

CINÉTICA DE SECAGEM DE MATERIAIS GRANULARES POROSOS

H. PERAZZINI, F. B. FREIRE e J. T. FREIRE

Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: freire@ufscar.br

RESUMO – No presente trabalho, a cinética de secagem de meios porosos não-consolidados de partículas de alumina de diferentes características foi estudada experimentalmente em um secador de leito fixo e camada delgada. Foi analisada a influência da temperatura e da velocidade do ar, bem como das características estruturais dos meios porosos na cinética de secagem. Dados de umidade em função do tempo foram preditos por modelos fundamentados na formulação pseudo-homogênea da transferência de massa, considerando diferentes condições de contorno. Parâmetros de transporte de massa foram estimados e correlacionados com as condições operacionais. A partir dos dados experimentais e dos resultados de simulação, verificou-se que a secagem dos meios porosos é influenciada tanto pelos fenômenos convectivos quanto pelos difusivos de transferência de massa. Verificou-se que a variação da velocidade mostrou-se preponderante na cinética de secagem.

1. INTRODUÇÃO

Materiais granulares porosos, como as partículas de alumina ativada, são muito utilizados em operações que envolvem a dessorção do ar úmido em processos de secagem. O vapor d'água existente no ar é usualmente removido quando este percola uma coluna de adsorção recheada com material adsorvente. Quando saturadas de umidade, as colunas de adsorção precisam ser regeneradas termicamente, mediante secagem, para que possam ser novamente utilizadas na dessorção do ar. O entendimento do processo de secagem de colunas de adsorção, no entanto, é bastante complexo, sobretudo pelo fato de que o sistema se comporta como um meio poroso, englobando a complexidade da interação entre os fenômenos de transferência de momento, calor e massa, tipicamente inerentes a este sistema. Para que se possa compreender melhor a complexidade da interação entre estes fenômenos, e assim desenvolver sistemas eficientes de secagem de colunas de adsorção, a modelagem matemática é usualmente empregada. Existem diferentes modelos matemáticos para descrever o processo de secagem. Geralmente, estes modelos são constituídos de um sistema de equações diferenciais parciais provenientes de balanços globais de massa e energia com uma série de parâmetros a serem determinados. Quando a hipótese de camada delgada é satisfeita, são considerados desprezíveis os gradientes de temperatura, bem como os termos fenomenológicos associados a eles. Dessa forma, apenas o transporte macroscópico de umidade é considerado na modelagem matemática, sendo o modelo difusivo, fundamentado na Lei de Fick da difusão, o mais utilizado para descrever dados experimentais de cinética de secagem.

Para prever dados experimentais de umidade em função do tempo com base no modelo difusivo, a difusividade efetiva é um parâmetro que é necessário ser conhecido. Quando a solução analítica do modelo é conveniente de ser empregada para uma geometria específica, a difusividade efetiva é estimada com base no modelo de Crank (Crank, 1975), considerando que o equilíbrio instantâneo entre as fases é atingido rapidamente (Equação 1) ou quando a resistência externa é considerada (Equação 2). Nestas Equações, X a umidade em base seca, X^* é a umidade adimensional, X_{eq} a umidade adimensional, X_0 a umidade inicial, n o número de termos da série, t o tempo de secagem, L a espessura do meio poroso, Bi_m o número de Biot mássico, λ o autovalor e $D_{eff,G}$ a difusividade efetiva global (Freire et al., 2014).

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

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

No entanto, segundo Chen (2007), uma série de controvérsias pode ser identificada na literatura, visto que as suposições físicas que são incorporadas nas soluções analíticas dos modelos. Por exemplo, a geometria do sistema a ser considerada, o número de termos da série infinita necessário a ser utilizado, o estado físico que a difusividade deva representar a umidade (líquido ou vapor), a variabilidade da difusividade efetiva ao longo da secagem, as condições de simetria geométrica impostas na solução do modelo, a relação deste parâmetro com as condições operacionais, as considerações a respeito do número mássico de Biot (finito ou infinito), condições iniciais e de contorno, entre outros. Dentro deste contexto, o objetivo do presente trabalho foi obter dados experimentais de cinética de secagem de materiais particulados inorgânicos e simular estes dados com base no modelo difusivo, considerando as suposições físicas adequadas para que uma boa aproximação entre dados preditos e observados possa ser obtida.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos de secagem foram realizados em um secador de leito fixo e camada delgada, conforme descrito no trabalho de Freire et al. (2005). Nos estudos de secagem, foi utilizado um meio poroso não-consolidado de partículas de alumina de 2,80 mm de diâmetro. O meio poroso possuiu altura de 1 cm e diâmetro interno de 10 cm. A espessura ideal do meio para que o sistema fosse aproximado para camada delgada foi determinada em experimentos preliminares. Estes experimentos compreenderam na determinação da cinética de secagem de meios porosos de diferentes espessuras e na obtenção da temperatura em diferentes posições axiais do meio. Foram encontradas diferenças entre dados de umidade e temperatura em função do tempo quando a espessura do meio poroso foi aumentada em 1 cm. A partir destes resultados, a espessura inicial de 1 cm foi adotada como critério para o estudo em camada delgada. Para garantir a máxima saturação de água possível do meio poroso no início do processo de secagem,

as partículas de alumina foram submetidas a uma coluna de água de 80 cm de altura. A água, sob pressão, percola os poros disponíveis da partícula, expulsando o ar contido nos interstícios. Nos experimentos de secagem, o meio poroso de massa inicial conhecida foi submetido a um escoamento monofásico ascendente de ar aquecido e sua massa foi aferida em intervalos de tempo pré-estabelecidos em uma balança analítica. Esse procedimento se repetiu até o momento no qual se constatou que não havia variação significativa na massa. 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. As condições nas quais os estudos de secagem foram realizados obedeceram às seguintes faixas operacionais: $40 \leq T_g$ (temperatura do ar, $^\circ\text{C}$) ≤ 70 ; $0,5 \leq v_g$ (velocidade do ar, m/s) $\leq 3,5$; $0,4 \leq \varphi$ (umidade relativa do ar, %) ≤ 20 ; $29 \leq X_0$ (% base úmida) ≤ 31 . Informações adicionais a respeito dos experimentos de secagem podem ser encontradas no trabalho de Freire et al. (2014).

3. ANÁLISE DOS RESULTADOS

As Figuras 1a e 1b apresentam dados preditos e observados de umidade em função do tempo para os primeiros trinta minutos de secagem considerando duas condições distintas de velocidade do ar para uma mesma temperatura: maior velocidade (3,5 m/s) e menor velocidade do ar (0,5 m/s), respectivamente. Observa-se que o ajuste predito pelo modelo difusivo (Equação 1) é dependente do número de termos utilizados na simulação, sendo os desvios entre dados preditos e observados minimizados quando $n = 2000$. Para a situação na qual apenas um termo da série é utilizado ($n = 0$), o ajuste é prejudicado, principalmente nos instantes iniciais da secagem. Os desvios são mais significativos entre os dados obtidos para a menor condição de velocidade empregada. Com base nos resultados apresentados na Figura 1b, é possível observar que a diferença entre a umidade adimensional predita pelo modelo difusivo quando apenas um e vários termos da série infinita são utilizados se estende até um período de tempo de aproximadamente 20 min, enquanto que para a outra situação ($v_g = 3,5$ m/s), a diferença é observada para um período de tempo menor do que 5 min. É importante, dessa forma, que o modelo difusivo seja resolvido com uma quantidade de termos da série tal que minimize os desvios entre os dados preditos e observados, principalmente em $t = 0$.

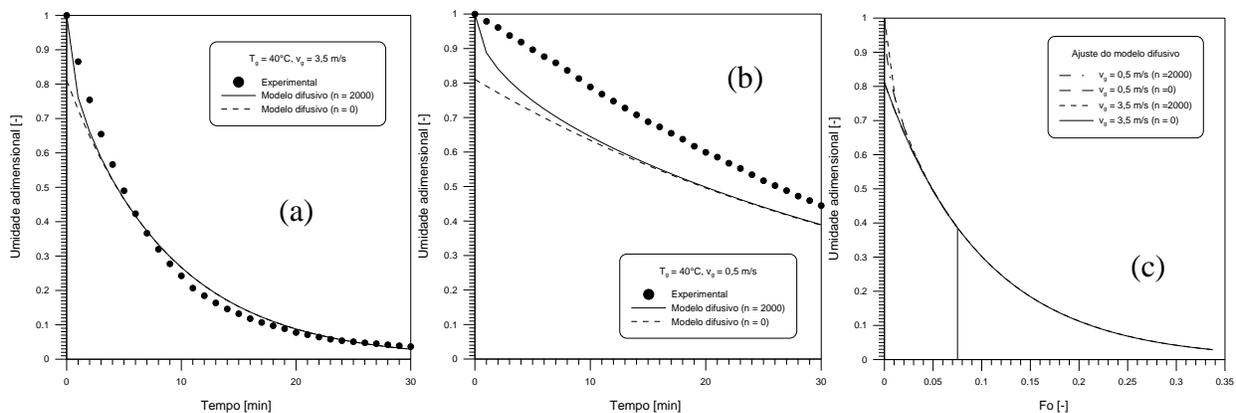


Figura 1 – Dados preditos e observados de umidade em função do tempo se resistência externa: (a) $v_g = 3,5$ m/s; (b) $v_g = 0,5$ m/s; (c) equivalência entre as curvas simuladas pelo modelo difusivo com base no número de Fourier.

Com relação ao ajuste proporcionado pelo modelo difusivo (Equação 1) quando a resistência externa é considerada desprezível, isto é, $Bi_m = \infty$, este é mais satisfatório para a secagem realizada para maiores velocidades do ar, como esperado (Figura 1a). Isso porque, a elevada velocidade do ar empregada faz com que o coeficiente de transferência de massa entre a superfície superior do meio poroso e o ar seja elevado o suficiente para que a condição de contorno do tipo convectiva possa ser dispensada para este caso. Entretanto, a hipótese de que a superfície da matriz porosa atinge instantaneamente o equilíbrio com a fase fluida parece não ser adequada, uma vez que o modelo difusivo, considerando esta suposição, subestima os dados de cinética de secagem e superestima estes mesmos dados com a progressão do tempo. Mesmo submetendo o meio poroso a ser seco a um escoamento elevado de gás em sua superfície inferior (o que leva a valores ainda maiores de velocidade intersticial) não foi suficiente para garantir um elevado fluxo de vapor interfacial para que o equilíbrio pudesse ser considerado pelo modelo. É interessante notar (Figura 1c) que 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 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 obtida uma dependência exponencial da difusividade efetiva com a velocidade do ar (Figura 2).

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 2 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. Considerando a difusividade efetiva 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, 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 ao longo do tempo 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 o meio poroso passa a exercer influência significativa na secagem (principalmente quando a umidade está no estado vapor), o gradiente de concentração é muito pequeno quando o comparado no início do processo. Com o intuito de identificar a variação da difusividade efetiva ao longo da secagem, utilizou-se o modelo proposto por Efremov et al. (2008). O modelo, fundamentado na formulação pseudo-estacionária (Efremov, 1998 e 1999), é baseado na Equação (1) e é constituído de uma série de equações que tratam a dependência da difusividade efetiva com o tempo de secagem. Os resultados estão apresentados na Figura 3 para as duas condições de velocidade do ar analisadas.

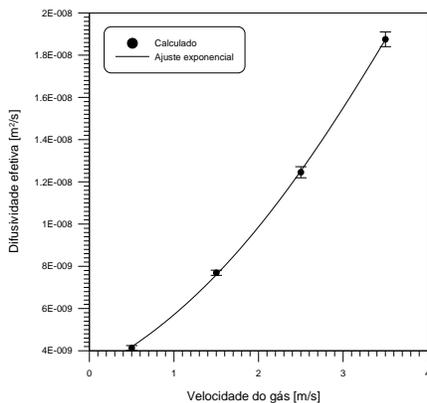


Figura 2 – Difusividade efetiva em função da velocidade do ar.

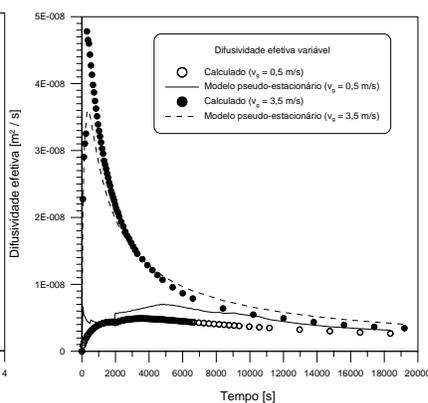


Figura 3 – Difusividade efetiva em função do tempo de secagem.

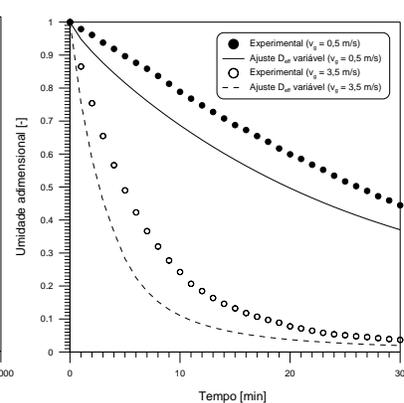


Figura 4 – Ajuste do modelo difusivo considerando a difusividade efetiva variável.

Conforme mostram os resultados da Figura 3, a difusividade efetiva varia significativamente com o tempo de secagem, o que indica a influência do conteúdo de umidade do material e também da temperatura. A difusividade é maior principalmente nos instantes iniciais da secagem, onde um patamar é atingido e os gradientes de concentração são elevados. Após este patamar, devido à baixa concentração de umidade, a difusividade diminui até o término da secagem. Observa-se que os dados calculados de difusividade efetiva a partir de correlações sugeridas no trabalho de Efremov et al. (2008) não são equivalentes àqueles determinados com base na formulação pseudo-estacionária. Como resultado, quando o modelo difusivo é resolvido considerando os dados de difusividade efetiva variável com o tempo, o ajuste global é melhorado apenas para o experimento no qual a resistência externa é considerada ($v_g = 0,5$ m/s), conforme

mostra a Figura 4. Possivelmente, outro método possa fornecer resultados mais satisfatórios. No entanto, estes resultados são importantes no sentido de mostrar que a difusividade efetiva é um parâmetro que não deve ser considerado como constante ao longo da secagem. Uma vez a difusividade variando com o tempo, este fato pode ser um forte indicativo de que o problema é não-linear, bem como os parâmetros do modelo difusivo, como mostrado em outros trabalhos (Freire et al., 2005). Isso implica que a hipótese de que a difusividade efetiva é um parâmetro constante não é fisicamente consistente, visto que a umidade do meio varia com o tempo e com a posição axial. No entanto, acredita-se que é bastante difícil a obtenção de uma solução analítica do modelo difusivo quando o coeficiente de difusão depende localmente do conteúdo de umidade, podendo esta chegar a uma equação algébrica complexa e de complicada resolução. Deste modo, optou-se por realizar a simulação dos dados ainda utilizando a solução analítica do modelo difusivo, mas com uma condição de contorno que representasse satisfatoriamente os experimentos de secagem. As Figuras 5a e 5b apresentam a comparação típica entre dados observados e os preditos pelo modelo difusivo no qual a resistência externa à transferência de massa é considerada no problema (Equação 2).

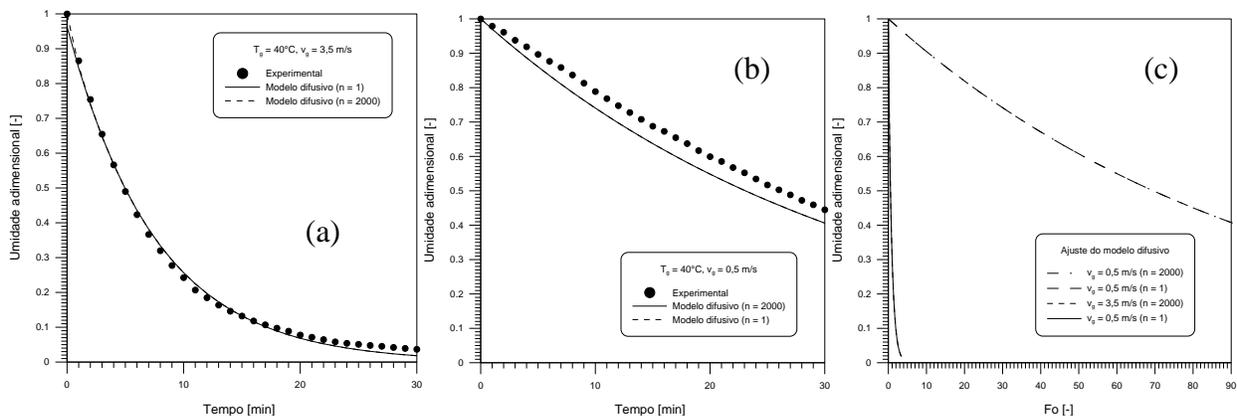


Figura 5 – Dados preditos e observados de umidade em função do tempo com resistência externa: (a) $v_g = 3,5 \text{ m/s}$; (b) $v_g = 0,5 \text{ m/s}$; (c) equivalência entre as curvas simuladas pelo modelo difusivo com base no número de Fourier.

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). Dessa maneira, a resolução deste modelo é muito difícil, principalmente pelo fato de que o número de Biot é dependente de um valor não conhecido da difusividade efetiva. Além disso, quando diferentes termos da série infinita são utilizados, a dificuldade do problema aumenta, pois é necessário se conhecer os autovalores da equação transcendental 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, 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. Com respeito ao

número de termos da série infinita para o modelo da Equação 2, verificou-se que a quantidade de termos é dependente da condição do ar empregada. Verificou-se que não houve influência do número de termos da série para $v_g = 0,5$ m/s (visto que uma maior quantidade de dados foi obtida para esta condição), sendo possível aproximar com segurança o modelo para o primeiro termo, enquanto que para $v_g = 3,5$ m/s (menor quantidade de dados), foi necessário utilizar mais termos da série. Como é possível verificar, os resultados da simulação foram superiores não somente para a condição de menor velocidade do ar (Figura 5b), mas, surpreendentemente, também para a situação na qual a resistência externa não foi considerada (Figura 5a). Isso porque, o número de Biot estimado para essa situação foi maior do que aquele necessário para que o modelo difusivo com a condição de contorno convectiva ($Bi_m \approx 2$), o qual tem de ser menor ou igual a 0,2, ou seja, dez vezes mais o valor necessário. Segundo Strumillo e Kudra (1986), o 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 5b 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. Este resultado não indica somente que a condição de camada delgada é satisfeita, o que valida o balanço de massa aplicado na modelagem do processo, mas também reforça os resultados apresentados na Figura 2. 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. 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 5c. Como é possível observar, o número de Fourier é muito diferente para ambas as situações apresentadas, o que difere significativamente os resultados apresentados na Figura 1c, 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 e quando a condição de equilíbrio é imposta. Com base nos resultados apresentados na Figura 5c, nota-se 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 da Figura 5c 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 1c). O número de Fourier, por sua vez, é também dependente 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.

4. CONCLUSÕES

No presente trabalho foi estudada a secagem de meios porosos não-consolidados de partículas de alumina sob diferentes condições operacionais. Os dados experimentais foram

ajustados pelo modelo difusivo, resolvido para diferentes condições de contorno, considerando a difusividade efetiva como parâmetro constante ou variável. Com base nos resultados obtidos, foi verificado que o ajuste proporcionado pelo modelo difusivo é dependente do número de termos da série infinita. Para ambos os casos analisados, foi verificado que a imposição de que o equilíbrio é rapidamente atingido na superfície no meio poroso não é fisicamente consistente, visto que, principalmente, o ajuste proporcionado pelo modelo difusivo é mais satisfatório quando a resistência externa à transferência de umidade é considerada. Essa conclusão é reforçada pelo fato de ter sido obtida uma dependência da difusividade efetiva com a velocidade do ar de secagem e também por não ter sido identificado um único número de Fourier durante toda a secagem que pudesse indicar similaridade entre as curvas de secagem simuladas pelo modelo difusivo. Finalmente, é possível concluir que a secagem dos materiais granulares porosos estudados neste trabalho é limitada pela convecção mássica externa de vapor e, mesmo para a situação na qual uma elevada velocidade do ar é empregada (o que confere uma maior velocidade intersticial), a resistência externa deve ser considerada.

5. REFERÊNCIAS

- BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. *Fenômenos de transporte*. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2004.
- CHEN, X. D. Moisture diffusivity in food and biological materials. *Drying Tech.*, v. 25, p. 1203-1213, 2007.
- CRANK, J. *The mathematics of diffusion*. Clarendon Press: Oxford, 1975.
- EFREMOV, G. Mathematical modeling of processes: kinetics of convective drying of fibre materials based on solution of a diffusion equation. *Fibre Chem.*, v. 30, p. 417-421, 1998.
- EFREMOV, G. Modified quasi-stationary method for drying kinetics of hygroscopic materials. *J. Eng. Phys. Thermo.*, v. 72, p. 420-424, 1999.
- EFREMOV, G.; MARKOWSKI, M.; BIALOBRZEWSKI, I.; ZIELINSKA, M. Approach to calculation time-dependent moisture diffusivity for thin layered biological materials. *Int. Commun. Heat Mass Transf.*, v. 35, p. 1069-1072, 2008.
- 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 Tech.*, v. 23, p. 1451-1464, 2005.
- FREIRE, J.T.; FREIRE, F.B.; PERAZZINI, H. On the influence of particles characteristics on moisture diffusivity during drying of granular porous media. *Advances Chem. Eng. Sci.*, v. 4, p. 7-16, 2014.
- KHATCHATOURIAN, O. A. Experimental study and mathematical model for soya bean drying in thin layer. *Biosyst. Eng.*, v. 113, p. 54-64, 2012.
- STRUMILLO, C.; KUDRA, T. *Drying: principles, applications and design*. Montreux: Gordon and Breach Science Publishers, 1986.