse problema, o cálculo do fluxo de vapor teórico, com base nas Equações (2.96) ou (5.25), auxilia nas investigações.

O coeficiente convectivo de transferência de massa (h_m) foi determinado a partir da correlação de Ranz-Marshall para leito fixo. O potencial de umidade Φ foi obtido com base na Equação (5.27) e o conteúdo de umidade crítico (X_{cr}) foi conhecido aplicando o método gráfico apresentado no trabalho de Keey (1978). Tomando como exemplo o experimento no qual $T_g = 70^\circ\text{C}$, $v_g = 0,5 \text{ m s}^{-1}$, $\phi = 2,7\%$, $\Phi = 0,98$ e $d_p = 2,80 \text{ mm}$, os cálculos forneceram um valor de h_m igual a $0,11 \text{ m s}^{-1}$ para $Sh = 8,57$ e $Re = 19,86$. Logo, o fluxo de vapor teórico estimado pela Equação (2.96) (ou Equação 5.25) foi igual a $1,98 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, o qual é muito maior do que o valor experimental médio calculado pela Equação (6.11) ($\dot{m}_v = 2,05 \times 10^{-4} \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$). Resultados similares também foram obtidos por outros autores (SUHERMAN, PEGLOW e TSOTSAS, 2008; PEGLOW et al., 2009).

A diferença encontrada entre os valores de fluxo de vapor observados e preditos deve-se a várias razões. Segundo Peglow et al. (2009), o número de Sherwood pode ser menor do que o calculado devido a condições não-ideais de escoamento. Outra possível explicação, segundo os mesmos autores, é a redução da pressão de vapor devido à higroscopicidade do material. É interessante notar que o fluxo de vapor predito pela Equação (2.96) possui um valor muito menor do que o obtido experimentalmente mesmo quando a correlação de Ranz-Marshall considerando a aproximação do sistema para uma única partícula (esfera) é

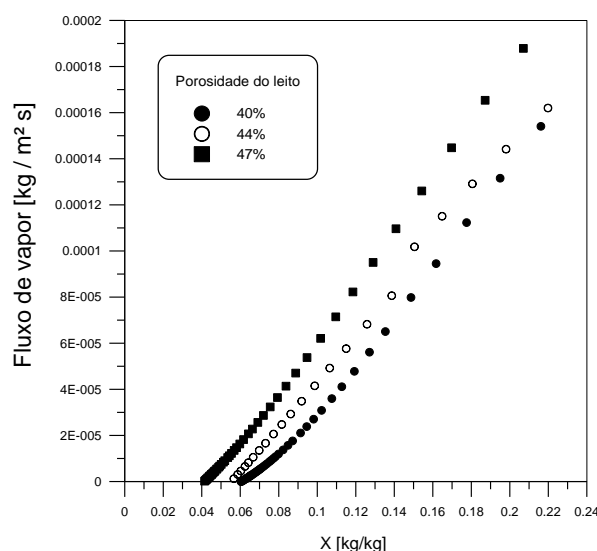
empregada. Essa aproximação forneceu valores de $h_m = 0,054 \text{ m s}^{-1}$ para $Sh = 4,19$ e assim, um fluxo de vapor igual a $9,70 \times 10^{-4} \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Mesmo para o menor valor possível que o número de Sherwood pode receber ($Sh = 2$, o que fornece $h_m = 0,026 \text{ m s}^{-1}$) o fluxo de secagem ainda continua elevado ($\dot{m}_{v,I} = 4,62 \times 10^{-4} \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$). Para que o valor predito pela Equação (2.96) seja equivalente ao valor calculado pela Equação (6.11), h_m deverá ser igual a aproximadamente $0,007 \text{ m s}^{-1}$, o que fornece um valor de fluxo de vapor constante na superfície igual ao experimental. Estes resultados levantam uma discussão a respeito da correlação empregada na determinação do coeficiente convectivo de transferência de massa, a dificuldade em se estimar com precisão tal parâmetro em uma determinada região do meio poroso de difícil conhecimento experimental, bem como nas hipóteses do modelo da camada limite.

A correlação para a estimativa do coeficiente convectivo de transferência de massa crítico (h_m^*) (Equação 5.31), segundo a teoria proposta por Chen (2005a), forneceu um valor de $h_m^* = 0,017 \text{ m s}^{-1}$, o qual é muito menor do que o valor de h_m obtido anteriormente ($0,026 \text{ m s}^{-1} = h_{m,0}$), para valores de concentração de vapor na superfície ($\rho_{v,s}$) e na corrente de ar ($\rho_{v,\infty}$) iguais a $0,024 \text{ kg m}^{-3}$ e $5,4 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-3}$, respectivamente. Com isso, foi obtido um fluxo de vapor constante igual a $3,07 \times 10^{-4} \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Como é possível verificar, o fluxo de vapor teórico predito para a situação na qual o coeficiente de transferência de massa se aproxima do valor crítico ainda é maior do que o fluxo de vapor experimental (uma ordem de grandeza maior, mais precisamente). Após estas discussões, é intuitivo que os resultados obtidos indicam que o período de fluxo de vapor constante deve ser considerada como a do leito recheado, uma vez que a Equação (2.96) representa o fluxo de vapor teórico para uma única partícula (KEEY, 1992; SUHERMAN, PEGLOW e TSOTSAS, 2008; PEGLOW et al., 2009). Para estender esta análise para o próximo período de secagem (taxa decrescente ou segundo período de secagem), determinou-se as curvas de Krischer (KEMP et al., 2001) para meios com diferentes porosidades (Figura 6.12) a $T_g = 40^\circ\text{C}$ e $v_g = 3,5 \text{ m s}^{-1}$.

Como é possível notar nos dados da Figura 6.12, a influência da porosidade do leito no fluxo de secagem é evidente para conteúdos de umidade menores do que $0,24 \text{ kg água/kg sólido seco}$. Pode-se notar que o meio de maior porosidade tem o maior fluxo de vapor. Um leito fixo com 40% de porosidade e constituído de partículas de menor diâmetro ($d_p = 2,80 \text{ mm}$) apresenta uma maior área específica, como mostraram os dados das Tabelas 3.4 a 3.6, permitindo um fluxo de vapor mais elevado. A partir do momento no qual a estrutura do meio poroso impõe uma resistência interna à transferência de umidade, os mecanismos internos de transferência de massa se estabelecem na secagem. Deste modo, a

presença de poros de maiores diâmetros facilita a movimentação da umidade no interior do corpo poroso, permitindo que a umidade migre mais rapidamente para a superfície para que finalmente seja transportada para a corrente de ar. Em complemento a estas discussões, a permeabilidade do fluido também é maior para meios com maior porosidade, conforme discutido no Capítulo 3.

Figura 6.12: Fluxo de vapor para meios com diferentes porosidades ($T_g = 40^\circ\text{C}$ e $v_g = 3,5 \text{ m s}^{-1}$).



Fonte: Pessoal (2014).

Com base nestes resultados, está claro que meios porosos com características distintas impõem uma resistência à transferência de umidade intrínseca em seus interstícios. É intuitivo, inicialmente, que haja uma diferença entre as curvas de fluxo de secagem para meios com diferentes porosidades, uma vez que a resistência à difusividade de umidade é maior para poros internos menores. Logo, o fluxo de vapor na superfície é menor, visto que no estágio da secagem no qual os mecanismos difusivos são os limitantes do processo.

Mesmo que para uma análise inicial pareça suficiente inferir que a secagem é controlada pelas características do meio, esta afirmação merece ser investigada com maior rigor a fim de saber se a cinética de secagem de uma única partícula pode ser determinada a partir das curvas de fluxo de vapor apresentadas, isto é, se a transferência de umidade por difusão interna (a qual é um processo espontâneo, mas lento) é limitada pelas características das partículas ou do meio poroso. Com o propósito de obter informações a respeito destas questões, é necessária a obtenção das curvas de umidade em função do tempo para que, a

partir das quais, os dados experimentais possam ser ajustados pelos modelos fundamentados na formulação pseudo-homogênea e assim, os parâmetros de transporte representantes de cada mecanismo de transferência de massa possam ser estimados.

6.3.1.3 Cinética de secagem

As curvas típicas de cinética de secagem apresentadas nas Figuras 6.13 a 6.16 foram geradas com o propósito de verificar a influência das condições operacionais, bem como auxiliar na obtenção dos coeficientes de transporte. Os dados apresentados são para meios com 40% de porosidade ($d_p = 2,80$ mm).

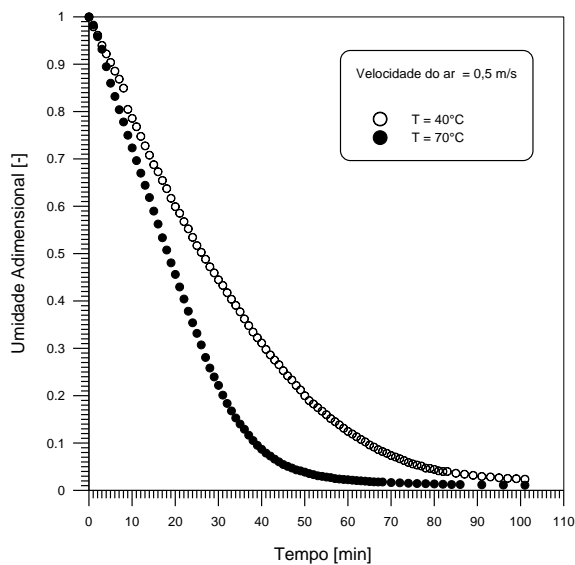
A cinética de secagem para um meio insaturado com porosidade de 40% apresentou comportamento típico esperado. A umidade existente no corpo poroso decresce com a progressão do tempo, o que indica a sua transferência no estado vapor para a corrente de ar. O término do processo ocorre quando o meio atinge um baixo conteúdo de umidade, estabelecendo o equilíbrio entre a umidade nele contida e a umidade existente no ar. Os resultados para os meios com outras porosidades foram qualitativamente semelhantes.

A temperatura de entrada do ar exerceu influência significativa na cinética de secagem tanto para o menor quanto para o maior valor de velocidade do ar empregado (Figuras 6.13 e 6.14). A umidade adimensional é a mesma em ambas as condições operacionais no instante inicial da secagem. No entanto, para o experimento no qual a maior temperatura do ar foi empregada, a umidade do meio poroso diminui mais rapidamente quando comparada com a outra situação, menor temperatura de entrada. Isso porque, o aumento da temperatura favorece a agitação das moléculas de água que se desprendem dos sítios de ligação no interior do meio poroso, rompendo as ligações do tipo pontes de hidrogênio e de London. O fluxo de vapor na superfície, conseqüentemente, é mais elevado.

Assim como a temperatura, a velocidade do ar também exerceu influência na secagem para as condições mínimas e máximas de temperatura de entrada. É possível observar nas Figuras 6.15 e 6.16 que, com o aumento da velocidade do ar, a umidade do meio poroso é reduzida mais significativamente. Isto deve-se ao fato de que, aumentando-se a velocidade do ar, maior energia é fornecida ao sistema, e também analisando tal fato do ponto de vista do número de Reynolds, o contato entre a fase sólida e a gasosa é maior, prevalecendo maiores taxas de transferência de calor e massa. Convém ressaltar que para os meios porosos estudados, uma elevada área superficial de transferência de calor e massa pode ser obtida considerando um pequeno volume. O escoamento desordenado do fluido nos poros do meio

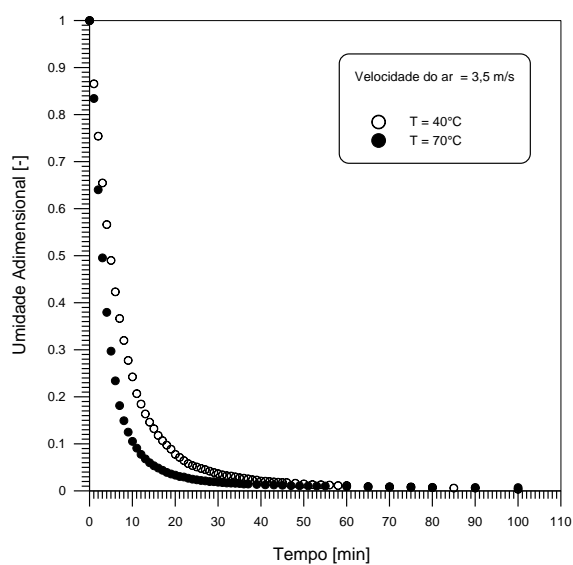
favorece uma elevada velocidade intersticial ($v_i = v_s/\varepsilon_m$) o que, conseqüentemente, aumenta o transporte de calor e massa através da mistura turbulenta.

Figura 6.13: Umidade do meio poroso em função do tempo parametrizada na velocidade do ar de 0,5 m/s.



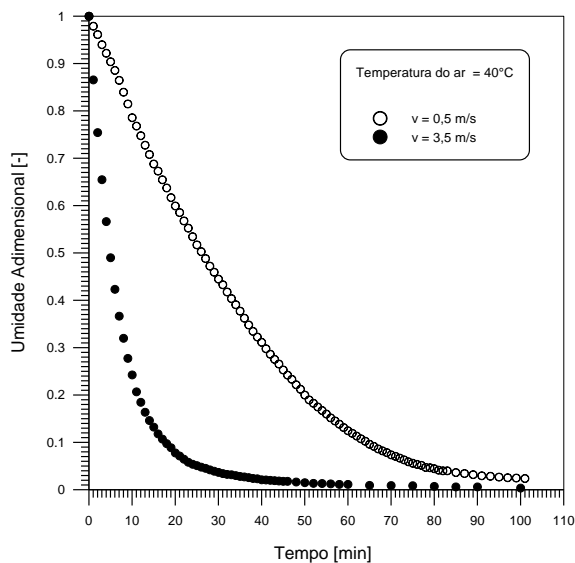
Fonte: Pessoal (2014).

Figura 6.14: Umidade do meio poroso em função do tempo parametrizada na velocidade do ar de 3,5 m/s.



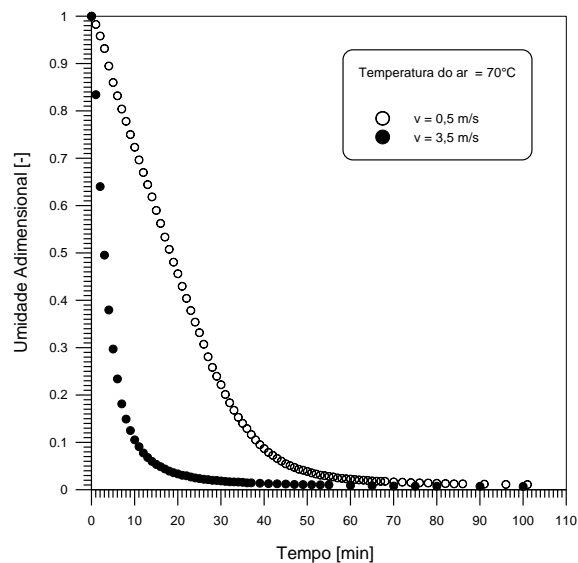
Fonte: Pessoal (2014).

Figura 6.15: Umidade do meio poroso em função do tempo parametrizada na temperatura do ar de 40°C.



Fonte: Pessoal (2014).

Figura 6.16: Umidade do meio poroso em função do tempo parametrizada na temperatura do ar de 70°C.



Fonte: Pessoal (2014).

É interessante notar que a variação da umidade ao longo do tempo durante a secagem do meio poroso é mais pronunciada com a variação da velocidade (a uma temperatura constante) do que com a da temperatura (a uma velocidade constante). Possivelmente, essa influência da velocidade do ar está relacionada com o modelo da camada limite e o transporte de vapor da superfície para a corrente de ar. O aumento da velocidade faz com que a espessura da camada limite diminua, o que favorece gradientes de concentração mais elevados. Com maiores gradientes de concentração na camada, o coeficiente de transferência de massa (h_m) é maior e, conseqüentemente, o fluxo de vapor na superfície também o é.

A partir destes resultados, é possível inferir que o mecanismo convectivo de transferência de umidade exerce influência significativa na secagem (presença da resistência externa). Essa informação pode ser reforçada verificando a influência da velocidade do ar nos dados de umidade em função do tempo. Outro possível indicativo é que a influência da temperatura é menor para a condição de maior velocidade do ar quando comparada com a influência da velocidade para a condição de maior temperatura (Figuras 6.13 e 6.16, respectivamente). Souza et al. (2012) verificou que, para secagem de um leito fixo de partículas de sílica-gel, a velocidade do ar não exerceu influência na cinética de secagem quando a temperatura do ar foi aumentada em 40°C. Os autores atribuíram estes resultados à predominância dos mecanismos internos de transferência de massa.

É possível verificar ainda que a umidade do meio poroso decresce com o tempo de secagem segundo dois comportamentos distintos (Figura 6.16, por exemplo). No primeiro, a umidade adimensional decresce linearmente com o tempo, enquanto que no segundo, a partir de um determinado período, a umidade aparenta ser uma função exponencial decrescente do tempo. Estes dois comportamentos sugerem, a princípio, que a secagem é controlada tanto por mecanismos internos de transferência de massa quanto por mecanismos externos. Estes dados de cinética de secagem vêm a confirmar os resultados obtidos de fluxo de vapor.

O período inicial da secagem, representado experimentalmente pela variação linear da umidade com o tempo, é caracterizado por um balanço entre a transferência de massa e a transferência de calor, indicando que a evaporação da umidade ocorre na superfície do meio poroso e o principal mecanismo de transferência de massa é a convecção de vapor na superfície. A partir do momento no qual a convecção não exerce influência significativa na secagem (mas permanece durante todo o processo), a umidade é transferida de maneira mais lenta para a superfície do meio poroso, o que caracteriza o período com comportamento exponencial da umidade com o tempo. Visto que o meio poroso oferece resistência ao movimento da umidade em seu interior, a superfície do corpo possui baixa concentração de

umidade devido a reposição de água nessa região não ser suficiente para que o fluxo de vapor interfacial seja elevado o bastante para manter a condição de equilíbrio. Nessa etapa do processo, a difusão é o mecanismo limitante. Resta conhecer, a partir desse momento, qual o mecanismo difusivo é o responsável pela característica da cinética de secagem nos instantes finais do processo.

Com o propósito de obter informações sobre estas questões, realizou-se a estimação da difusividade efetiva, com base na formulação pseudo-homogênea, que descreve os principais mecanismos de transferência de massa, conforme é apresentado em seguida.

6.3.2 Estimação da difusividade efetiva

Serão apresentados nesta seção os resultados da estimação da difusividade efetiva considerada como parâmetro constante ou variável (função do tempo ou da umidade do meio poroso) ao longo do processo de secagem.

6.3.2.1 Difusividade efetiva constante

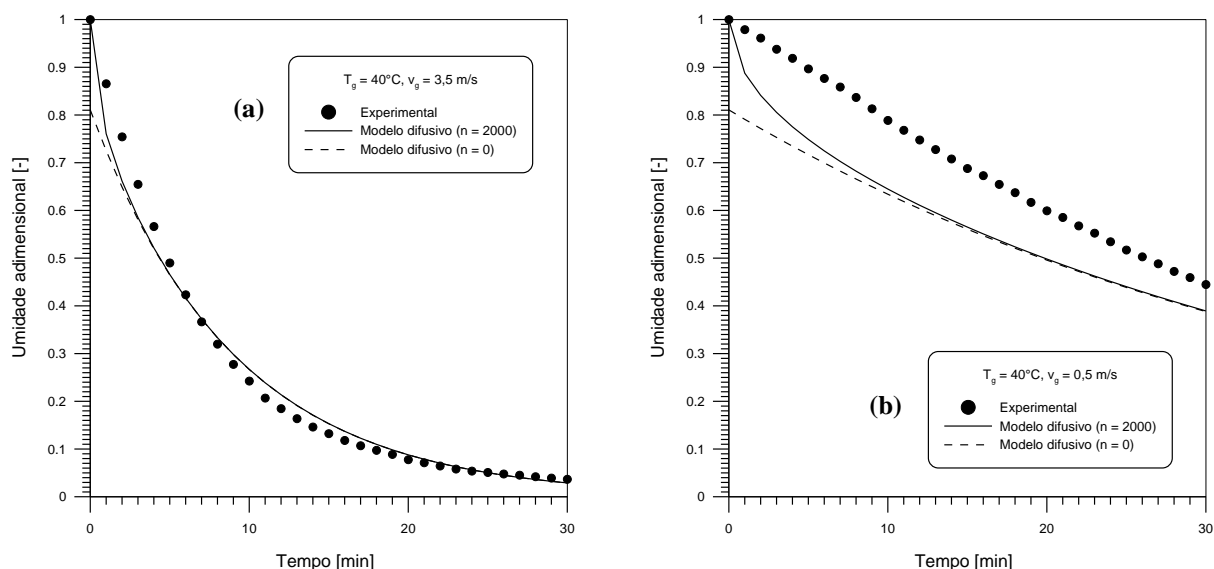
Considerando a transferência de umidade unidimensional e como variável independente o tempo, e como variável dependente a umidade média, a difusividade efetiva foi estimada com base no modelo difusivo com solução analítica (CRANK, 1975) considerando os dois contornos na superfície do meio poroso ($z = L$): o contorno convectivo, $Bi_m \neq \infty$, (Equação 2.44) e o contorno de equilíbrio, $Bi_m = \infty$, (Equação 2.39). A estimação dos parâmetros do modelo baseou-se no critério da minimização do quadrado dos desvios entre dados preditos e observados experimentalmente considerando $w_i = 1$. Essa metodologia foi empregada com base em um pacote computacional desenvolvido em linguagem Matlab. A tolerância estipulada foi de 1×10^{-12} .

$$F_{\text{obj}}(D_{\text{eff}}) = \sum_{i=1}^N w_i [w_{\text{obs}}(t_i) - w_{\text{pred}}(t_i)]^2 \quad (6.12)$$

A comparação típica entre dados observados e preditos pelo modelo difusivo é apresentada nas Figuras 6.17 (a) e 6.17 (b) para a situação na qual o contorno de equilíbrio é utilizado (resistência externa considerada desprezível). São apresentados dados para os

primeiros trinta minutos de secagem, considerando o meio poroso constituído de partículas de 2,80 mm de diâmetro e duas condições distintas de velocidade do ar para uma mesma temperatura (40°C): maior velocidade (3,5 m s⁻¹) e menor velocidade do ar (0,5 m s⁻¹), respectivamente.

Figura 6.17: Dados observados e preditos de umidade em função do tempo para meios com 40% de porosidade considerando a resistência externa desprezível: (a) T_g = 40°C, v_g = 3,5 m s⁻¹; (b) T_g = 40°C, v_g = 0,5 m s⁻¹.



Fonte: Pessôal (2014).

Observa-se que o ajuste predito pelo modelo difusivo é dependente do número de termos utilizados na simulação, sendo os desvios entre dados preditos e observados minimizados quando $n = 2000$. Ao analisar os resultados apresentados nas Figuras 6.17 (a) e (b), verifica-se que existe um desvio significativo entre os dados experimentais e aqueles preditos pelo modelo difusivo, principalmente quando apenas um termo da série é utilizado. Tais desvios não são apenas visualmente observados no instante inicial da secagem ($t = 0$), mas também nos próximos quatro pontos experimentais. Após estes pontos, os resultados preditos seguem exatamente o mesmo comportamento daqueles quando se utiliza mais termos da série. Está claro que resolvendo a série com $n = 2000$, a linha cheia intercepta a ordenada no máximo valor da umidade adimensional em $t = 0$ ($X^* \approx 1$), enquanto que a umidade predita pelo modelo resolvido com $n = 0$ é igual a 0,81. Este resultado é fundamentalmente incorreto, principalmente quando se utiliza o conceito de adimensionalização de uma variável (neste

caso a umidade), em que o material possui obrigatoriamente a máxima concentração de umidade no instante inicial da secagem, sempre igual à unidade. Em complemento a esta análise, observa-se que o modelo difusivo para $n = 0$ simula um baixo conteúdo de umidade no início do processo, o que equivale, aproximadamente, a um conteúdo de umidade atingido pelo meio poroso já com três minutos de secagem, aproximadamente.

Utilizando apenas um termo da série, os desvios entre dados preditos e observados são elevados para geometria cartesiana: o erro médio relativo é de 19% em $t = 0$ e diminui ao longo do tempo, mas permanecendo elevados, com valores maiores do que 10%. Utilizando os 2000 primeiros termos, o erro é muito inferior a 1% em $t = 0$ (igual a 0,01%) e conseqüentemente, menor para os demais pontos experimentais. Para minimizar os desvios nos primeiros pontos experimentais, o lado esquerdo da Equação (2.43) deverá ser igual ao seu lado direito, satisfazendo a igualdade. Esta condição não é satisfeita quando $n = 0$, uma vez que a relação $(8/\pi^2)$ não é igual à unidade. Assim, somente utilizando um material que seja delgado o bastante e tempos longos de secagem que o modelo difusivo com resistência externa desprezível poderá ser aproximado para um termo, o que significa números de Fourier com valores elevados. Logo, o modelo difusivo nestas condições não é adequado para representar a secagem de meios porosos, uma vez que em apenas 60 minutos de secagem, o meio já atinge baixo conteúdo de umidade. A vantagem de se utilizar o modelo difusivo aproximado para um termo é que, nestas circunstâncias, ele permite uma rápida determinação de $D_{\text{eff},l}$ por métodos gráficos quando este parâmetro é admitido como constante.

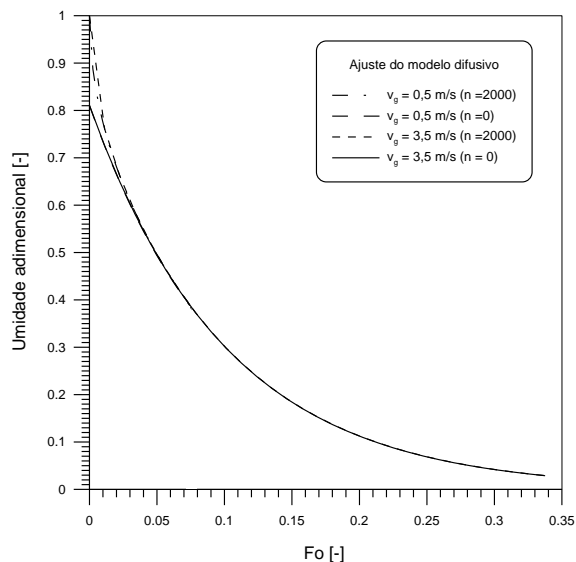
Mesmo que o coeficiente de determinação (R^2) foi maior do que 0,9, indicando que mais de 90% dos dados são representados pelo modelo difusivo, é possível observar que o ajuste proporcionado pelo modelo quando a difusividade é assumida constante não é satisfatório, subestimando os dados no início da secagem, superestimando-os na etapa intermediária e subestimando novamente os dados ao término do processo. Isso ocorreu até mesmo para a máxima condição de velocidade do ar analisada. O desvio encontrado entre dados observados e preditos pode estar relacionado ao fato de se considerar a difusividade efetiva de líquido como um parâmetro constante. O modelo difusivo, nesta abordagem, ajusta-se aos dados experimentais considerando um valor médio do coeficiente difusivo. Durante a secagem, este parâmetro pode assumir diferentes comportamentos, sendo uma função, principalmente, do conteúdo de umidade e da temperatura do meio poroso. Em uma análise da Equação (2.36), observa-se que o coeficiente de difusão é dependente do tempo, mesmo quando ele não varia com a posição, sugerindo que este parâmetro seja variável ao longo da secagem.

Deste modo, a difusividade pode não ter um mesmo comportamento neste período do que nos instantes finais da secagem, por exemplo, onde o meio poroso possui um baixo conteúdo de umidade e a energia responsável pela evaporação da água fica disponível para ser utilizada como calor sensível e elevar a temperatura do corpo. Assim, o valor ideal do coeficiente difusivo necessário para uma melhor aproximação entre dados preditos e observados no início da secagem, por exemplo, pode ser diferente daquele valor ideal para a etapa intermediária do processo. Possivelmente, a incorporação da relação de Arrhenius (Equação 2.27) no modelo difusivo pode conferir uma melhor representação da cinética de secagem, como foi verificado por outros autores (FREIRE et al., 2006), visto que mais um parâmetro de ajuste é adicionado ao modelo (E_a ou D_0). Entretanto, isto é válido somente quando a difusão de líquido ordinária é o mecanismo de transferência de massa limitante na secagem.

Ainda a respeito da questão de se abordar a difusividade efetiva como um parâmetro constante, observa-se que, mesmo tratando este parâmetro como efetivo, o ajuste predito não é satisfatório. É devido à complexidade dos mecanismos de transferência de massa envolvidos que um valor médio constante da difusividade efetiva não é adequado para as condições estudadas. A complexidade estrutural do meio poroso pode contribuir com os resultados apresentados, uma vez que a transferência interna de umidade é dependente da natureza do meio e também da força de ligação líquido-sólido (efeitos capilares). Logo, dadas as circunstâncias apresentadas, o ajuste global predito pelo modelo difusivo não é satisfatório.

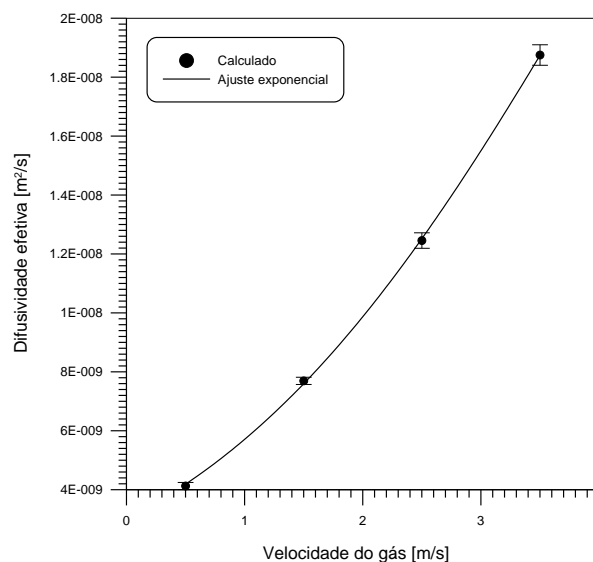
Uma outra possível razão para um ajuste aquém do esperado é a utilização da condição de contorno de equilíbrio. Conforme mostra a Figura 6.18, os resultados preditos pelo modelo difusivo com a condição de contorno de equilíbrio diferem pouco entre si (para um mesmo número de termos da série) mesmo para dois extremos de velocidade do ar. É possível identificar curvas coincidentes de cinética de secagem, principalmente a partir de um baixo número de Fourier ($Fo > 0,07$). Visto que este número adimensional é dependente da difusividade efetiva, estes resultados sugerem que a condição de contorno de equilíbrio imposta ao modelo difusivo não fornece resultados fisicamente consistentes ao parâmetro difusivo, bem como do próprio ajuste global predito pelo modelo. A utilização da condição de contorno que impõe o equilíbrio interfacial é também questionada pelo fato de se ter obtido uma dependência exponencial da difusividade efetiva com a velocidade do ar (Figura 6.19).

Figura 6.18: Equivalência entre as curvas simuladas pelo modelo difusivo com base no número de Fourier ($T_g = 40^\circ\text{C}$).



Fonte: Pessoal (2014).

Figura 6.19: Difusividade efetiva de líquido em função da velocidade do ar de secagem.



Fonte: Pessoal (2014).

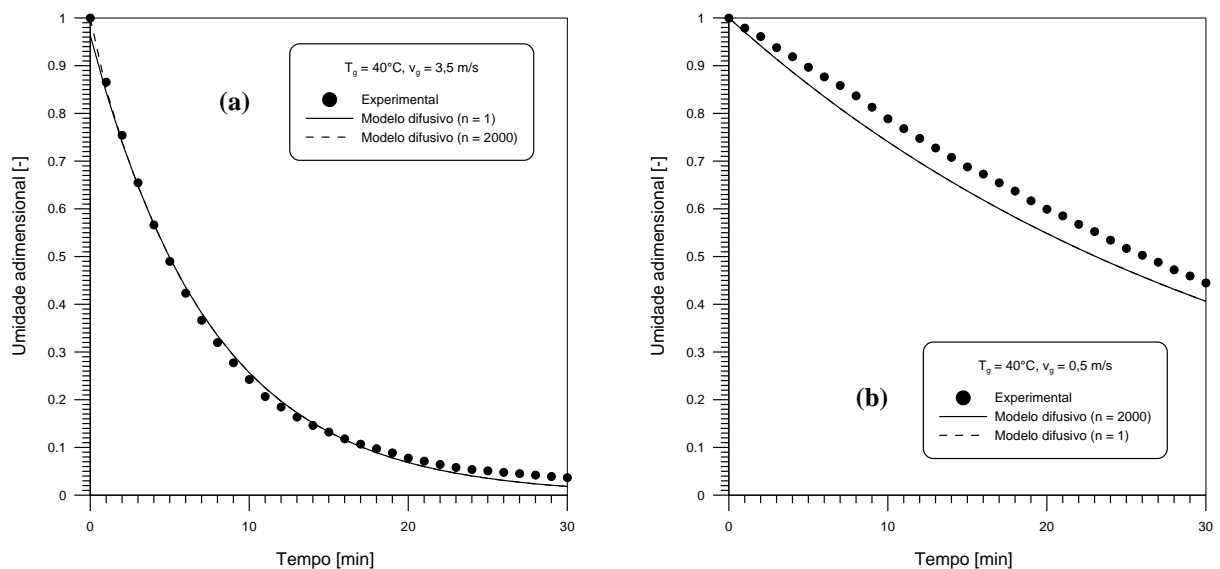
Quando avaliada a dependência do fator de proporcionalidade mássico, D_{AB} (coeficiente de difusividade intrínseca), com as condições operacionais, o coeficiente D_{AB} aumenta com o aumento da temperatura e varia inversamente com a pressão do sistema para alguns casos (BIRD et al., 2002), mas não pode ser função da velocidade. Os resultados apresentados na Figura 6.19 indicam que massa é transportada devido ao movimento macroscópico do fluido. Logo, é importante salientar que o coeficiente de difusividade efetiva (D_{eff}) não deve ser interpretado apenas em termos do coeficiente de difusividade molecular (coeficiente de difusividade intrínseca), mas sim como um parâmetro de definições muito mais complexas. A difusividade efetiva como função da velocidade do gás, deste modo, é um indicativo da presença da resistência externa à transferência de umidade na superfície do meio poroso ($Bi_m \neq \infty$) e é um fator importante na cinética de secagem das partículas de alumina.

Com o intuito de investigar o ajuste proporcionado pelo modelo difusivo quando a resistência externa é considerada, substituindo a Equação (2.47) na Equação (2.46) e realizando algumas manipulações algébricas, o modelo difusivo pode ser reescrito na forma:

$$X^* = \frac{\bar{X}(t) - X_{\text{eq}}}{X_0 - X_{\text{eq}}} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2Bi_m^2}{\lambda_n^2 (\lambda_n^2 + Bi_m^2 + Bi_m)} \exp\left(-\lambda_n^2 \cdot \frac{D_{\text{eff},1}}{L^2} \cdot t\right) \quad (6.13)$$

O modelo difusivo que considera a presença da resistência externa é, essencialmente, um modelo com dois parâmetros mássicos a serem estimados (o número adimensional de Biot e a difusividade efetiva de líquido). A resolução deste modelo, dessa forma, é muito difícil, principalmente pelo fato de que o número de Biot é dependente de um valor não conhecido da difusividade efetiva de líquido. Além disso, quando diferentes termos da série infinita são utilizados, a dificuldade do problema é maior, pois é necessário conhecer os autovalores da equação transcendental (Equação 2.47) que, por sua vez, são dependentes do número de Biot. A partir de uma série de métodos testados, desenvolvidos em rotinas computacionais em código Matlab (Mathworks, R2007b), verificou-se que os resultados foram mais satisfatórios quando são geradas simulações para diferentes números de Biot, estes acompanhados pelos respectivos autovalores tabelados (CRANK, 1975), e a difusividade efetiva sendo estimada simultaneamente com base no critério dos mínimos quadrados. O número de Biot adequado foi o que forneceu a melhor aproximação entre dados preditos e observados de umidade em função do tempo com base em uma série de cálculos estatísticos (coeficiente de determinação, erro parcial médio, raiz quadrada do erro médio, índice de concordância, coeficiente de variação, teste F e chi-quadrado). A comparação típica entre dados observados e aqueles preditos pela Equação (6.13) é apresentada nas Figuras 6.20 (a) e (b).

Figura 6.20: Dados observados e preditos de umidade em função do tempo para meios com 40% de porosidade considerando a resistência externa à transferência de massa : (a) $T_g = 40^\circ\text{C}$, $v_g = 3,5 \text{ m s}^{-1}$; (b) $T_g = 40^\circ\text{C}$, $v_g = 0,5 \text{ m s}^{-1}$.



Fonte: Pessoal (2014).

Com respeito ao número de termos da série infinita utilizados para resolver o modelo difusivo (Equação 6.13), verificou-se que a quantidade de termos da série influencia no ajuste do modelo apenas para algumas situações. Observou-se que não houve influência no ajuste do modelo resolvido para diferentes número de termos da série para dados de secagem à $v_g = 0,5 \text{ m s}^{-1}$ (visto que uma maior quantidade de dados foi obtida para esta condição), sendo possível aproximar com segurança o modelo para o primeiro termo para esta situação, enquanto que para o ajuste dos dados de secagem à $v_g = 3,5 \text{ m s}^{-1}$ (menor quantidade de dados), foi necessário utilizar mais termos da série ($n = 2000$).

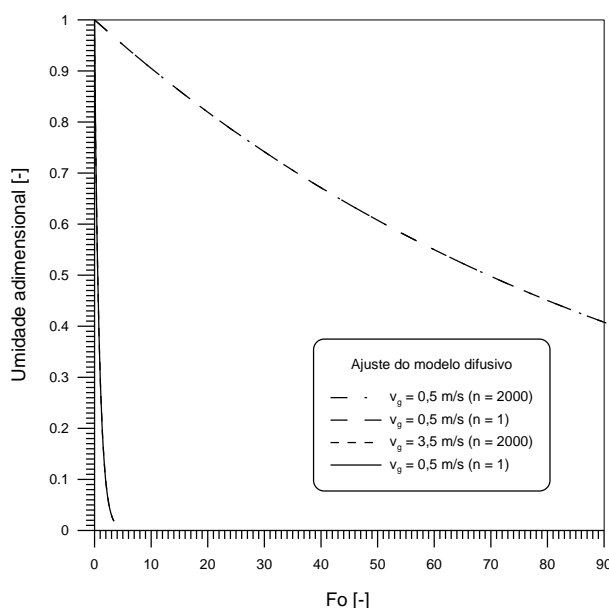
Como é possível verificar, os resultados da simulação foram superiores não somente para a condição de menor velocidade do ar (Figura 6.20b), mas, surpreendentemente, também para a situação na qual a resistência externa pode ser desconsiderada e a maior condição de velocidade do ar foi empregada (Figura 6.20a). O número de Biot estimado para a situação apresentada na Figura 6.20a ($Bi_m \approx 2$) foi maior do que aquele necessário para que o modelo difusivo com a condição de contorno convectiva seja utilizado (Equação 6.13), o qual tem de ser menor ou igual a 0,2, ou seja, dez vez mais o valor necessário. Segundo Strumillo e Kudra (1986), este valor estimado de Bi_m sugere que ambos os fenômenos de transferência de massa (convecção e difusão) são importantes na secagem. O número de Biot estimado para os dados apresentados na Figura 6.20 (b) foi igual a aproximadamente 0,01. Este valor indica que a resistência externa à transferência de massa pode ser considerada como a limitante do processo de secagem.

Estes resultados de estimação do número de Biot não indicam somente que a condição de camada delgada é satisfeita para a condição de menor velocidade do ar, o que valida o balanço de massa aplicado na modelagem do processo, mas também reforça os resultados apresentados na Figura 6.19. Este é mais um indicativo de que a condição de contorno que considera o equilíbrio entre as fases não é adequada para representar a secagem, mesmo quando a velocidade do ar é elevada e a resistência externa é considerada desprezível. No entanto, a camada delgada para a condição de que $Bi_m \approx 2$, não pode ser satisfeita, visto que este valor de Bi_m indica que os gradientes de umidade no interior do meio poroso são significativos.

A condição de contorno do tipo convectiva, por sua vez, é mais representativa do fenômeno de secagem para os materiais e condições operacionais empregadas nesse trabalho. Isso é confirmado verificando os resultados apresentados na Figura 6.21. Como é possível observar, o número de Fourier é muito diferente para ambas as situações apresentadas, o que difere significativamente dos resultados apresentados na Figura 6.18, em que foi possível

identificar um número de Fourier relativamente baixo. A partir disso, é possível constatar a diferença existente entre os valores da difusividade efetiva estimados pelo modelo difusivo quando a resistência externa é considerada ou quando a condição de equilíbrio é imposta.

Figura 6.21: Equivalência entre as curvas simuladas pelo modelo difusivo com base no número de Fourier ($T_g = 40^\circ\text{C}$).



Fonte: Pessoal (2014).

Com base nos resultados apresentados na Figura 6.21, a partir do número de Fourier é possível considerar que a difusividade efetiva é maior para a condição de menor velocidade do ar. Essa constatação pode parecer incoerente, a princípio, uma vez que a secagem é acelerada para a maior velocidade do gás empregada. No entanto, os resultados reforçam o fato de que a convecção mássica externa é o mecanismo de transferência de massa que limita a secagem dos meios porosos, constatação esta, que não pode ser feita para a situação onde é possível obter um único número de Fourier para ambos os casos analisados (Figura 6.18). O número de Fourier, por sua vez, é também depende da espessura do material a ser seco. É importante salientar que a condição de simetria axial não se aplica no presente problema, visto que o escoamento de ar é ascendente e percola todo o meio poroso. Dessa maneira, o comprimento L utilizado no modelo difusivo não equivale a $2b$, o que levaria a valores diferentes, tanto do número de Biot, quanto do número de Fourier e, conseqüentemente, da análise realizada neste trabalho. Referindo-se novamente á difusividade efetiva, entendendo

este parâmetro como a “facilidade” da transferência da umidade existente na matriz porosa para sua superfície, maiores velocidades do ar favorecem um maior fluxo de vapor nessa região, uma vez que a umidade se movimenta de maneira mais acelerada no interior do meio, aumentando a reposição de água na superfície. Logo, a influência da velocidade do ar (presença da resistência externa) na secagem indica que durante o processo, o fluxo de vapor é elevado no início da secagem, visto que a concentração de umidade é maior na superfície. Em um determinado período da secagem, a difusão começa a limitar o movimento da umidade (líquido e vapor) no interior do meio para a superfície, a qual se encontra com reduzida concentração de água. Segundo Khatchatourian (2012), quando a convecção mássica externa é a limitante, como foi verificado para algumas situações, é possível assumir que o coeficiente de difusividade efetiva varia no espaço e também com o tempo.

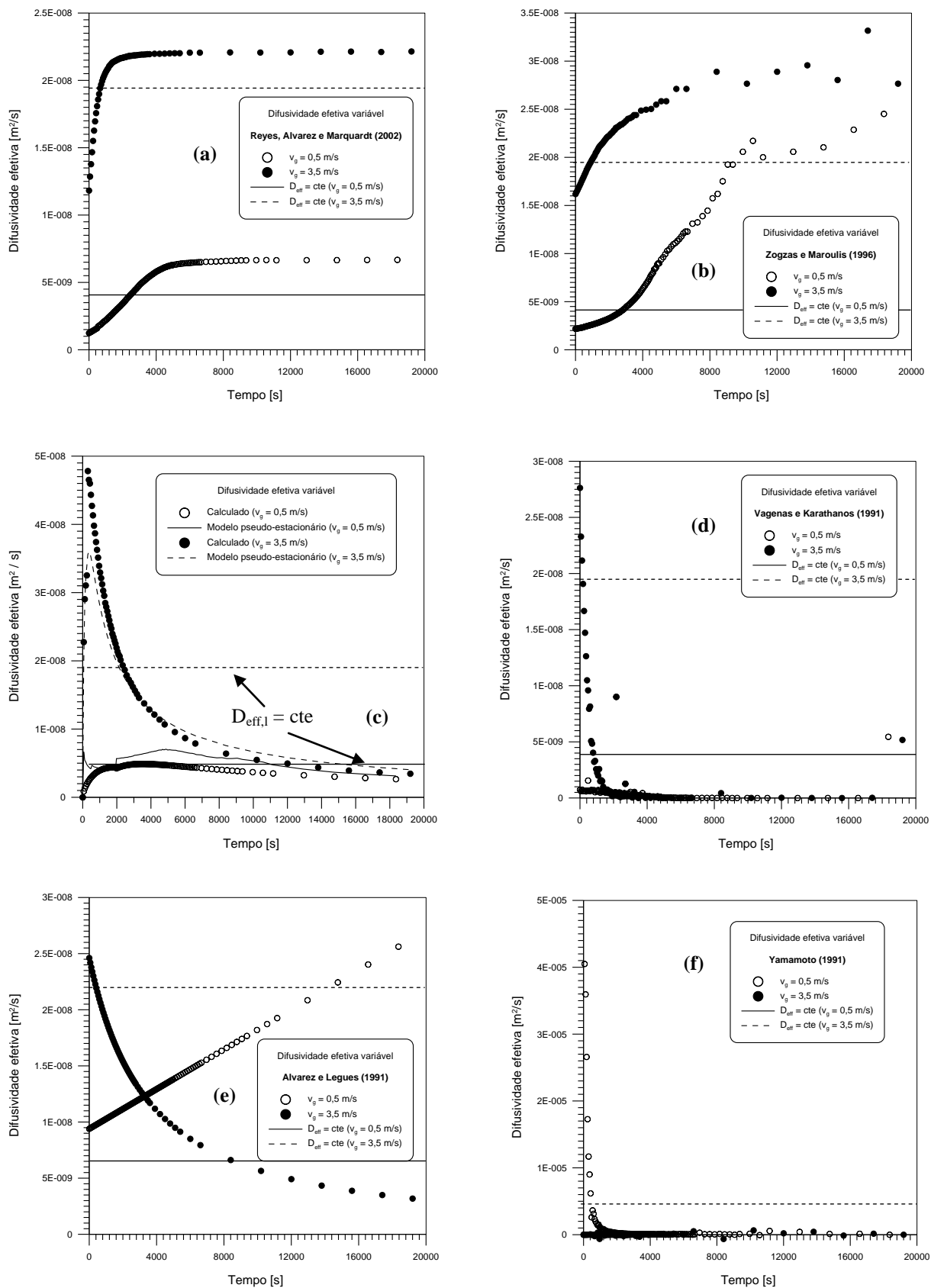
A variação do coeficiente com o tempo implica que a difusividade é função de diferentes variáveis existentes na secagem, como a temperatura e a umidade do meio, por exemplo. Além disso, uma vez constatada a presença da resistência externa na secagem, é intuitivo que a difusividade efetiva não poderá ser assumida como um parâmetro constante quando a condição de equilíbrio é imposta. Isso porque, à medida que a umidade é transferida por convecção e difusão na fase vapor da superfície da matriz porosa para uma fase gasosa não-saturada, essa região torna-se saturada de ar, enquanto que grande parte da umidade ainda está localizada em seu interior. Neste caso, o gradiente de concentração de umidade aumenta, ocasionando influência na difusividade efetiva. Logo, a difusividade efetiva, como parâmetro constante, tem seu valor compensando e distante do qual realmente deverá ser (mais elevado), pois nos instantes finais da secagem, quando a estrutura do meio poroso passa a exercer influência significativa na secagem (principalmente quando a umidade se encontra no estado vapor), o gradiente de concentração é muito pequeno quando comparado com aqueles no início do processo.

Será investigada, em seguida, a resposta do modelo difusivo quando a condição de contorno do tipo equilíbrio é utilizada frente à difusividade efetiva quando esta é considerada como um parâmetro variável.

6.3.2.2 Difusividade efetiva função da umidade

A difusividade efetiva foi tratada como um parâmetro variável função do conteúdo de umidade ou do tempo com base nas metodologias apresentadas no Capítulo 2. Os resultados do ajuste são apresentados, separadamente, nas Figuras 6.22(a) a 6.22(f).

Figura 6.22: Difusividade efetiva em função do tempo estimada a partir de diferentes metodologias: (a) Reyes, Alvarez e Marquadt (2002); (b) Zogzas e Maroulis (1996); (c) Efremov et al. (2008); (d) Vagenas e Karathanos (1991); (e) Alvarez e Legues (1991); (f) Yamamoto (1991). Fonte: Pessoal (2014).



Para fins de comparação do ajuste fornecido pelo modelo difusivo para as duas situações referentes à difusividade efetiva (constante ou variável), foram utilizadas como exemplo condições operacionais semelhantes às aquelas apresentadas no subitem anterior. Para melhor comparação dos resultados fornecidos pelas metodologias, a difusividade efetiva será apresentada como um parâmetro variável com o tempo para todos os casos analisados.

Como é possível verificar nos resultados apresentados nas Figuras 6.22(a) a 6.22(f), cada metodologia utilizada para estimar a difusividade efetiva como um parâmetro variável (função da umidade ou do tempo) fornece um comportamento distinto deste parâmetro ao longo da secagem. Os resultados de difusividade efetiva em função do tempo vêm confirmar, mais uma vez, a influência da velocidade do ar na secagem, visto que, com exceção dos dados apresentados na Figura 6.22(e), a difusividade efetiva para $v_g = 3,5 \text{ m s}^{-1}$ sempre foi maior do que para $v_g = 0,5 \text{ m s}^{-1}$, a uma mesma temperatura.

Com base nas respostas dos métodos utilizados, verifica-se que não há uma única metodologia, dentre as estudadas neste trabalho, que possa representar fisicamente a difusividade de umidade no experimento de secagem de meios porosos, uma vez que não há uma característica de dependência desse parâmetro com o tempo de secagem. Além disso, mesmo para uma única metodologia, como a de Alvarez e Legues (1991), por exemplo, o comportamento da difusividade ao longo da secagem segue diferentes tendências, sendo este comportamento influenciado pelas condições operacionais, como a velocidade do ar de secagem.

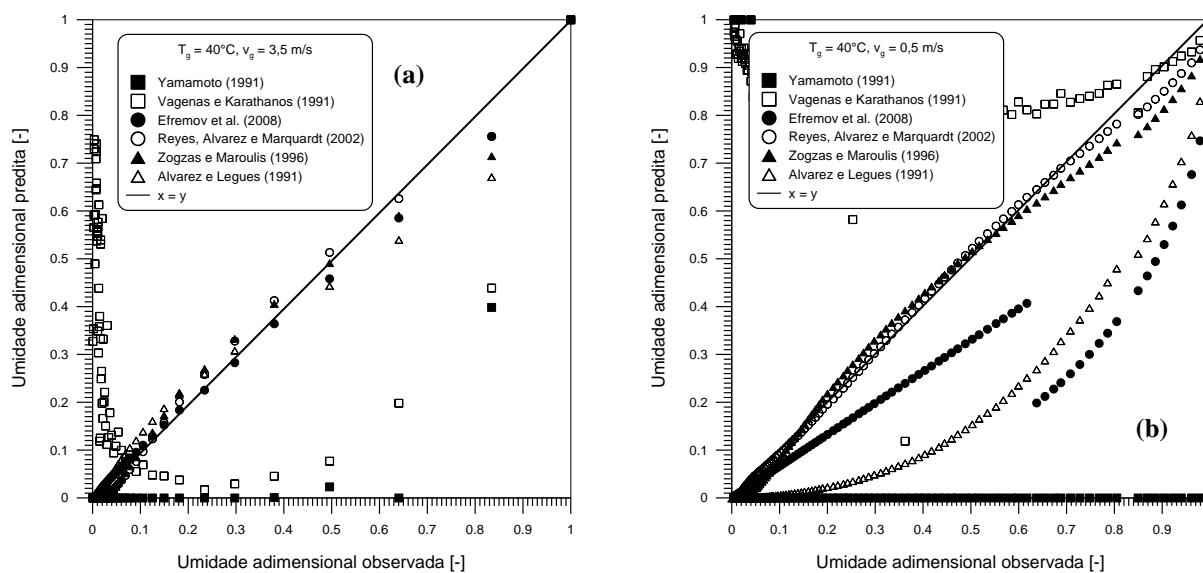
Keey (1972) apresentou em seu trabalho a variação da difusividade com o conteúdo de umidade do meio poroso e também afirma que essa relação é muito complexa. Segundo o autor, quando o conteúdo de umidade é baixo, a difusividade aumenta com o aumento da umidade até atingir um patamar no qual um valor da difusividade efetiva é obtido e a umidade é transportada por difusão de vapor. A partir deste ponto, a difusividade efetiva tende a diminuir gradativamente até atingir um valor mínimo, predominando a difusão de umidade na fase líquida. Uma vez que para maiores conteúdos de umidade a água está retida nos microcapilares, o movimento de umidade se dá unicamente por capilaridade e a difusividade aumenta novamente até atingir um ápice. Este comportamento da difusividade com a umidade também foram observados pelos autores cujos trabalhos foram apresentados no item 2.6.

Uma vez que a umidade de um material decresce com o tempo, a dependência da difusividade efetiva com a umidade pode ser verificada como o inverso dos dados apresentados nas Figuras 6.22(a) a 6.22(f). Mesmo assim, o comportamento da difusividade efetiva com a umidade não representa a característica dessa relação como descrito no trabalho

de Keey (1972). Sabe-se que durante a secagem forma-se uma interface na qual fenômenos sucessivos de evaporação e condensação mantêm parte da água na fase líquida e parte na fase vapor. Segundo os resultados apresentados nas Figuras 6.22(a) a 6.22(f), não é possível distinguir com clareza a difusão de umidade na fase vapor e na fase líquida durante todo o processo de secagem. Logo, não é possível estabelecer uma análise bem fundamentada e única a respeito do comportamento da difusividade efetiva ao longo da secagem, visto as disparidades encontradas nas respostas dos métodos estudados. O que possivelmente pode auxiliar em uma melhor compreensão deste problema é substituir os dados de difusividade em função do tempo na equação algébrica do modelo difusivo (Equação 2.42) e verificar, dessa forma, qual das metodologias analisadas indica, satisfatoriamente, a variação da difusividade ao longo da secagem.

As Figuras 6.23(a) e (b) trazem os resultados do ajuste do modelo difusivo quando a difusividade efetiva é tratada como um parâmetro variável, predita pelas metodologias descritas no Capítulo 2 e cujos resultados foram apresentados nas Figuras 6.22(a) a 6.22(f).

Figura 6.23: Dados de umidade observados e preditos pelo modelo difusivo quando a difusividade efetiva é considerada variável: (a) $T_g = 40^\circ\text{C}$, $v_g = 3,5 \text{ m s}^{-1}$; (b) $T_g = 40^\circ\text{C}$, $v_g = 0,5 \text{ m s}^{-1}$.



Fonte: Pessoal (2014).

Analisando o ajuste predito pelo modelo quando o coeficiente difusivo é variável, é possível observar nos dados apresentados da Figura 6.23(a) que há uma influência dos diferentes métodos utilizados para tratar a difusividade efetiva como variável nos dados

preditos de umidade. O método pseudo-estacionário proposto por Efremov et al. (2008) e as correlações de Reyes, Alvarez e Marquardt (2002) e a de Zogzas e Maroulis (1996) favoreceram o melhor ajuste do modelo difusivo, sendo que o método pseudo-estacionário forneceu resultados consistentes somente para a condição de maior velocidade do ar.

Os métodos das tangentes e o de regime regular não possuem consistência física para representar a difusividade efetiva como um parâmetro variável durante a secagem visto a baixa qualidade dos resultados preditos pelo modelo difusivo. Estes métodos, neste caso, servem apenas como um cálculo aproximado para fornecer a indicação do valor do parâmetro efetivo. Verifica-se ainda que o modelo difusivo, utilizando-se ambos os métodos, forneceram valores preditos de cinética de secagem de comportamento similar para um mesmo intervalo de dados (umidade adimensional entre 1 e 0,25). Estes valores estão muito distantes da reta de 45° ($x = y$) e daqueles que realmente representam os dados experimentais. É importante ressaltar esta semelhança de resultados entre métodos de cálculos simples e aqueles que foram desenvolvidos baseados em teorias e cálculos mais complexos, como são os casos dos métodos das tangentes e do regime regular, respectivamente. Este último se refere ao estágio da secagem no qual as condições iniciais não apresentam efeitos significativos no processo (como a umidade inicial do material, por exemplo), assumindo que o regime regular domina todo o processo de secagem. Além disso, um número específico de Sherwood (Equação 2.78) foi necessário para a realização dos cálculos e uma função específica que trata a D_{eff} em função da umidade foi empregada, o que levou a um comportamento pré-determinado da difusão com o conteúdo de umidade do meio. Todas essas considerações impostas para a utilização do método podem não ter uma aplicação universal, o que possivelmente contribuiu para os resultados obtidos.

Os métodos que tratam a difusividade como função do tempo de secagem apresentaram resultados fisicamente mais consistentes, sobretudo o método pseudo-estacionário. O método proposto por Alvarez e Legues (1986), por sua vez, não favoreceu resultados satisfatórios de difusão variável com o tempo, comprometendo o ajuste do modelo difusivo nos instantes iniciais da secagem, principalmente. O método pseudo-estacionário proporcionou melhores resultados, propiciando resultados preditos pelo modelo difusivo mais condizentes com a secagem de alumina na condição experimental estudada. Uma vantagem adicional do método pseudo-estacionário é da possibilidade de adaptação à secagem na qual a resistência global ao transporte de umidade contida no sólido para o gás de secagem é composta pelas resistências interna e externa (EFREMOV e KUDRA, 2005). Esta é uma característica do método que favorece o melhor ajuste predito pelo modelo difusivo,

principalmente nos instantes iniciais, quando comparado com o método de Alvarez e Legues (1986).

Das correlações que impõem a dependência da difusividade efetiva com a umidade do meio, apenas a de Reyes, Alvarez e Marquardt (2002) e Zogzas e Maroulis (1996) proporcionou um bom ajuste para todas as condições analisadas. Devido à adição de parâmetros sem conotação física ao modelo difusivo (com exceção da energia de ativação), este se torna uma simples equação de ajuste.

A baixa qualidade dos dados simulados, quando houve, pode ser atribuída à própria característica da correlação. O comportamento da difusividade com a umidade poderá ser dependente da própria correlação, como comentado anteriormente, ou seja, se esta apresenta comportamento linear, exponencial ou polinomial, por exemplo. Os resultados preditos pelo modelo difusivo, quando utilizada a formulação pseudo-estacionária, foram um pouco superiores aos resultados quando se utilizou a correlação de Reyes, Alvarez e Marquardt (2002). Com base na obtenção do coeficiente de determinação e do erro parcial médio, o método quase-estacionário obteve o maior valor do coeficiente de determinação (0,9971 contra 0,9934 de Reyes, Alvarez e Marquardt, 2002) e menor valor do erro parcial médio (0,005 contra 0,011 da correlação). Logo, dentre todas as metodologias analisadas, o método proposto por Efremov et al. (2008) é o mais indicado para tratar a difusividade efetiva global como um parâmetro variável função do tempo nas condições estudadas. A correlação de Reyes, Alvarez e Marquardt (2002) também pode ser empregada, visto proporcionar uma boa aproximação aos dados, assim como no método quase estacionário, mesmo que a diferença entre eles seja estatisticamente pequena. Por outro lado, esta correlação é baseada na experimentação.

Para o caso dos resultados do ajuste do modelo difusivo apresentados na Figura 6.23 (b), verifica-se que apenas as correlações empíricas de Reyes, Alvarez e Marquardt (2002) e de Zogzas e Maroulis (1996) proporcionaram um ajuste satisfatório do modelo difusivo. O método pseudo-estacionário proposto por Efremov et al. (2008) que, para a condição de maior velocidade do ar proporcionou o melhor ajuste (vide Figura 6.23a), para situação na qual a velocidade do ar é baixa ($v_g = 0,5 \text{ m s}^{-1}$) o ajuste é visualmente aquém do esperado. A piora na qualidade do ajuste do método proposto por Alvarez e Legues (1986), também, foi significativa.

É possível constatar, dessa maneira, que os métodos propostos para descrever a variação da difusividade efetiva ao longo da secagem são fortemente influenciados pelas condições operacionais (velocidade do ar), sobretudo aqueles métodos baseados na solução

analítica do modelo difusivo (como o método de Efremov et al., 2008 e o de Vagenas e Karathanos, 1991). Para estes métodos, a presença da resistência externa à transferência de massa exerce influência significativa no desempenho dos métodos na previsão do comportamento da difusividade na secagem. Caso o propósito é apenas obter um ajuste dos dados, sem comprometimento com a fundamentação física, as correlações empíricas que levam em consideração a influência da velocidade do ar na secagem são satisfatórias. Existem muitas correlações empíricas propostas pela literatura, entretanto, muitas delas não levam em consideração a influência da velocidade do ar na difusividade efetiva.

Com base nas discussões apresentadas, não é possível, assim, obter uma análise bem fundamentada do comportamento da difusividade efetiva ao longo da secagem quando os métodos analíticos são utilizados, visto que estes métodos descrevem a variação deste parâmetro com o tempo (ou com a umidade) segundo uma função matemática específica, ou aqueles que são baseados em algum fundamento físico, mas que são limitados para certas condições operacionais.

6.3.2.3 Mecanismos difusivos de transferência de umidade

Conforme apresentado no Capítulo 2, são quatro mecanismos difusivos principais, ao todo, que podem se estabelecer durante a secagem de meios porosos. A determinação de tais mecanismos é útil no sentido de obter informações qualitativas e quantitativas a respeito do transporte de umidade em meios porosos, principalmente, na investigação dos resultados de cinética de secagem.

Os resultados da estimativa da difusividade efetiva para os mecanismos de transferência de massa para uma única partícula e para o meio são apresentados nas Tabelas 6.4 e 6.5, respectivamente, para $T_g = 40^\circ\text{C}$, $v_g = 3,5 \text{ m s}^{-1}$. A difusão de vapor e a efusão foram calculados pelas Equações (2.21) e (2.22), respectivamente, e a difusão de líquido pela relação de Arrhenius (Equação 2.27). Para a estimativa dos parâmetros da correlação de Arrhenius, a Equação 2.27 foi incorporada ao modelo difusivo. A solução analítica do modelo (Equação 2.42) foi utilizada (CRANK, 1975) considerando os 2000 primeiros termos da série. A solução analítica foi obtida com base no uso das condições de contorno do tipo “impermeável” (Equação 2.38) e de “equilíbrio” (Equação 2.39). A difusão efetiva de Knudsen não foi calculada para os meios porosos, visto que este mecanismo não é significativo para sistemas constituídos majoritariamente de macroporos.

A partir dos dados apresentados nas Tabelas 6.4 e 6.5, observa-se que nem a porosidade do meio nem o diâmetro de partícula não influenciam expressivamente na difusão ordinária de vapor. O motivo que confere estes resultados é que todos os meios porosos apresentam uma estrutura com características próximas, conforme mostraram os resultados do Capítulo 3. Em outras palavras, o vapor não encontra dificuldades adicionais ao se movimentar em um meio na qual a porosidade é reduzida em 7%, por exemplo.

Tabela 6.4: Mecanismos de transferência de massa para uma única partícula ($T_g = 40^\circ\text{C}$, $v_g = 3,5 \text{ m s}^{-1}$).

d_p [mm]	$D_{\text{eff},v}$ [m^2/s]	$D_{\text{eff},k}$ [m^2/s]	$D_{\text{eff},l}$ [m^2/s]	E_a [kJ/mol]	K_n [-]
2,80	$5,1 \times 10^{-6}$	$1,7 \times 10^{-7}$	$1,1 \times 10^{-9}$	3,1	0,11
3,35	$5,2 \times 10^{-6}$	$1,9 \times 10^{-7}$	$1,5 \times 10^{-9}$	2,1	0,10
4,00	$5,3 \times 10^{-6}$	$2,1 \times 10^{-7}$	$1,9 \times 10^{-9}$	1,8	0,09

Fonte: Pessoal (2014).

Tabela 6.5: Mecanismos de transferência de massa para um meio poroso ($T_g = 40^\circ\text{C}$, $v_g = 3,5 \text{ m s}^{-1}$).

ϵ_m [%]	$D_{\text{eff},v}$ [m^2/s]	D_0 [m^2/s]	$D_{\text{eff},l}$ [m^2/s]	E_a [kJ/mol]
40	$4,9 \times 10^{-6}$	$8,8 \times 10^{-7}$	$1,9 \times 10^{-8}$	10,1
44	$5,0 \times 10^{-6}$	$7,9 \times 10^{-7}$	$1,7 \times 10^{-8}$	9,9
47	$5,1 \times 10^{-6}$	$7,2 \times 10^{-7}$	$1,5 \times 10^{-8}$	10,0

Fonte: Pessoal (2014).

Convém ressaltar que a difusividade de vapor estimada está apenas uma ordem de grandeza menor do que a difusividade de vapor no ambiente ($D_{v,0}$), a qual é da ordem de $1 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Dessa maneira, uma vez que a difusão ordinária de vapor é influenciada pela estrutura interna dos meios porosos e estes, por sua vez, apresentaram características similares para cada meio poroso analisado, a maneira com que a umidade se difunde no seu interior para sua superfície pode ser inferida como a mesma para ambos os casos analisados. A proximidade entre os valores da difusividade de vapor ordinária encontrados, associada ao fato de que este fenômeno apresentou valores mais expressivos quando comparado com os demais mecanismos, sugere que este não é o fenômeno limitante da secagem dos meios porosos nas condições operacionais estudadas.

Apesar da difusividade efetiva de vapor ser o mecanismo de transferência de massa preponderante nos meios porosos e em uma única partícula, conforme mostram os resultados das Tabelas 6.4 e 6.5, a difusão de umidade na fase líquida é o limitante. Para materiais constituídos por macroporos, a efusão não é significativa, pois os poros são grandes o suficiente para permitir que o caminho livre médio das moléculas seja menor do que o tamanho médio dos poros (BAINI e LANGRISH, 2008). A difusividade efetiva de líquido, por sua vez, é duas ordens de grandeza menor do que a difusividade efetiva de vapor para os meios porosos e três ordens de grandeza para as partículas. Por outro lado, a efusão de vapor se estabelece na secagem das partículas de alumina ativada, uma vez que o diâmetro médio dos poros se encontra na faixa de diâmetro de 2 a 50 nm, propícia para que a difusão de Knudsen ocorra. Isso sugere que a umidade, ao se difundir nos interstícios da matriz porosa na forma de vapor, pode se deparar com uma determinada estrutura interna que influencie na colisão das moléculas de vapor d'água com as paredes dos poros.

Considerando o transporte de umidade na fase vapor, a efusão é o mecanismo difusivo limitante, sendo influenciada pelas características da partícula, conforme mostra a Tabela 6.4. Para as partículas de 4 mm de diâmetro, por exemplo, nas quais os poros são menos estreitos, a colisão das partículas de vapor d'água com a parede é menor e a resistência à transferência do vapor também o é, quando compara-se os resultados aos da partícula de menor diâmetro ($d_p = 2,80$ mm). Consequentemente, a difusividade apresenta valores mais elevados, mesmo considerando que todas as moléculas são dotadas da mesma velocidade (velocidade média molecular). Em rápida consulta aos dados da Figura 6.12, novamente, é possível verificar que umidade é evaporada mais rapidamente para meios porosos constituídos com os maiores diâmetros de partícula (meios com maior porosidade, conforme verificado no capítulo 3). Este fato comprova os resultados da Tabela 6.4, nos quais a efusão de vapor é mais elevada para partículas de maiores diâmetros. Mesmo que a difusão de Knudsen esteja presente na secagem dos meios porosos constituídos de esferas de alumina, segundo os resultados da distribuição de poros das partículas e da literatura (BAINI e LANGRISH, 2008), este ainda pode não ser o mecanismo de transferência de massa limitante na secagem.

A presente análise é reforçada com base nos baixos valores de número de Knudsen (K_n) obtidos. Dos resultados da Tabela 6.4, observa-se que os valores de K_n são inferiores à unidade para todos os casos apresentados. Isso indica que a difusão de Knudsen não é um mecanismo difusivo significativo (apesar de estar presente na secagem), mas sim que outro mecanismo difusivo limita a migração de umidade no interior da partícula, assim como para um conjunto dessas partículas (meio poroso): a difusão efetiva de líquido. Este fato está de

acordo com a “Lei de Kelvin” da condensação, que afirma que para materiais com tamanho de poros menores do que 10 nm, o movimento da umidade no interior da partícula está relacionado com os efeitos capilares, ou seja, o transporte de umidade nos poros se dá, principalmente, na forma de líquido.

Constata-se, dessa forma, que o processo de secagem no período à taxa de secagem decrescente (ou segundo período de secagem) é controlado pela difusão de líquido. Resta-se conhecer, neste momento, qual mecanismo de difusão efetiva de líquido é o limitante do processo. Devido às características higroscópicas do material, dois mecanismos difusivos de líquido podem se estabelecer no processo de secagem de partículas de alumina: a difusividade efetiva superficial e a difusividade efetiva de líquido (ordinária).

A difusividade efetiva de líquido ordinária pode estar relacionada à capilaridade devido à movimentação de líquido no interior da matriz porosa ser também influenciada pela ação capilar (KEEY, 1992; CHEN, 2008). De fato, para materiais não higroscópicos (como alguns polímeros), o segundo período da secagem de um leito fixo constituído por estes materiais está relacionado com os efeitos capilares (SUHERMAN, PEGLOW e TSOTSAS, 2006). No caso de um meio poroso constituído de partículas de alumina ativada caracterizadas como higroscópicas, a difusividade efetiva de líquido poderá ocorrer na superfície dos poros.

Analisando-se a questão do meio poroso, preliminarmente, e novamente com base na “Lei de Kelvin”, os efeitos capilares podem ser negligenciados para materiais com tamanho de poros maiores do que 10 nm. Segundo a determinação do diâmetro dos poros dos meios, conforme apresentado no Capítulo 3, a capilaridade, dessa forma, pode ser considerada desprezível. Em adição a esta análise, parece improvável que o fluxo capilar pode ser mantido no canal de poros abertos, uma vez que o líquido é “empobrecido” pela fase gasosa. O “empobrecimento” da fase líquida deve-se ao aumento do transporte turbulento de calor e massa nos intertúncios do meio poroso, favorecendo, conseqüentemente, a evaporação da água. Isto não é inesperado, uma vez que a velocidade intersticial ($v_i = 2,45 \text{ m s}^{-1}$) é consideravelmente maior do que a velocidade superficial ($v_s = 0,98 \text{ m s}^{-1}$, medida abaixo da base do leito). Logo, no interior do meio poroso, o único mecanismo de transferência de massa restante é a difusão superficial de líquido, estabelecida a partir de um gradiente de concentração de líquido. O movimento de líquido também pode ser ocasionado devido à pressão osmótica e ao vapor condensado entre as pontes de líquido (STRUMILLO e KUDRA, 1986), entretanto, são poucos significativos frente à difusividade efetiva superficial de líquido.

Reforçando estas análises, com base na Tabela 6.5, é possível observar também que os valores estimados da energia de ativação são inferiores a 13 kJ/mol, conforme descrito por Baini e Langrish (2008). Estes baixos valores de energia de ativação indicam que difusão superficial das moléculas de líquido ao longo da superfície dos capilares é o mecanismo de transferência de massa limitante no processo de secagem. Neste caso, as moléculas de líquido interagem fortemente com as paredes dos poros, movimentando-se ao longo destas durante a secagem. Segundo Baini e Langrish (2008), o que comprova, de fato, a difusão superficial como fenômeno limitante é que os baixos valores de energia de ativação que foram obtidos são menores do que aquele valor de energia de ativação necessária para evaporar a água livre (45 kJ/mol). Isso implica que umidade é principalmente transportada ao longo das paredes dos capilares por meio de interações químicas e físicas com o sólido. Além disso, a difusão superficial de líquido como mecanismo de transferência de umidade preponderante na secagem de partículas de alumina é coerente, conforme mostraram os resultados de isotermas de equilíbrio (Capítulo 4), que demonstraram as características adsorptivas destes materiais.

Assim como estimados para o meio poroso, os valores de energia de ativação para as partículas também são inferiores àqueles necessários para que a evaporação da água pura ocorra (Tabela 6.4). Em outras palavras, não há barreira significativa para o transporte de líquido por difusão ordinária através da partícula. Assim, a difusividade efetiva superficial de líquido é também, neste caso, o mecanismo de transferência de massa limitante na secagem. Esta afirmação pode ser comprovada a partir das isotermas de sorção. Conforme apresentado no Capítulo 4, em uma atmosfera com 75% de umidade relativa a uma temperatura de 20°C, a umidade de equilíbrio da alumina ativada é igual a 210 kg água por kg de material seco, o que mostra uma forte afinidade deste material com a água. Em contrapartida, para materiais poliméricos não-higroscópicos como o PVC e o HDPE, a umidade de equilíbrio em um ambiente com as mesmas condições é igual a 2,4 g de água por kg de material seco e igual a $8,4 \times 10^{-4}$ g de água por kg de material seco, respectivamente (AUBIN et al., 2012; SUHERMAN, PEGLOW e TSOTSAS, 2010). O principal mecanismo de secagem destes materiais, segundo os mesmos autores, é a difusão efetiva de vapor.

Com respeito à influência das características do meio e das partículas na difusividade efetiva superficial de líquido, a partir dos dados apresentados nas Tabelas 6.4 e 6.5, observa-se que as características das partículas e do meio influenciam na maneira como líquido é difundido ao longo dos poros. A princípio, esperava-se para os meios porosos que, com o aumento da porosidade, a difusividade efetiva de líquido fosse maior devido a permeabilidade de fluido aumentar com o aumento do tamanho de poros (e, conseqüentemente, como

aumento da porosidade) e devido a uma maior mistura turbulenta, como já discutido. Entretanto, os resultados mostram exatamente o contrário, que a resistência à difusão de líquido é mais significativa para o meio de maior porosidade (constituído de diâmetro de partícula maior), visto que a difusividade efetiva de líquido é menor para meio com maior porosidade. Lembrando que a difusão é inversamente proporcional à resistência imposta por um determinado material, estes resultados revelam-se coerentes com a literatura (TREYBAL, 1980). Dessa forma, a difusividade efetiva de líquido é principalmente controlada pela resistência à transferência de massa imposta pelas características das partículas, não pela mistura (meio poroso). Em complemento a esta discussão, a difusividade efetiva de líquido da partícula é uma ordem de magnitude menor do que a difusividade de líquido no meio poroso.

Interpretando o parâmetro D_0 como a mobilidade de líquido através dos interstícios da matriz sólida, é possível constatar que a movimentação de líquido nos poros é maior para menor porosidade de meio, como mostra os resultados da Tabela 6.5. Assim, em meios porosos constituídos de partículas com menores diâmetros, a resistência imposta ao líquido pela própria estrutura do meio é menor e a reposição de umidade na superfície se dá de maneira mais acelerada, o que favorece um maior fluxo de vapor nessa região.

Com base nestas discussões e nos valores estimados dos mecanismos difusivos de transferência de umidade (Tabelas 6.4 e 6.5), para uma análise inicial, parece intuitivo inferir que uma única partícula pode representar a cinética de secagem de uma camada delgada (1 cm) de um meio poroso, visto que a cinética de secagem destes meios é limitada pela difusão superficial de líquido no interior das partículas de alumina. No entanto, a secagem de uma única partícula (no leito fixo) é influenciada por uma população de partículas (pontos de contato). Assim, a resistência à transferência de umidade é aditiva, as condições do gás no leito não são bem definidas e algumas partícula não estão completamente exposta ao gás.

É mais apropriado, neste caso, considerar que ambos os mecanismos de transferência de umidade são importantes (das partículas e do meio poroso), bem como a influência de ambas as características do meio e das partículas no processo de secagem, sendo a difusão de superfície na partícula a que limita a secagem dos leitos fixos estudados.

Diante das discussões apresentadas, a difusividade efetiva, dessa forma, pode ser tratada como um parâmetro efetivo global, ou seja, função de todos os mecanismos efetivos internos de transferência de umidade, na forma:

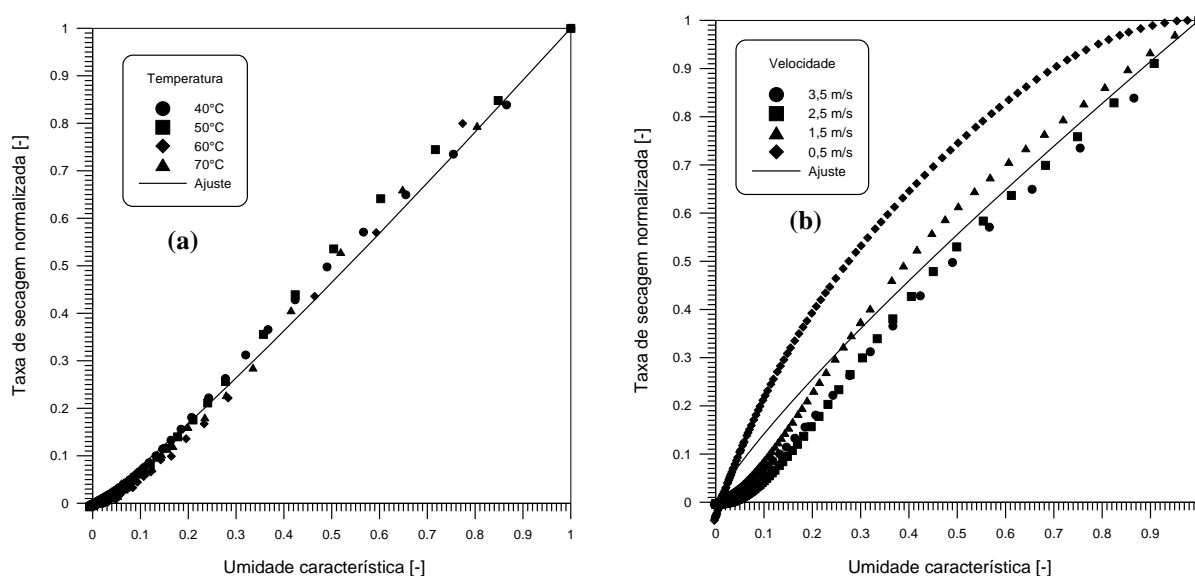
$$\frac{1}{D_{\text{eff},G}} = \frac{1}{D_{\text{eff},k}} + \frac{1}{D_{\text{eff},v}} + \frac{1}{D_{\text{eff},l}} + \frac{1}{D_{\text{eff},s}} \quad (6.13)$$

6.3.3 Curva característica de secagem

Apesar de sua simplicidade, o modelo de curva característica de secagem (CCS) pode ser útil para complementar os resultados apresentados até o presente momento, mas, principalmente, reforçar as análises a respeito da influência das condições operacionais e das características dos meios porosos na cinética de secagem. Os cálculos do modelo CCS tiveram como base as Equações (2.94) a (2.97).

As Figuras 6.24 (a) e (b) trazem as curvas de taxa de secagem generalizada para a temperatura e velocidade do ar de 40°C e 3,5 m s⁻¹, respectivamente, considerando $d_p = 2,80$ mm. Como é possível verificar, o conceito da curva normalizada de secagem pode ser aplicado somente para algumas situações. Segundo o modelo, a forma de uma curva generalizada de secagem para um determinado material é única e independente da temperatura, velocidade e umidade do gás (LANGRISH, 2008). As curvas normalizadas de secagem para um determinado material e para diferentes condições operacionais deverão ser similares segundo esta hipótese.

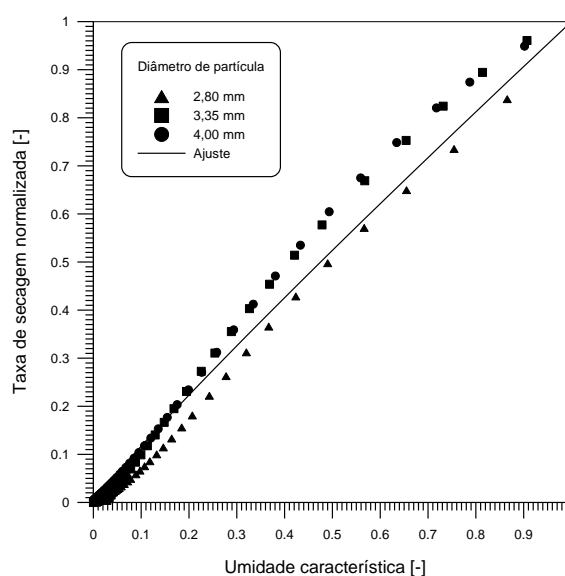
Figura 6.24: Curvas normalizadas de secagem: (a) temperatura do gás; (b) velocidade do gás.



Fonte: Pessoa (2014).

A partir dos resultados apresentados, constata-se que o modelo da curva característica de secagem se aplica perfeitamente para uma ampla faixa de temperatura à elevada velocidade do ar ($v_g = 3,5 \text{ m s}^{-1}$), uma vez que não foi possível distinguir diferenças entre as curvas apresentadas na Figura 6.24(a). No entanto, verificou-se na Figura 6.24(b) que uma curva generalizada de secagem pôde ser obtida para a faixa de velocidade do ar estudada a baixas temperaturas (40°C) somente quando $v_g \geq 2,5 \text{ m s}^{-1}$, mas foram observadas diferenças significativas entre as curvas normalizadas para velocidades abaixo deste valor. Da mesma maneira, conforme mostra a Figura 6.25, uma curva normalizada de secagem também não pôde ser identificada para todos os meios porosos estudados para $T_g = 40^\circ\text{C}$ e $v_g = 3,5 \text{ m s}^{-1}$.

Figura 6.25: Curvas normalizadas de secagem para o diâmetro de partícula.



Fonte: Pessoal (2014).

Estabelecendo uma comparação entre as curvas generalizadas apresentadas nas Figuras 6.24 (a) e (b) é possível constatar que a influência da velocidade é mais importante do que a influência da temperatura do ar na cinética de secagem dos meios porosos não-consolidados de partículas de diâmetro igual a 2,80 mm, para velocidades menores do que $2,5 \text{ m s}^{-1}$.

Keey e Suzuki (1974) exploraram as condições nas quais uma curva generalizada de secagem poderá ser obtida. Segundo seu estudo, esta curva poderá ser estabelecida apenas para números de Kirpichev (K_i) menores do que 2, ou seja, quando o material é delgado o bastante e a permeabilidade de vapor é elevada.

Para os dados apresentados na Figura 6.24 (b), a média obtida entre todos os números de Kirpichev considerando o coeficiente de transferência de massa crítico (h_m^*) foi igual a $0,0009 \text{ m s}^{-1}$, valor muito inferior daquele necessário para garantir a curva de secagem normalizada. Para os dados apresentados nas Figuras 6.24 (b) e 6.25, a média de K_i encontrada foi igual a 0,0004 e 0,0003 respectivamente. Apesar dos números de Kirpichev serem muito menores do que 2, uma curva generalizada não pôde ser estabelecida. Dessa forma, o número adimensional de Kirpichev não é adequado para indicar a determinação de uma curva generalizada de secagem considerando os materiais e as metodologias empregadas neste trabalho. Possivelmente, a permeabilidade de vapor é muito elevada e o fluxo de vapor na superfície do matriz porosa é baixo o bastante para conferir números de Kirpichev muito pequenos. Convém ressaltar também que o conceito da CCS é baseado na experimentação e é uma aproximação ao fenômeno de secagem com pouca fundamentação teórica (KEEY, 1992).

Os resultados do ajuste da Equação (2.97) foram satisfatórios apenas para a situação na qual a curva característica pôde ser determinada (Figura 6.24a). Para a taxa normalizada de secagem com relação à variação da temperatura do ar, o valor estimado do parâmetro n foi igual a 1,1, enquanto que para as situações encontradas nos resultados apresentados nas Figuras 6.24(b) e 6.25 os valores foram iguais a 0,84 e 0,93, respectivamente. Quando todas as curvas normalizadas foram utilizados simultaneamente para o ajuste da Equação (2.97), foi estimado um valor de n igual a 0,99. Isso significa, segundo Keey (1992), que o movimento da umidade é dificultado por uma camada externa relativamente impermeável, quando o parâmetro n se aproxima da unidade. Segundo o mesmo autor, quando a secagem é controlada por uma fração da superfície que é úmida, $n = 2/3$.

Referindo-se ao formato das curvas normalizadas, observa-se que estas possuem uma leve concavidade voltada para baixo. Esta forma é melhor verificada para aquelas curvas apresentadas na Figura Figuras 6.24(b), sobretudo para velocidades menores do que $2,5 \text{ m s}^{-1}$. Langrish (2008) também obteve resultados semelhantes para a secagem de materiais celulósicos fibrosos. Segundo o autor, curvas normalizadas que possuem a concavidade voltada para baixo estão relacionadas com a característica linear das curvas de fluxo de vapor no segundo período da secagem, o que pode ser confirmado verificando os dados apresentados de fluxo de secagem (Figuras 6.10 a 6.12). Segundo Langrish (2008), a característica linear deste período está relacionada ao fato de que a secagem é mais limitada pelo movimento de umidade através do leito do que o transporte de umidade que ocorre nos interstícios das partículas, principalmente para leitos espessos. Hallström e Wimmerstedt (1983), por outro lado, obtiveram curvas de secagem para fertilizantes com a concavidade

voltada para cima e, na interpretação destes autores, a secagem é controlada pela difusão de vapor nas partículas.

6.4 Conclusões

Foram obtidos dados de temperatura em função do tempo para diferentes posições axiais ao longo do meio poroso, considerando duas situações: meio poroso saturado de ar e meio poroso insaturado. As curvas experimentais de temperatura exibiram três características distintas. Uma região transiente, que se refere à elevação da temperatura do meio poroso (etapa de aquecimento), até atingir um primeiro patamar, onde a secagem é acelerada e a transferência de calor se dá em regime permanente. Em seguida, uma nova região transiente foi estabelecida quando o meio poroso atinge uma baixa concentração de umidade e a temperatura aumenta até o momento no qual um segundo patamar de temperatura é atingido, indicando a entrada no estado estacionário.

Os ajustes proporcionados pelo modelo de Fourier apresentaram boa concordância com os dados experimentais para ambos os casos analisados. Os resultados da estimação de parâmetros mostraram que a difusividade térmica efetiva é maior para o meio poroso saturado de ar do que para o meio poroso insaturado.

A partir das curvas de fluxo de vapor foi possível observar a existência de dois períodos de secagem para baixas velocidades do ar. Inicialmente, o meio poroso seca à fluxo constante de vapor na superfície, indicando que a convecção é o mecanismo governante nesta etapa do processo. Na etapa seguinte, o processo de secagem ocorre à taxa decrescente, onde a transferência de umidade ocorre mais lentamente, visto que a água deve migrar do interior para superfície do meio poroso por difusão. O fenômeno se encerra quando a umidade existente no material atinge a superfície e o equilíbrio interfacial é estabelecido.

Nas condições operacionais analisadas, verificou-se que a importância da velocidade do gás mostrou-se preponderante em relação à variação da temperatura, indicando a presença da resistência externa na secagem.

A comparação entre dados preditos e observados mostrou que o modelo difusivo com parâmetro variável descreve satisfatoriamente dados de cinética de secagem apenas para a situação na qual a resistência externa não é considerada.

Foi verificado que a imposição de que o equilíbrio é rapidamente atingido na superfície no meio poroso não é fisicamente consistente. Isso foi confirmado pelo fato de que o ajuste proporcionado pelo modelo difusivo quando a condição de contorno do tipo

convectiva foi empregada foi mais satisfatório, sobretudo para a situação na qual a resistência externa à transferência de massa pode ser considerada desprezível (elevada velocidade do ar).

Verificou-se que o mecanismo difusivo que limita a transferência de massa no interior das partículas e do meio poroso é a difusão efetiva superficial de líquido, indicando que umidade é principalmente transportada ao longo das paredes dos capilares através de interações químicas e físicas com o sólido. Entretanto, ambas as características das partículas e dos meios porosos influenciam significativamente a transferência de umidade por difusão.

Segundo o modelo da curva característica de secagem, a influência da velocidade do ar é preponderante com relação à influência da temperatura na cinética de secagem, como indicado pela diferença encontrada entre as curvas normalizadas de velocidade e pela concordância encontrada entre as curvas para a temperatura do ar. Estes resultados, no entanto, podem ser importantes no contexto da secagem de materiais granulares porosos quando outros métodos de secagem forem utilizados, como o leito fluidizado e o leito vibro-fluidizado, por exemplo.

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES DA TESE

O presente trabalho propôs estudar, com base em abordagens experimentais e teóricas, os fenômenos de transferência de calor e massa em meios porosos de geometria cilíndrica e não-consolidados de partículas de alumina ativada quando submetidos a um escoamento monofásico ascendente de ar aquecido.

O conhecimento preliminar das principais propriedades físicas, térmicas e estruturais dos materiais particulados estudados neste trabalho revelou-se muito importante na compreensão do fenômeno de secagem. Os mecanismos de transferência de calor e massa, envolvidos nesta operação, estão intimamente relacionados com as características do material, os quais só podem ser fisicamente melhor compreendidos com análises referentes à estrutura interna dos meios porosos, considerando as configurações empregadas. Estas informações são imprescindíveis para que o desenvolvimento de projetos que envolvam a configuração de leito fixo (secadores, reatores, trocadores de calor, colunas de adsorção) seja bem sucedido.

São de grande relevância para os estudos de secagem, informações a respeito da afinidade do meio poroso com a água, as quais podem ser obtidas a partir das isotermas de equilíbrio de adsorção e dessorção. A partir destes estudos, foi possível verificar que parte da água está ligada à estrutura do sólido, o que o caracteriza como um material higroscópico. Sendo um material caracterizado dessa maneira, no âmbito da dinâmica da secagem, isso sugere que, possivelmente, os mecanismos difusivos de transferência de massa podem limitar toda a transferência de umidade nos instantes finais do processo. Projetar e operar secadores de acordo com as características de secagem de um material (se a secagem é controlada por mecanismos internos de transferência de massa, neste caso) é importante para um adequado consumo energético do equipamento e para uma melhor eficiência do processo.

Quanto à verificação da aproximação do sistema para a condição de camada delgada, esta é uma análise muito complexa devido a inúmeros fatores. A aproximação do problema para esta condição depende tanto das propriedades e características do material a ser seco, quanto das condições operacionais do ar de secagem. Em adição, a estrutura do meio poroso determina as condições de escoamento do gás e, por conseguinte, as características de transferência de calor e massa. Deste modo, ainda é difícil compreender com clareza em quais situações o sistema pode ser aproximado para a condição de camada delgada. Quando a

utilização de uma camada muito fina de material é impraticável, em termos experimentais, possivelmente a definição de um elemento de volume representativo do sistema pode ser útil, apesar de se não saber ainda com clareza qual a melhor forma de defini-lo. A camada delgada, no entanto, ainda é útil no sentido de auxiliar na simplificação da modelagem matemática do processo de secagem.

Os estudos de transferência de calor e massa em meios porosos com base na formulação pseudo-homogênea ainda necessitam de serem melhor compreendidos para que possam representar satisfatoriamente a realidade física dos fenômenos. Ainda existem muitas simplificações e hipóteses realizadas no modelo a uma fase. Do ponto de vista prático da engenharia, o propósito de se obter modelos coerentes com dados experimentais é obter resultados satisfatórios referentes às aplicações industriais com base na geração de equações para projeto e controle de processos, assim como para a ampliação de escala de equipamentos.

Na representação física da secagem de meios porosos com base no modelo a uma fase, a escolha da condição de contorno condizente com a realidade do fenômeno é primordial para que haja menores desvios entre dados preditos e observados experimentalmente. Na secagem, os parâmetros de transporte são efetivos e englobam uma série de mecanismos de transporte. Com relação ao transporte de massa, perante os vários mecanismos difusivos de transferência de umidade que estão presentes no processo, um parâmetro difusivo efetivo global é o parâmetro a ser incorporado na formulação pseudo-homogênea dos meios porosos, englobando a difusão de umidade na fase líquida (difusão ordinária de líquido e difusão superficial de líquido), bem como na fase vapor (efusão e difusão ordinária). Quando a solução analítica do modelo a uma fase é utilizada e os parâmetros de transporte necessitam de ser tratados como variáveis ao longo da secagem com base em equações da literatura, uma boa representação dos dados pelo modelo pode ser conseguida, no entanto, os resultados são desprovidos de conotação física.

Finalmente, a partir dos resultados e discussões obtidos do presente trabalho, é possível inferir que a complexidade dos fenômenos de transferência de calor e massa é inerente ao estudo da secagem de meios porosos, mesmo este sendo um tema muito difundido na literatura. Isso porque, muitas questões ainda merecem ser respondidas antes de considerar este tema como resolvido, como por exemplo, a forma com a qual os mecanismos de transferência de calor e massa se arranjam no interior do meio poroso e qual o seu impacto na formulação pseudo-homogênea. Mesmo que as complexidades adicionais dos mecanismos de transporte de calor e massa em meios porosos possam ir além das dificuldades tratadas neste trabalho, acredita-se que este estudo sirva de base para um entendimento mais físico da

secagem de meios porosos. No entanto, nenhuma das dificuldades inerentes ao tema desde trabalho são barreiras para que os problemas multifásicos típicos da engenharia química possam ser resolvidos e que secadores e outros importantes equipamentos que envolvem os fenômenos de transporte em sistemas particulados possam ser projetados e operados com eficiência.

CAPÍTULO 8

SUGESTÕES

Com base nos resultados obtidos e nas análises realizadas neste trabalho, ficam como sugestões para trabalhos futuros:

O estudo da secagem de meios porosos de outra natureza, como por exemplo, fibrosa, em diferentes condições operacionais.

A realização da modelagem matemática da secagem via formulação pseudo-homogênea, considerando o termo evaporativo, a fim de verificar se podem ser obtidos resultados simulados mais representativos.

A análise estatística das estimativas dos parâmetros de transporte com base nas medidas de não-linearidade, com o propósito de obter respostas qualitativas e quantitativas a respeito dos valores estimados dos parâmetros.

A verificação do fenômeno de transporte limitante na secagem (calor ou massa) com base na estimação de números adimensionais (número de Lewis, por exemplo).

A modelagem matemática e simulação dos dados de secagem com base na formulação pseudo-homogênea, considerando a concentração de umidade nas fases líquida e gasosa, separadamente.

A modelagem matemática utilizando o modelo a duas fases com o propósito de investigar se, nesta circunstância, a secagem dos meios porosos estudados também pode ser representativa considerando esta abordagem.

O desenvolvimento de estudos teórico-experimentais de secagem de meios porosos com base na fluidodinâmica computacional (CFD).

REFERÊNCIAS

- ALVAREZ, P. I.; LEGUES, P. A semi-theoretical model for the drying of Thompson seedless grapes. *Drying Technology*, v. 4, p. 1-17, 1986.
- ARNOSTI Jr.; et al.; Equilibrium moisture content of brachiaria brizantha. *Seed Science and Technology*, v. 27, p. 273-282, 1999.
- AUBIN, A.; ANSART, R.; HEMATI, M.; LASUYE, T.; BRANLY, M. Modeling and simulation of drying operation in pvc powder production line: a pneumatic drying model. In Proceedings of the 18th International Drying Symposium (IDS 2012), Xiamen, China, 2012.
- BACELOS, M. S.; JESUS, C. D. F.; FREIRE, J. T. Modelling and drying of carton packaging waste in a rotary dryer. *Drying Technology*, v. 27, p. 927-937, 2009.
- BAINI, R.; LANGRISH, T. A. G. An assessment of the mechanisms for diffusion in the drying of bananas. *Journal of Food Engineering*, v. 85, p. 201-214, 2008.
- BARROZO, M. A. S. *Transferência de calor e massa entre o ar e sementes de soja em leito deslizante e escoamentos cruzados*. 1995. 163 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – PPGEQ, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1995.
- BARROZO, M.A.S.; SILVA, A.A.M.; OLIVEIRA, D.T. The use of curvature and bias measures to discriminate among equilibrium moisture equations for mustard seed. *Journal of Stored Products Research*, v.44, p. 65-70, 2008.
- BASU, S.; SHIVHARE, U. S.; MUJUMDAR, A. S. Models for sorption isotherms for foods: a review. *Drying Technology*, v. 24, p. 917-930, 2006.
- BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. *Fenômenos de transporte*. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2004. 838 p.
- BOERI, C. *et al.* Predicting the drying kinetics of salted codfish (*Gadus Morhua*): semi-empirical, diffusive and neural network models. *International Journal of Food Science and Technology*, v. 46, p. 509-515, 2011.
- BORIES, S. Recent advances in modelisation of coupled heat and mass transfer in capillary-porous bodies. In: MUJUMDAR, A. S.; ROQUES, M. *Drying '89*. New York: Hemisphere Publishing Corporation, p. 46-62.
- BOX, G. E. P.; JENKINS, G. M.; REINSEL, G. C. *Time Series Analysis: Forecasting and Control*. 3. ed. Prentice Hall: Englewood Cliffs, 1994.
- CALÇADA, L. A. *Secagem de materiais granulares porosos*. 1998. 131 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1998.

CALÇADA, L. A.; MANCINI, M. C.; WILDHAGEN, G. R. S. Drying of inorganic particulate compounds. *Drying Technology*, v. 24, p. 349-358, 2006.

CARSLAW, H. S.; JAEGER, J. C. *Conduction of heat in solids*. 2. ed. Oxford: Clarendon Press, 1986. 510 p.

CHEN, X. D.; LIN, S. X. Q.; CHEN, G. On the ratio of heat to mass transfer coefficient for water evaporation and its impact upon drying modeling. *International Journal of Heat & Mass Transfer*, v. 45, p. 4369-4372, 2002.

CHEN, X. D.; PENG, X. F. Modified Biot number in the context of air-drying of small moist porous objects. *Drying Technology*, v. 23, p. 83-103, 2005.

CHEN, X. D. Lower bound estimates of the mass transfer coefficient from an evaporating liquid droplet – the effect of high interfacial vapor velocity. *Drying Technology*, v. 23, p. 59-69, 2005a.

CHEN, X. D. A discussion on a generalized correlation for drying rate modeling. *Drying Technology*, v. 23, p. 415-426, 2005b.

CHEN, X. D. Simultaneous heat and mass transfer. In: SABLANI, S.; RAHMAN, S.; DATTA, A.; MUJUMDAR, A. S. *Handbook of food and bioprocess modeling techniques*. Boca Ranton: CRC Press, 2006a. p. 179-233.

CHEN, X. D. Lewis number in the context of air-drying of hygroscopic materials. *Separation and Purification Technology*, v. 48, p. 121-132, 2006b.

CHEN, X. D. Moisture diffusivity in food and biological materials. *Drying Technology*, v. 25, p. 1203-1213, 2007.

CHEN, X.D. Food drying fundamentals. In *Drying Technologies in Food Processing*; CHEN, X.D., MUJUMDAR, A.S., Eds.; Oxford: Blackwell Pub., 2008.

COUMANS, W. J. Models for drying kinetics based on drying curves of slabs. *Chemical Engineering and Processing*, v. 39, p. 53-68, 2000.

CRANK, J. *The mathematics of diffusion*. 2. ed. Oxford: Clarendon Press, 1975. 414 p.

CREMASCO, M. A. *Fundamentos de transferência de massa*. 2. ed. Campinas: Editora Unicamp, 2008. 725 p.

CUBILLOS, F. A. *et al.* Hybrid-neural modeling for particulate solid drying processes. *Powder Technology*, v. 87, p. 153-160, 1996.

d'AVILA, J. S.; SAMPAIO FILHO, R. *Sistemas particulados*. 1. ed. Aracaju: Unigrafica, 1980. 508 p.

- DINCER, I. Development of a new number (the Dincer number) for forced-convection heat transfer in heating and cooling applications. *International Journal of Energy Research*, v. 20, p. 419-422, 1996.
- DINCER, I.; DOST, S. An analytical model for moisture diffusion in solid objects during drying. *Drying Technology*, v. 12, p. 425-435, 1995.
- DINCER, I.; et al.; Development of a new drying correlation for practical applications. *International Journal of Energy Research*, v. 26, p. 245-251, 2002.
- DINCER, I.; HUSSAIN, M. M. Development of a new Biot number and lag factor correlation for drying applications. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 47, p. 653-658, 2004.
- DUCREUX, O.; NEDEZ, C. *Air and gas drying with AxSorb activated alumina*. AxSorb air and Gas Drying, 2011.
- EFREMOV, G. Mathematical modeling of processes: kinetics of convective drying of fibre materials based on solution of a diffusion equation. *Fibre Chemistry*, v. 30, p. 417-421, 1998.
- EFREMOV, G. Modified quasi-stationary method for drying kinetics of hygroscopic materials. *Journal of Engineering Physics Thermodynamics*, v. 72, p. 420-424, 1999.
- EFREMOV, G.; et al.; Approach to calculation time-dependent moisture diffusivity for thin layered biological materials. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, v. 35, p. 1069-1072, 2008.
- EFREMOV, G.; KUDRA, T. Model-based estimate for time-dependent apparent diffusivity. *Drying Technology*, v. 23, p. 2513-2522, 2005.
- FORTES, M.; OKOS, M. R. Drying theories: their bases and limitations as applied to food and grains. In: MUJUMDAR, A. S. *Advances in drying*. v. 1. New York: Hemisphere Publishing Corporation, 1980. p. 119-154.
- FREIRE, F. B.; BARROZO, M. A. S.; SARTORI, D. J. M.; FREIRE, J. T. Study of drying kinetics in thin layer: fixed and moving bed. *Drying Technology*, v. 23, p. 1451-1464, 2005.
- FREIRE, J. T. *Transferência de calor em meios porosos*. 1979. 223 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1979.
- FREIRE, J. T.; SARTORI, D. J. M. Transferência de calor em sistemas particulados. In: FREIRE, J. T.; GUBULIN, J. C. *Tópicos especiais em sistemas particulados*. v. 2. São Carlos: Editora da UFSCar, 1986. p. 123-191.
- FREIRE, J. T.; TOBINAGA, S. Determinação do coeficiente de difusão para solo arenoso-argiloso de São Carlos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE SISTEMAS PARTICULADOS, 1., 1973, Rio de Janeiro. *Anais...* Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 1973. p. 7-15.

FREIRE, J. T.; TOBINAGA, S. Teoria das misturas. In: ____ . *Tópicos especiais em sistemas particulados*. v. 1. São Carlos: Editora da UFSCar, 1982. p. 05-37.

FYHR, C.; KEMP, I. C. Evaluation of the thin-layer method used for measuring single particle drying kinetics. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, v. 76, parte A, p. 815-822, 2006.

GILRON, J.; SOFFER, A. Knudsen diffusion in microporous carbon membranes with molecules sieving character. *Journal of Membrane Science*, v. 209, p. 339-352, 2002.

HALLSTRÖM, A.; WIMMERSTEDT, R. Drying of porous granular materials. *Chemical Engineering Science*, v. 38, p. 1507-1516, 1983.

HAMILTON, J. D. *Time Series Analysis*. Princeton University Press: Princeton, 1994.

HIMMELBLAU, D. M. *Process Analysis by Statistical Methods*. New York: John Wiley and Sons Inc., 1970. 463 p.

HIMMELBLAU, D. M. Accounts of experiences in the application of artificial neural networks in chemical engineering. *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 47, p. 5782-5796, 2008.

HO, C. K.; WEBB, S. W. A review of porous media enhanced vapor-phase diffusion mechanisms, models, and data – Does enhanced vapor-phase diffusion exist?. *Journal of Porous Media*, v. 1, p. 71-92, 1998.

INCROPERA, F. P.; DeWITT, D. P. *Fundamentos de transferência de calor e de massa*. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003. 698 p.

JAYAS, D. S.; et al.; Review of thin-layer drying and wetting equations. *Drying Technology*, v. 9, p. 551-588, 1991.

KARATHANOS, V. T.; VILLALOBOS, G.; SARAVACOS, G. D. Comparison of two methods of estimation of the effective moisture diffusivity from drying data. *Journal of Food Sciences*, v. 55, p. 218-231, 1990.

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

KEEY, R. B. *Introduction to industrial drying operations*. Oxford: Pergamon Press, 1978. 376 p.

KEEY, R. B. *Drying of loose and particulate materials*. 1. ed. New York: Hemisphere Publishing Corporation, 1992. 504 p.

KEEY, R. B.; SUZUKI, M. On the characteristic drying curve. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 17, p. 1455-1464, 1974.

KEMP, I. C. et al. Methods for processing experimental drying kinetics data. *Drying Technology*, v. 19, 15-34, 2001.

- KERKHOFF, P. J. A. M. Drying, growth towards a unit operation. *Drying Technology*, v. 19, p. 1505-1541, 2001.
- KETELAARS, A. A. J. et al.; Drying kinetics: a comparison of diffusion coefficients from moisture concentration profiles and drying curves. *Chemical Engineering Science*, v. 50, p. 1187-1191, 1995.
- KHATCHATOURIAN, O. A. Experimental study and mathematical model for soya bean drying in thin layer. *Biosystems Engineering*, v. 113, p. 54-64, 2012.
- KOLHAPURE, N. H.; VENKATESH, K. V. An unsaturated flow of moisture in porous hygroscopic media at low moisture contents. *Chemical Engineering Science*, v. 52, p. 3383-3392, 2000.
- KRISCHER, O. Basic laws of moisture movement in drying materials: capillary-water movement and water-vapor diffusion. *VDIZ*, v. 82, p. 1-22.
- LANGRISH, T.A.G. Characteristic drying curves for cellulosic fibres. *Chemical Engineering Journal*, v. 137, p. 677-680, 2008.
- LUIKOV, A. V. Systems of differential equations of heat and mass transfer in capillary-porous bodies (review). *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 18, p. 1-14, 1975.
- MARINOS-KOURIS, D.; MAROULIS, Z. B. Transport properties in the drying of solids. In: MUJUMDAR, A. S. *Handbook of Industrial Drying*. 2. ed. v. 1. New York: Marcel Dekker Inc., 1995. p. 113-160.
- MASSARANI, G. *Aspectos da fluidodinâmica em meios porosos*. Rio de Janeiro: Revista Brasileira de Engenharia, 1989. 96 p.
- MASSARANI, G. *Fluidodinâmica em sistemas particulados*. 2. ed. Rio de Janeiro: E-Papers, 2002. 152 p.
- MASSARANI, G.; SILVA TELLES, A. Aspectos da secagem de material sólido particulado. In: FREIRE, J. T.; SARTORI, D. J. M. *Tópicos especiais em secagem*. v. 1. São Carlos: Editora da UFSCar, 1992. p. 1-39.
- MATEO, J. M.; CUBILLOS, J. A.; ALVAREZ, P. I. Hybrid neural approaches for modeling drying processes for particulate solids. *Drying Technology*, v. 17, n. 4-5, p. 809-823, 1999.
- MAY, B.K.; PERRÉ, P. The importance of considering exchange surface area reduction to exhibit a constant drying flux period in foodstuffs. *Journal of Food Engineering*, v. 54, p. 271-282, 2002.
- MAZZA, M. G. G.; BISCAIA, Jr.; MASSARANI, G. Study of drying of a porous medium using gamma-ray attenuation technique. *Drying Technology*, v. 24, p. 259-267, 2006.
- MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. *Unit Operations of Chemical Engineering*. 7. ed. Boston: McGraw-Hill, 2004. 1152 p.

McCORMICK, P. Y. Solids drying fundamentals. In: PERRY, R. H.; CHILTON, C. H. *Chemical Engineering Handbook*. 5. ed. New York: McGraw-Hill, 1983. sec. 20-4.

MEKO, D. M. Applied time in series analysis. Autocorrelation. Lecture Notes, University of Arizona, GEOS 585A, p. 1-8, 2013.

METZGER, T.; IRAWAN, A.; TSOTSAS, E. Influence of pore structure on drying kinetics: a pore network study. *Fluid Mechanics Transport Phenomena*, v. 53, p. 3029-3041, 2007.

MORAN, M. J.; SHAPIRO, H. N. *Princípios de termodinâmica para engenharia*. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 681 p.

MUJUMDAR, A. S.; DEVAHASTIN, S. Fundamentals principles of drying. In: MUJUMDAR, A. S. *Practical Guide to Industrial Drying*. Montreal: Exergex Corporation, 2000. p. 1-22.

MUJUMDAR, A. S.; MENON, A. S. Drying of solids; principles, classification, and selection of dryers. In: MUJUMDAR, A. S. *Handbook of Industrial Drying*. 2. ed. v. 1. New York: Marcel Dekker Inc., 1995. p. 1-40.

NARIMATSU, C. P. N. *Contribuições ao estudo da secagem em um leito pneumático vertical*. 2004. 261 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – PPGEQ, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

NIZOVITSEV, M. I. et al.; Determination of moisture diffusivity in porous materials using gamma-ray method. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 39, p. 1273-1280, 2008.

PAKOWSKI, Z.; MUJUMDAR, A. S. Basic process calculations and simulations in drying. In: MUJUMDAR, A. S. *Handbook of Industrial Drying*. 3. ed. Boca Raton: Taylor and Francis Group LLC, 2006. p. 54-80.

PEGLOW, M. et al. Measurement of average moisture content and drying kinetics for single particles, droplets and dryers. In *Modern Drying Technology*, v. 2. *Experimental Techniques*; TSOTSAS, E.; MUJUMDAR, A.S., Eds. Weinheim: Willey, 2009, p. 1-71.

PEL, L.; BROCKEN, H.; KOPINGA, K. Determination of moisture diffusivity in porous media using moisture concentration profiles. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 39, p. 1273-1280, 1996.

PELEGRINA, A. H.; CRAPISTE, G. H. Modelling the pneumatic drying of food. *Journal of Food Engineering*, v. 48, p. 301-310, 2001.

PERAZZINI, H.; FREIRE, F. B.; FREIRE, J. T. Drying Kinetics prediction of solid waste using semi-empirical and artificial neural network models. *Chemical Engineering and Technology*, v. 36, p. 1193-1201, 2013.

PERAZZINI, H.; FREIRE, F. B.; FREIRE, J. T. Prediction of residence time distribution of solid wastes in a rotary dryer. *Drying Technology*, v. 32, p. 428-436, 2014.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. *Perry's chemical engineers' handbook*. 7. ed. New York: McGraw-Hill, 1997.

PHILIP, J. R.; de VRIES, D. A. Moisture movement in porous materials under temperature gradient. *Transactions of American Geophysical Union*, v. 38, p. 222-232, 1957.

PIETROBON, C. L. R. *Desenvolvimento de sistemas para a determinação da condutividade térmica*. 1988. 122 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – PPGEQ, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1988.

PRADO, M. M.; SARTORI, D. J. M. Moisture desorption isotherms of seeds having mucilage coating. *Biosystems Engineering*, v. 103, p. 187-197, 2009.

PUTRANO, A.; CHEN, X. D. Spatial reaction engineering approach as an alternative for nonequilibrium multiphase mass-transfer model of drying of foods and biological materials. *AIChE Journal*, v. 59, p. 55-67, 2013.

REYES, A.; ALVAREZ, P. I.; MARQUARDT, F. H. Drying of carrots in a fluidized bed. I. effects of drying conditions and modeling. *Drying Technology*, v. 20, p. 1463-1483, 2002.

SANDER, A.; SKANSI, D.; BOLF, N. Heat and mass transfer models in convection drying of clay slabs. *Ceramics International*, v. 29, p. 641-653, 2003.

SARTORI, D. J. M. *Determinação da condutividade térmica radial em meios porosos*. 1978. 103 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1978.

SCHLÜNDER, E. U. On the mechanism of the constant drying rate period and its relevance to diffusion controlled catalytic gas phase reactions. *Chemical Engineering Science*, v. 43, p. 2685-2688, 1988.

SCHOEBER, W. J. A. H. *Regular regime in sorption processes*. 1976. 183 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Eindhoven University of Technology, Eindhoven, 1976.

SHAH, D. J.; RAMSEY, J. W.; WANG, M. An experimental determination of the heat and mass transfer coefficients in moist, unsaturated soils. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 27, p. 1075-1085, 1984.

SILVA, M. A.; KERKHOF, P. J. A. M.; COUMANS, W. J. Estimation of effective diffusivity in drying of heterogeneous porous media. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 39, p. 1443-1452, 2000.

SOUZA, G. F. M. V. et al.; Drying kinetics of silica gel: statistical discrimination using nonlinearity measures. *Chemical Engineering and Technology*, v. 35, p. 797-802, 2012.

STRUMILLO, F. P.; KUDRA, T. *Drying: principles, applications and design*. Montreux: Gordon and Breach Science Publishers, 1986. 448 p.

SUHERMAN; PEGLOW, M.; TSOTSAS, E. Drying kinetics of granular and powdery polymers. In Proceedings of the 15th International Drying Symposium (IDS 2006), Budapest, Hungary, 2006.

SUHERMAN; PEGLOW, M.; TSOTSAS, E. On the applicability of normalization for drying kinetics. *Drying Technology*, v. 26, p. 90-96, 2008.

SUHERMAN, PEGLOW, M.; TSOTSAS, E. Measurement and modelling of sorption equilibrium curve of water on pa6, pp, hdpe and pvc by using flory-huggins model. *Reaktor*, v.13, p. 89-94, 2010.

SUM, R.; WHITE, M. A. Ceramics and glasses. In: TRITT, T. M. *Thermal conductivity: theory, properties and applications*. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2004. p. 239-254.

THIBAUT, J.; ALVAREZ, P. I.; BLASCO, R.; VEGA, R. Modeling the mean residence time in a rotary dryer for various types of solids. *Drying Technology*, v. 28, p. 1113-1141, 2010.

THOMÉO, J. C.; FREIRE, J. T. Heat transfer in fixed bed: a model non-linearity approach. *Chemical Engineering Science*, v. 55, p. 2329-2338, 2000.

TOBINAGA, S.; FREIRE, J. T. Escoamento de água em solos não saturados. In: FREIRE, J. T.; TOBINAGA, S. *Tópicos especiais em sistemas particulados*. v. 1. São Carlos: Editora da UFSCar, 1982. p. 133-166.

TREYBAL, R. E. *Mass transfer operations*. 3. ed. New York: McGraw-Hill, 1980. 784 p.

TROGUL, H.; ARSLAN, N. Moisture sorption behavior and thermodynamic characteristics of rice stored in a chamber under controlled humidity. *Biosystems Engineering*. v. 95, p. 181-195, 2006.

van der WEL, G. K.; ADAN, O. C. G. Moisture in organic coatings – a review, *Progress in Organic Coatings*, v. 37, p. 1-14, 1999.

van MEEL, D. A. Adiabatic convection batch drying with recirculation of air. *Chemical Engineering Science*, v. 9, p. 36-48, 1958.

van der SMAN, R. G. M. Simple model for estimating heat and mass transfer in regular-shaped foods. *Journal of Food Engineering*, v. 60, p. 383-390, 2003.

VORTMEYER, D.; SCHAEFER, R. J. Equivalence of one and two-phase models for heat transfer processes in packed beds: one dimensional theory. *Chemical Engineering Science*, v. 29, p. 485-491, 1974.

WANG, W.; CHEN, G.; MUJUMDAR, A. S. Physical interpretation of solids drying: an overview on mathematical modeling research. *Drying Technology*, v. 25, p. 659-668, 2007.

WHITAKER, S. Simultaneous heat, mass transfer, momentum transfer in porous media; a theory of drying. *Advances in Heat Transfer*, v. 13, p. 119-203, 1977.

YAMAMOTO, S. A short-cut method for determining concentration dependent diffusivity in liquid foods and polymer solutions from regular regime drying curves. *Drying Technology*, v. 19, p. 1479-1490, 2007.

YANG, W-C. Flow through fixed beds. In: _____. *Handbook of fluidization and fluid-particle systems*. New York: Marcel Dekker Inc., 2003. p. 29-52.

ZHANG, J.; DATTA, A. K. Some considerations in modeling moisture transport in heating of hygroscopic materials. *Drying Technology*, v. 22, p. 1983-2008, 2004.

ZOGZAS, N. P.; MAROULIS, Z. B. Effective moisture diffusivity estimation from drying data. A comparison between various methods of analysis. *Drying Technology*, v. 14, p. 1543-1573, 1996.

ZOTIN, M. F. *O efeito de parede em colunas de recheio*. 1985. 85 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – PPGEQ, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1985.