

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
ENGENHARIA DE PROCESSOS

INVESTIGAÇÕES SOBRE A SECAGEM DE
PARTÍCULAS DE XISTO

Autor: Paulo Sérgio da Silva Porto

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Luz Lisbôa

Tese de Doutorado apresentada à
Faculdade de Engenharia Química
como parte dos requisitos exigidos
para a obtenção do título de Dou-
tor em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo
Dezembro de 2005.

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

P838i Porto, Paulo Sérgio da Silva
Investigações sobre a secagem de partículas de xisto /
Paulo Sérgio da Silva Porto. -- Campinas, SP:
[s.n.], 2005.

Orientador: Antonio Carlos Luz Lisboa.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Xisto. 2. Xisto - Secagem. 3. Modelos
matemáticos. 4. Processo de leito de jorro. 5. Leito
fluidizado. 6. Fluidização. I. Lisboa, Antonio Carlos
Luz. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade
de Engenharia Química. III. Título

Título em Inglês: Investigations on drying of oil shale particles

Palavras-chave em Inglês: Oil shale, Drying, Mathematical modelling, Spouted bed
processing, Fluidized bed, Fluidization

Área de concentração: Engenharia de Processos

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Luiz Antonio de Almeida Pinto, Waldir Pedro Martignoni, Luiz
Alexandre Pedro de Freitas e Sandra Cristina dos Santos Rocha

Data da defesa: 19/12/2005

Tese de Doutorado defendida por Paulo Sérgio da Silva Porto e aprovada em 19 de dezembro de 2005 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. Antonio Carlos Luz Lisboa - (Orientador)
DTF/FEQ-UNICAMP

Prof. Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto (titular)
DQ - FURG

Dr. Waldir Pedro Martignoni (titular)
Petrobras

Prof. Dr. Luis Alexandre Pedro de Freitas (titular)
FCFRP-USP

Prof^a. Dr^a. Sandra Cristina dos Santos Rocha (titular)
DTF/FEQ-UNICAMP

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química, defendida por Paulo Sérgio da Silva Porto e aprovada pela banca examinadora em 19 de dezembro de 2005.

Prof. Dr. Antonio Carlos Luz Lisbôa - (Orientador)
DTF/FEQ-UNICAMP

“Aos meus pais, Pedro e Genah.

À minha mulher, Ligia.

Aos nossos filhos.”

“Se algum dia na vida,
você de mim precisar.
Saiba que sou teu amigo,
pode comigo contar.

O mundo dá tantas voltas,
a gente vai se encontrar.
Quero nas voltas da vida,
a tua mão apertar.”

AGRADECIMENTOS

A Deus pela saúde, pela energia, pela vontade de vencer e pela conquista.

Aos meus pais, Pedro e Genah, pelo amor, pela presença constante, mesmo distantes. Também a todos das famílias Silva e Porto.

À minha mulher Ligia pelo apoio, carinho e paciência dedicados à distância, aos quais foram valiosos nessa caminhada.

Ao meu orientador Prof. Dr. Antonio Carlos Luz Lisboa pelo profissionalismo, pelo educador, pelo lado humano de ser, pela amizade, pelas conversas e por ouvir e respeitar nossas opiniões. Meu muito obrigado pelo aprendizado vivido durante este período de pós-graduação.

Ao professor Dr. Roger Zemp pelas contribuições adicionais no uso do Latex.

Aos professores do Departamento de Termofluidodinâmica (DTF) e aos funcionários Rogério e Rose.

Aos amigos do LDPSP, André Felkl, Kiki, Manoel, Mardonny, Marcelo e Wagner, pelo convívio no laboratório, pelos momentos de companheirismo que abrange os bate-papos, troca de idéias e discussões sobre assuntos diversos ocorridos ao longo do tempo.

Ao amigo André Felkl, pela ajuda valiosa no desenvolvimento e montagem dos equipamentos.

Ao amigo Marcilio, que me acolheu em Campinas na casa J4, na Moradia Estudantil da UNICAMP e que sempre esteve junto a mim durante este período. Aos demais amigos que fizeram parte desta república: o Marcos, o Carvalho e o Alberto.

Ao amigo Pierre, Gilberto e a toda comunidade da FURG presente aqui na Unicamp.

Aos técnicos: Sérgio (Física) na construção e montagem dos equipamentos; Alexandre e Eduardo (FEQ) pela montagem da parte elétrica; ao técnico Valmir (FEQ) pela disposição em ajudar e ao Celso (FEQ) pela ajuda na realização das análises.

Aos amigos dos laboratórios vizinhos Mirla, Wanda, Samira, Miriam, Daniela, Marcel, Carlo, Regina, Marina, Eurismar, Sebastião, Márcio, Paula, Jaiana, Cristiane, Fernando, Mônica, Nazareno e todos os demais que não me recordo no momento, mas que estiveram juntos durante este período. Agradeço os momentos que compartilhamos juntos.

À CAPES e à FAPESP, pelo apoio financeiro e a Petrobras/SIX pelo fornecimento das amostras.

RESUMO

Xisto pirobetuminoso é uma rocha sedimentar que contém querogênio, um material orgânico que se encontra disseminado em sua estrutura mineral. O querogênio é extraído por aquecimento a altas temperaturas, em reatores conhecidos como retortas, liberando óleo e gás. Este óleo quando refinado produz destilados com as mesmas características encontradas nos de petróleo, sendo considerado uma fonte de energia alternativa. A existência de umidade no xisto na entrada do reator gera uma zona de secagem influenciando na redução da temperatura dos gases e diminuição da eficiência da retorta. O objetivo deste trabalho é investigar a perda de umidade durante a secagem de partículas de xisto, visando conhecer os mecanismos envolvidos. Para obter o perfil de umidade ao longo do tempo foram utilizadas partículas classificadas em três diferentes lotes quanto ao diâmetro médio de partícula ($\bar{d}_p$): partículas individuais do Lote A ($\bar{d}_p = 80$ mm e $\bar{d}_p = 60$ mm); partículas do Lote B que subdivide-se em quatro sublotos ($\bar{d}_p = 5,3$ mm, $\bar{d}_p = 3$ mm, $\bar{d}_p = 1,5$ mm e $\bar{d}_p = 0,85$ mm) e partículas do Lote C ($d_p < 0,074$ mm). Os experimentos de secagem foram realizados em diversos secadores: partículas do Lote A secas em estufa com circulação de ar a 60 °C e 90 °C; partículas do Lote B secas em bandeja termogravimétrica a 40 °C, 60 °C, 80 °C e 100 °C e em leito de jorro e leito fluidizado a 50 °C e 70 °C; partículas do Lote C secas em um analisador termogravimétrico, cujas temperaturas iniciais de 20 °C variaram ao longo do tempo até atingir valores máximos de 40 °C, 70 °C e 100 °C. Exceto os experimentos realizados no analisador termogravimétrico, em todos os demais a temperatura foi mantida constante. Utilizou-se o modelo matemático de difusão de Fick, considerando geometrias uni e tri-dimensionais. Na solução destes modelos foram desenvolvidos programas em linguagem Fortran para descrever a variação de umidade das partículas de xisto ao longo do tempo e da posição, levando-se em conta a geometria da partícula e a temperatura do ar de secagem (constante ou variável). Os resultados preditos pelos modelos foram comparados com os experimentais apresentando boa concordância. Estes modelos podem contribuir na estimativa de parâmetros desconhecidos do processo. Quanto ao leito em jorro e leito fluidizado, verificou-se que são técnicas adequadas para a secagem de xisto.

Palavras-chave: secagem, xisto, modelo matemático, leito de jorro, leito fluidizado.

ABSTRACT

Oil shale is a sedimentary rock which contains kerogen, an organic matter scattered throughout a mineral matrix. Kerogen is extracted by pyrolysis at high temperatures in reactors known as retorts producing oil and gas. The oil, when refined, produces distillates with the same characteristics as petroleum. Oil shale is considered an alternative energy source to petroleum. At the top of a moving bed retort oil shale moisture vaporization consumes energy, thereby reducing the retort efficiency. Oil shale drying has been investigated to optimize pyrolysis. The objective of this work was to investigate the moisture loss during oil shale particles drying to know the mechanisms involved. In order to obtain the moisture profile with time particles classified in three different categories were used: Batch A individual particles ($\bar{d}_p = 80$ mm and 60 mm); Batch B particles, with four sets ($\bar{d}_p = 5,3$ mm, $\bar{d}_p = 3$ mm, $\bar{d}_p = 1,5$ mm and $\bar{d}_p = 0,85$ mm) and Batch C particles ($d_p < 0,074$ mm). The drying was carried out in different dryers: Batch A particles were dried in an oven at 60 °C and 90 °C; Batch B particles were dried in a thermogravimetric balance at 40 °C, 60 °C, 80 °C and 100 °C; and in spouted bed and fluidized bed at 50 °C and 70 °C. Batch C particles were dried in a thermogravimetric analyzer, in which temperatures varied with time rising from 20 °C up to 40 °C, 70 °C and 100 °C. The diffusion mathematical model of Fick was used, considering one and tri-dimensional geometries. In the solution of these models, Fortran language programs were developed to describe oil shale particle moisture content along time and position inside the particles, considering particle geometry and air temperature (constant or variable). Results predicted by models were compared with experimental results showing good agreement. The models may contribute to estimate unknown parameters of the drying process. Both spouted bed and fluidized bed are gas-solid contacting techniques adequate to dry oil shale.

Key-words: drying, oil shale, mathematical model, spouted bed, fluidized bed.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Generalidades	1
1.2	Objetivos	2
1.2.1	Objetivo geral	2
1.2.2	Objetivos específicos	2
1.3	Justificativa	3
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1	Xisto	7
2.1.1	Composição química do xisto	7
2.1.2	Processo Petrosix	9
2.2	Secagem	12
2.2.1	Curvas de secagem	13
2.2.2	Isotermas de equilíbrio	20
2.3	Fluidização	23
2.3.1	Introdução	23
2.3.2	Características das partículas	23
2.3.3	Leito Fluidizado	25
2.3.4	Parâmetros fluidodinâmicos	27
2.3.5	Leito de jorro	28
2.3.6	Curva fluidodinâmica do leito de jorro	30
2.3.7	Estabilidade do jorro	32
2.3.8	Obtenção da perda de carga	33
2.4	Operações com xisto	35

2.5	Planejamento experimental	37
3	EQUIPAMENTO EXPERIMENTAL	41
3.1	Secador de leito de jorro	41
3.2	Secador de leito fluidizado	47
4	MATERIAL E MÉTODOS	51
4.1	Matéria Prima	51
4.2	Caracterização física das partículas	51
4.2.1	Diâmetro médio	51
4.2.2	Determinação do teor de umidade	53
4.2.3	Determinação da massa específica real	54
4.2.4	Determinação da massa específica aparente	54
4.2.5	Determinação da porosidade das partículas	54
4.2.6	Determinação do tamanho de poros	54
4.2.7	Calor específico	55
4.2.8	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	56
4.3	Isotermas de dessorção de umidade do xisto	57
4.4	Obtenção dos dados experimentais da perda de massa durante a secagem	57
4.4.1	Cinética de secagem de partículas de xisto em estufa	57
4.4.2	Cinética de secagem de partículas de xisto em um analisador termogravimétrico	58
4.4.3	Cinética de secagem de partículas de xisto em balança termogravimétrica	60
4.5	Curvas fluidodinâmicas	61
4.6	Cinética de secagem de partículas de xisto em leito de jorro	62
4.6.1	Procedimento experimental	62
4.6.2	Planejamento experimental	64
4.7	Cinética de secagem de partículas de xisto no leito fluidizado	65
4.7.1	Procedimento experimental	65
4.7.2	Planejamento experimental	65
4.8	Modelos matemáticos	66

4.8.1	Modelos matemáticos à temperatura constante	66
4.8.2	Modelo matemático à temperatura variável	74
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
5.1	Caracterização das partículas	77
5.1.1	Análise de imagem por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	77
5.1.2	Determinação da massa específica real	80
5.1.3	Determinação da massa específica aparente	81
5.1.4	Determinação da porosidade e da distribuição do tamanho de poros	81
5.1.5	Determinação do calor específico	82
5.2	Isotermas de dessorção de umidade	85
5.3	Ensaio preliminares sobre secagem de xisto	88
5.3.1	Secagem em estufa com circulação de ar	88
5.3.2	Secagem em balança termogravimétrica	95
5.3.3	Secagem em um analisador termogravimétrico	104
5.4	Curvas fluidodinâmicas	110
5.4.1	Testes preliminares	110
5.4.2	Leito de jorro	113
5.4.3	Leito fluidizado	116
5.5	Secagem de xisto em leito de jorro	119
5.5.1	Análise estatística	119
5.5.2	Cinética de secagem de xisto em leito de jorro	122
5.6	Secagem de xisto em leito fluidizado	127
5.6.1	Análise estatística	127
5.6.2	Cinética de secagem de xisto em leito fluidizado	128
6	CONCLUSÕES	135
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	139
A		149

B	151
C	155
D	163
E	171
F	177

Lista de Figuras

2.1	Jazida de São Mateus do Sul/PR (disponível em: www.petrobras.com.br).	9
2.2	Desenho esquemático do Processo Petrosix.	10
2.3	Desenho esquemático da retorta.	11
2.4	Curva de secagem.	14
2.5	Curva da taxa de secagem.	15
2.6	Formas características das isotermas de sorção.	22
2.7	Diagrama de Geldart.	25
2.8	Esquema da célula de secagem do secador de leito de jorro.	29
2.9	Diagrama de fase para secagem de trigo.	31
2.10	Curva fluidodinâmica típica de queda de pressão <i>versus</i> velocidade do ar.	32
3.1	Desenho esquemático do secador de leito de jorro.	41
3.2	Resistências elétricas.	44
3.3	Sistema de aquecimento.	44
3.4	Desvio da corrente de ar (Frontal).	45
3.5	Desvio da corrente de ar (Lateral).	45
3.6	Sistema de amostragem.	46
3.7	Secador de leito de jorro.	46
3.8	Esquema de um secador de leito fluidizado.	47
3.9	Câmara plena.	48
3.10	Esquema do leito fluidizado.	48
3.11	Desenho esquemático da placa distribuidora.	48
3.12	Placa distribuidora de ar.	48
3.13	Leito fluidizado.	49

4.1	Partícula de xisto com $\bar{d} = 60$ mm.	52
4.2	Partículas com tamanho entre 3,5 <i>mesh</i> e 5 <i>mesh</i> ($\bar{d} = 5,3$ mm).	52
4.3	Partículas com tamanho entre 5 <i>mesh</i> e 9 <i>mesh</i> ($\bar{d} = 3$ mm).	52
4.4	Partículas com tamanho entre 9 <i>mesh</i> e 16 <i>mesh</i> ($\bar{d} = 1,5$ mm).	53
4.5	Partículas com tamanho entre 16 <i>mesh</i> e 24 <i>mesh</i> ($\bar{d} = 0,85$ mm).	53
4.6	Partículas menores que 200 <i>mesh</i> (0,074 mm).	53
4.7	Esquema do aparato experimental.	58
5.1	Face superior (500X).	78
5.2	Face superior (1000X).	78
5.3	Face superior (4000X).	78
5.4	Face lateral (500X).	79
5.5	Face lateral (1000X).	79
5.6	Face lateral (4000X).	79
5.7	Curva de intrusão de mercúrio em função de raio de poro.	82
5.8	Distribuição volumétrica dos poros em função do raio.	82
5.9	Curvas do DSC.	83
5.10	Dados experimentais discretos obtidos no DSC.	84
5.11	Ajuste de polinômio aos dados experimentais discretos.	84
5.12	Isotermas de dessorção a 25 °C, 40 °C e 50 °C.	85
5.13	Ajuste da Equação 5.2 aos dados experimentais obtidos a 25 °C.	86
5.14	Ajuste da Equação 5.2 aos dados experimentais obtidos a 40 °C.	86
5.15	Isotermas de dessorção a 25 °C e 40 °C.	87
5.16	Curva das umidades adimensionais em função do tempo obtidas a 90 °C. (a) escala linear (b) escala semi-log.	89
5.17	Curvas das taxas de secagem.	89
5.18	Efeito da temperatura nas curvas das umidades adimensionais.	89
5.19	Umidades adimensionais experimental e do modelo obtidas a 60 °C.	90
5.20	Umidades adimensionais experimental e do modelo obtidas a 90 °C.	92
5.21	Curva das umidades adimensionais obtidas a 60 °C para variável k_m : (a) escala linear, (b) escala semi-log.	94

5.22	Curva das umidades adimensionais obtidas a 90 °C para k_m variável: (a) escala linear, (b) escala semi-log.	94
5.23	Curva das umidades adimensionais obtidas a 60 °C para $\mathcal{D}$ variável: (a) escala linear, (b) escala semi-log.	96
5.24	Curva das umidades adimensionais obtidas a 90 °C para $\mathcal{D}$ variável: (a) escala linear, (b) escala semi-log.	96
5.25	Curvas das umidades adimensionais ($\bar{X}/X_0$) em função do tempo para partículas de xisto com $\bar{d} = 1,5$ mm. (a) escala linear e, (b) escala semilog.	97
5.26	Curvas das taxas de secagem em função do tempo para partículas de xisto com $\bar{d} = 1,5$ mm.	97
5.27	Umidade adimensional para partículas com $\bar{d} = 1,5$ mm.	99
5.28	Umidade adimensional para partículas com $\bar{d} = 3,0$ mm.	99
5.29	Umidade adimensional para partículas com $\bar{d} = 5,3$ mm.	99
5.30	Umidades adimensionais realizadas a 40 °C	100
5.31	Umidades adimensionais realizadas a 60 °C	100
5.32	Umidades adimensionais realizadas a 80 °C	100
5.33	Umidades adimensionais realizadas a 100 °C	100
5.34	Dados experimentais e ajuste do modelo de Page	103
5.35	Gráfico de Pareto para a variável resposta umidade de equilíbrio.	106
5.36	Variação da temperatura com o tempo.	108
5.37	Soluções experimentais e numéricas para a secagem de xisto a 100 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min.	110
5.38	Curvas das umidades adimensionais a 100 °C.	110
5.39	Curva da taxa de secagem a 100 °C.	111
5.40	Curva termogravimétrica a 100 °C.	111
5.41	Leito de jorro	112
5.42	Curva típica de queda de pressão no jorro <i>versus</i> velocidade superficial ($\bar{d} = 1,5$ mm; $m = 4,0$ kg).	114
5.43	Curva característica de velocidade decrescente do leito em jorro para partículas com tamanho entre 5 <i>mesh</i> e 9 <i>mesh</i> ($\bar{d} = 3$ mm).	114

5.44	Curva característica de velocidade decrescente do leito em jorro para partículas com tamanho entre 9 <i>mesh</i> e 16 <i>mesh</i> ($\bar{d} = 1,5$ mm).	115
5.45	Curva típica de queda de pressão no leito <i>versus</i> velocidade superficial ($\bar{d} = 1,5$ mm, $m = 3,0$ kg)	117
5.46	Curva característica de velocidade decrescente do leito fluidizado para partículas com tamanho entre 9 <i>mesh</i> e 16 <i>mesh</i> ($\bar{d} = 1,5$ mm).	118
5.47	Curva característica de velocidade decrescente do leito fluidizado para partículas com tamanho entre 16 <i>mesh</i> e 24 <i>mesh</i> ($\bar{d} = 0,85$ mm).	118
5.48	Gráfico de Pareto para secagem em leito de jorro.	121
5.49	Gráfico da distribuição dos resíduos para a secagem em leito de jorro.	123
5.50	Curvas das umidades adimensionais em função do tempo para partículas de xisto secas a 50 °C. (a) em escala linear, (b) em escala semi-log.	124
5.51	Curva da taxa de secagem em função da umidade para partículas de xisto secas a 50 °C.	124
5.52	Umidades adimensionais em função do tempo para o experimento 1 e ajuste do modelo	126
5.53	Umidades adimensionais em função do tempo para o experimento 2 e ajuste do modelo	126
5.54	Umidades adimensionais em função do tempo para o experimento 3 e ajuste do modelo	126
5.55	Umidades adimensionais em função do tempo para o experimento 4 e ajuste do modelo	126
5.56	Gráfico de Pareto para a secagem em leito fluidizado.	127
5.57	Gráfico da distribuição dos resíduos para a secagem em leito fluidizado.	130
5.58	Curvas das umidades adimensionais em função do tempo para partículas de xisto secas a 70 °C. (a) em escala linear, (b) em escala semi-log.	131
5.59	Curva da taxa de secagem em função da umidade para partículas de xisto secas a 70 °C.	131
5.60	Umidades adimensionais em função do tempo para o experimento 1 e ajuste do modelo	133

5.61	Unidades adimensionais em função do tempo para o experimento 2 e ajuste do modelo.	133
5.62	Unidades adimensionais em função do tempo para o experimento 3 e ajuste do modelo	133
5.63	Unidades adimensionais em função do tempo para o experimento 4 e ajuste do modelo	133
A.1	Desenho esquemático do ciclone Lapple.	149
B.1	Curva da umidade adimensional para partículas de xisto secas a 80 °C. (a) em escala linear, (b) em escala semi-log.	151
B.2	Taxas de secagem para partículas de xisto secas a 80 °C.	151

Lista de Tabelas

2.1	Análise de xisto da Formação Irati.	8
2.2	Modelos de isotermas.	21
4.1	Variáveis e níveis utilizados no TGA.	59
4.2	Matriz do planejamento experimental dos ensaios realizados no TGA .	60
4.3	Variáveis e níveis codificados utilizados na secagem de leito de jorro. . .	64
4.4	Matriz do planejamento experimental fracionário 2_{IV}^{4-1}	65
4.5	Variáveis e níveis codificados utilizados na secagem em leito fluidizado.	66
4.6	Modelos empregados para cada tipo de secador.	67
5.1	Resultados experimentais obtidos por picnometria a gás hélio.	80
5.2	Valores dos parâmetros obtidos para a Equação 5.2.	86
5.3	Valores dos parâmetros obtidos para a Equação 5.3.	87
5.4	Caracterização da secagem de partículas de xisto do Lote A.	90
5.5	Umidades adimensionais obtidas experimentalmente e pelo modelo . . .	91
5.6	Valores de coeficientes de difusão encontrados na literatura	92
5.7	Efeito do número de pontos do <i>grid</i> sobre os resultados teóricos a 90 °C	93
5.8	Caracterização da secagem de partículas de xisto em balança termogra- vimétrica*.	98
5.9	Modelos matemáticos aplicados as curvas de secagem.	101
5.10	Valores obtidos para partículas com diâmetros médios de 1,5 mm a 100 ° C.	102
5.11	Valores obtidos para partículas com diâmetros médios de 3 mm a 100 °C.	102
5.12	Valores obtidos para partículas com diâmetros médios de 5,3 mm a 100 °C.	102
5.13	Valores calculados para a difusividade efetiva a 100 °C.	104

5.14	Matriz do planejamento experimental (2^3), com pontos centrais, para a variável resposta teor de umidade em 6 minutos de secagem.	105
5.15	Coeficiente de regressão para variável resposta umidade de equilíbrio. .	107
5.16	Umidade adimensional obtida pelo modelo e experimentalmente a 100 °C.	109
5.17	Intervalo das variáveis utilizado nos testes fluidodinâmicos.	113
5.18	Curva característica de velocidade decrescente do leito em jorro para partículas com tamanho entre 5 <i>mesh</i> e 9 <i>mesh</i> ($\bar{d} = 3$ mm)	115
5.19	Curva característica de velocidade decrescente do leito em jorro para partículas com tamanho entre 9 <i>mesh</i> e 16 <i>mesh</i> ($\bar{d} = 1,5$ mm)	116
5.20	Velocidades de jorro mínimo experimental e calculadas por correlações .	116
5.21	Valores dos parâmetros fluidodinâmicos obtidos para o leito fluidizado com tamanho de partículas na faixa de $-9 + 16$ <i>mesh</i> ($\bar{d} = 1,5$ mm). .	119
5.22	Valores dos parâmetros fluidodinâmicos obtidos para o leito fluidizado com tamanho de partículas na faixa de $-16 + 24$ <i>mesh</i> ($\bar{d} = 0,85$ mm). .	119
5.23	Velocidades de mínima fluidização experimentais e calculadas por correlações.	119
5.24	Matriz do planejamento experimental fracionário (2_{IV}^{4-1}) contendo os valores da variável resposta umidade residual	120
5.25	Valores dos coeficientes de regressão para a variável resposta umidade residual.	122
5.26	Caracterização da secagem realizada nos experimentos em leito de jorro.	125
5.27	Matriz do planejamento experimental fracionário (2_{IV}^{4-1}) contendo os valores da variável resposta umidade residual	128
5.28	Valores dos coeficientes de regressão para a variável umidade residual. .	129
5.29	Caracterização da secagem realizada nos experimentos em leito fluidizado.	132
A.1	Especificações do ciclone	149
B.1	Valores obtidos para partículas de xisto ($\bar{d} = 1,5$ mm) secas em balança termogravimétrica a 80 ° C.	152
B.2	Valores obtidos para partículas de xisto ($\bar{d} = 3,0$ mm) secas em balança termogravimétrica a 80 ° C.	153

B.3	Valores obtidos para partículas de xisto ($\bar{d} = 5,3$ mm) secas em balança termogravimétrica a 80 ° C.	154
-----	---	-----

NOMENCLATURA

a	constante	***
a_1	área do tubo	cm ²
a_2	área do orifício	cm ²
b	pressão barométrica	mmHg
c_p	calor específico	cal/g °C
c_{pref}	calor específico da referência	J/g K
$\mathcal{D}$	difusividade efetiva	m ² /s
D	diâmetro do tubo	cm
D_c	diâmetro da coluna	cm
D_i	diâmetro interno	cm
d	diâmetro do orifício	cm
$\bar{d}$	diâmetro médio	mm
d_p	diâmetro da partícula	mm
g	aceleração da gravidade	m/s ²
h	altura do cilindro	m
H	altura do vaso	m
H_{am}	altura da amostra	cm
H_{mf}	altura mínima de fluidização	cm
H_{ref}	altura da referência	cm
Δh	queda de pressão na placa de orifício	cmH ₂ O
K	constante de secagem	***
k_m	coeficiente de transferência de massa	m/s
m	massa de sólidos	g
m_{am}	massa da amostra	mg
m_{ref}	massa da referência	mg
N	taxa de secagem	g/g s
N_C	fluxo mássico de secagem	g/m ² s
n	constante	***
P_w	pressão de vapor de água em equilíbrio	N/m ²
P_{w0}	pressão de vapor de saturação da água	

	livre na mesma temperatura	N/m ²
P_1	pressão estática na linha	cmH ₂ O
ΔP	queda de pressão	N/m ²
ΔP_M	queda de pressão máxima	N/m ²
$\Delta P_S \quad \Delta P_J$	ponto de jorro estável	N/m ²
Q	vazão mássica do ar	kg/min
r	raio da partícula	m
s_1, s_2	constantes	***
T	temperatura	°C, K
t	tempo	s
U	velocidade	m/s
UR	umidade relativa	%
V	volume	m ³
X	teor de umidade	g _{H₂O} /g _{material seco}
x, y, z	coordenadas espaciais	m

Letras Gregas

α	coeficiente de descarga	***
ε	porosidade do leito;	
	fator de compressibilidade	***
ξ	coordenada adimensional	***
ρ_{ap}	massa específica aparente	kg/m ³
ρ_p	massa específica da partícula	kg/m ³
ρ_r	massa específica real	kg/m ³
ρ_s	massa específica do sólido	kg/m ³
θ	ângulo	o
λ_n	raízes adimensionais	***
μ	viscosidade dinâmica do gás	kg/m s
ν	viscosidade cinemática do gás	m ² /s
τ	tempo adimensional	***

ψ	umidade adimensional	***
$\bar{\psi}$	umidade adimensional média	***

Subscritos

0	inicial	***
c	crítico(a)	***
E	equilíbrio	***
mj	mínima de jorro	***
mf	mínima de fluidização	***
ss	sólido seco	***
$trans$	transição	***

Números adimensionais

Número de Arquimedes	$Ar = \frac{gd_p^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g)}{\mu^2}$	***
Número de Biot	$Bi = \frac{k_m L}{\mathcal{D}}$	***
Número de Reynolds	$Re = \frac{\rho U d_p}{\mu}$	***
	$Re_{mf} = \frac{\rho_g U_{mf} d_p}{\mu}$	***
Número de Sherwood	$Sh = \frac{k_m d_p}{\mathcal{D}}$	***
Número de Schimidt	$Sc = \frac{\nu}{\mathcal{D}}$	***
tempo adimensional	$\tau = \frac{\mathcal{D}}{L^2} t$	***

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1 Generalidades

Xistos pirobetuminosos são rochas sedimentares que, quando submetidas a altas temperaturas, liberam matéria orgânica contida em sua estrutura, denominada querogênio, restando um resíduo carbonáceo. Do material volatilizado, obtém-se uma parcela condensável, que é o óleo de xisto, e outra parcela não condensável, que constitui o gás de pirólise (LISBÔA [34]; PIMENTEL [50]). Durante a pirólise, a extração da matéria orgânica ocorre basicamente em duas etapas: conversão do querogênio em betume e, em seguida, conversão do betume em óleo e gás. Esta última etapa - quando o betume converte-se em gás e óleo vaporizado - é denominada desvolatilização do xisto (PIMENTEL [50]).

O querogênio é um combustível fóssil semelhante ao petróleo. Porém este é encontrado na fase líquida e não possui uma matriz mineral como o xisto. A refinação de óleo de xisto produz os mesmos derivados que o petróleo, tornando-se uma fonte de energia alternativa. A exploração de xisto é limitada por razões econômicas. O processo de extração de óleo de xisto é mais caro que o de produção de petróleo. Mesmo assim, por motivos estratégicos, o Brasil continua investindo na exploração e extração deste óleo. A preocupação do país é estar preparado para enfrentar novas crises de petróleo e sobreviver ao decréscimo da produção mundial devido ao esgotamento das jazidas existentes. Como o suprimento de petróleo é incerto, o xisto é uma alternativa

a ser utilizada. O Brasil possui a segunda maior reserva de xisto, menor apenas que a dos Estados Unidos. A Formação Irati, com cerca de 250 milhões de anos, é o maior depósito de xisto conhecido do país e está localizada nos estados de São Paulo, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. No Paraná, no município de São Mateus do Sul, o teor de óleo atinge 11 %. A exploração está sendo executada pela Petrobras, numa área de 82 km², a qual possui uma reserva estimada de 647 milhões de barris de óleo, 10 milhões de toneladas de enxofre, 4,5 milhões de toneladas de gás liquefeito de petróleo (GLP) e 22 bilhões de metros cúbicos de gás combustível leve.

1.2 Objetivos

Este trabalho teve por finalidade investigar a perda de umidade durante a secagem de xisto, com especial atenção aos mecanismos envolvidos. Optou-se por estudar a cinética de secagem de xisto de Irati em diferentes equipamentos. Foram ajustados modelos que descrevem o comportamento da perda de massa, levando-se em conta a geometria da partícula. Estes modelos podem contribuir na estimativa de parâmetros desconhecidos do processo, visando a otimização do processo de retortagem.

1.2.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo geral analisar o processo de secagem de xisto, utilizando diferentes secadores: estufa com circulação de ar, analisador termogravimétrico, balança termogravimétrica, leito em jorro e leito fluidizado.

1.2.2 Objetivos específicos

- Determinar experimentalmente as seguintes propriedades físicas das partículas de xisto: diâmetro médio; teor de umidade; massa específica real; massa específica aparente; porosidade; tamanho dos poros e calor específico.
- Estudar a cinética de secagem de xisto em estufa com circulação de ar, em analisador termogravimétrico (TGA) e em balança termogravimétrica, variando o diâmetro médio da partícula;

1.3 Justificativa

- Desenvolver um modelo matemático tri-dimensional, baseado na lei de Fick, considerando a geometria da partícula paralelepipedica;
- Desenvolver modelo matemático unidimensional, baseado na lei de Fick, considerando a geometria da partícula esférica;
- Desenvolver um equipamento modular que opere como leito em jorro e como leito fluidizado, contendo instrumentação adequada;
- Obter as curvas fluidodinâmicas do leito em jorro e do leito fluidizado;
- Estudar a cinética de secagem de xisto para o leito de jorro e para o leito fluidizado, e comparar os resultados obtidos;
- Utilizar a metodologia do planejamento experimental, com o objetivo de conhecer que variáveis envolvidas são significativas.

1.3 Justificativa

O Processo Petrosix foi desenvolvido pela Petrobras para extrair óleo de xisto. Este processo emprega uma retorta de leito móvel, no qual a rocha é pirolisada a 450 °C. Na preparação da carga para alimentar a retorta, o xisto passa por britadores para reduzir sua granulometria e ser peneirado. Nesta etapa, geram-se partículas denominadas finos de xisto, que são consideradas pequenas para serem utilizadas no reator, podendo ocorrer problemas operacionais. A quantidade de finos (< 6 mm) formada constitui cerca de 20 % da carga não utilizável no Processo Petrosix. Estes 20 % correspondem a 1.608 toneladas de xisto por dia, com um teor médio de óleo de 8 % ou 860 barris por dia de óleo que não estão sendo recuperados. A Petrobras tem buscado solucionar o problema, desenvolvendo projetos que possam aproveitar os finos de xisto. Pirólise com combustão parcial em leito de jorro; Processo PLASOL (Pirólise em Leito de Arraste de Sólidos); Pirólise em leito fluidizado borbulhante e Combustão em leito fluidizado circulante são exemplos de projetos que foram desenvolvidos pela empresa, através de pesquisa e desenvolvimento, com a finalidade de aproveitar as partículas que estão fora do padrão do Petrosix.

O xisto é um material pouco poroso, com volume de poros muito baixo. A água encontrada na matriz mineral é a água superficial, adsorvida no interior de poros ou em pequenas fissuras. O teor de umidade é baixo, em torno de 3 % a 6 %, porém esta quantidade é significativa no processo de pirólise. Como a evaporação ocorre a baixas temperaturas e parte do calor destinado às reações de retortagem é consumido no aquecimento da rocha até 500 °C, a presença de umidade compete pelo calor disponível.

Para otimizar o processo, uma importante consideração seria a realização de uma secagem prévia do xisto antes de ir para a retorta, aproveitando gases quentes disponíveis. RAJAGOPAL *et al.* [52] concluíram, em uma pesquisa realizada sobre o processo Petrosix, que: “a eficiência termodinâmica da retorta e do processo global poderia ser melhorada através de pré-secagem e/ou preaquecimento da matriz mineral”. JABER *et al.* [28] descreveram também a importância da remoção de água do xisto: “É necessária a secagem do xisto antes da pirólise, para evitar que a água absorva na retorta o calor destinado às reações de retortagem”. De acordo com TAMIMI e UY-SAL [60], a secagem de xisto é de grande importância para processos de aproveitamento deste material, pois pouco se sabe sobre o mecanismo de remoção de água no xisto. A previsão ou estimativa das características de secagem é um pré-requisito para projetos de secadores. Estudos visam identificar o comportamento de um material quando exposto a diferentes condições de ar de secagem e quais as variáveis que afetam o processo (Mc CORMICK [43]). Este conhecimento contribuiria em benefícios econômicos para o processo.

O Laboratório de Desenvolvimento de Processos com Sistemas Particulados (LDPSP), da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, desenvolveu uma série de trabalhos sobre xisto, tais como: aplicação da cinética de primeira ordem ao processo de desvolatilização de xisto (PIMENTEL [50]); determinação do calor específico do xisto da Formação Irati e do xisto de New Brunswick, usando o calorímetro de varredura diferencial DSC-50 (LEE [33]); transferência de calor e perda de massa no processo de pirólise do xisto em leito móvel (LOVO Jr. [35]) e estudo experimental da desvolatilização do xisto a partir do modelo do núcleo não reagido (ALMEIDA [3]). Todos os

1.3 Justificativa

trabalhos experimentais e de simulação citados motivaram o desenvolvimento do estudo sobre a secagem de xisto. Um aspecto fundamental é o conhecimento de parâmetros que definem a remoção de umidade e a verificação do comportamento deste material durante esta operação.

Capítulo 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Xisto

Xisto é uma das principais rochas metamórficas de origem sedimentar, de textura foliácea e de lâminas muito delgadas. A sua nomenclatura geológica correta é folhelho e sua coloração varia de cinza-escura a negra. Existem dois tipos: o betuminoso e o pirobetuminoso. No betuminoso, a matéria orgânica, disseminada em seu meio, pode ser facilmente extraída por solventes orgânicos. No pirobetuminoso, a matéria orgânica (querogênio) é sólida à temperatura ambiente. Para extraí-la, é necessário que partícula seja exposta a temperaturas elevadas. A ação do calor transforma o querogênio em betume e, na sequência, o betume em óleo e gás. O querogênio varia em quantidade e qualidade dependendo do xisto, porém é uniforme para rochas de um mesmo depósito (LISBÔA [34]; PIMENTEL [50]; ALMEIDA [2]).

2.1.1 Composição química do xisto

LISBÔA [34] apresenta dados sobre o xisto de Irati, fornecidos pela Petrobras. Os dados foram obtidos por meio de ensaio Fischer. Este ensaio é uma análise considerada como referência na indústria de xisto e em institutos de pesquisa para determinar eficiências de processos de pirólise de xisto. As características do xisto extraídos de LISBÔA [34] estão na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Análise de xisto da Formação Irati.

	Análise final (% em peso)
Carbono (orgânico)	12,89
Carbono (mineral)	0,67
Hidrogênio	2,11
Nitrogênio	0,38
Oxigênio	2,15
Enxofre	5,08
Cinzas	76,72
	Análise de cinzas (% em peso)
SiO ₂	60,87
Al ₂ O ₃	13,62
Fe ₂ O ₃	9,64
CaO	2,70
MgO	3,19
	Ensaio Fischer (% em peso)
Óleo	9,01
Água	1,84
Gás	2,09
Resíduo	87,06

Fonte: LISBÔA [34].

A Petrobras concentrou suas operações na jazida de São Mateus do Sul, onde o minério é encontrado em duas camadas: a superior, de xisto, com 6,4 metros de espessura, com um teor médio de óleo de 6,4 %, e a inferior, com 3,2 metros de espessura e um teor médio de óleo de 11 %. Essas duas camadas estão separadas por uma intermediária, com um teor de óleo muito baixo. A Figura 2.1 mostra uma fotografia da mina de São Mateus do Sul, em que se pode verificar como as camadas estão dispostas em uma frente de lavra.

2.1 Xisto

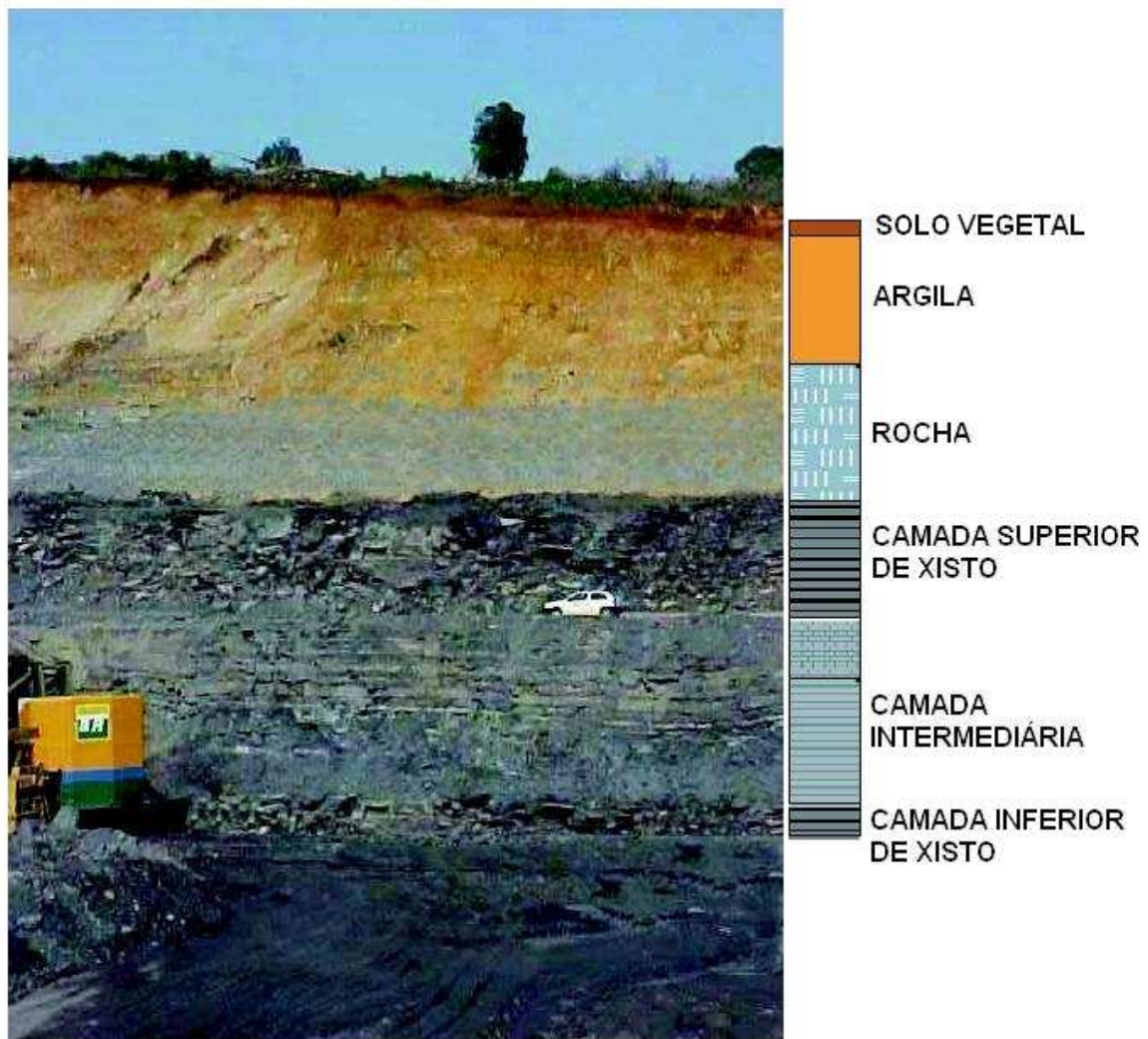


Figura 2.1: Jazida de São Mateus do Sul/PR (disponível em: www.petrobras.com.br).

2.1.2 Processo Petrosix

O processo Petrosix foi desenvolvido pela Petrobras com o objetivo de extrair e recuperar o óleo de xisto, além de produtos como gás e enxofre. Conforme o fluxograma esquemático mostrado na Figura 2.2, o xisto é minerado a céu aberto e transportado por caminhões até o setor de britagem.

Nesta etapa, o xisto passa por britadores para que ocorra a redução da granulometria das partículas, pois o processo de pirólise, que ocorre em um reator de leito móvel, utiliza somente partículas com dimensões que variam entre 6 mm e 70 mm. As partículas de xisto, após serem britadas e classificadas, são conduzidas por correias transportado-

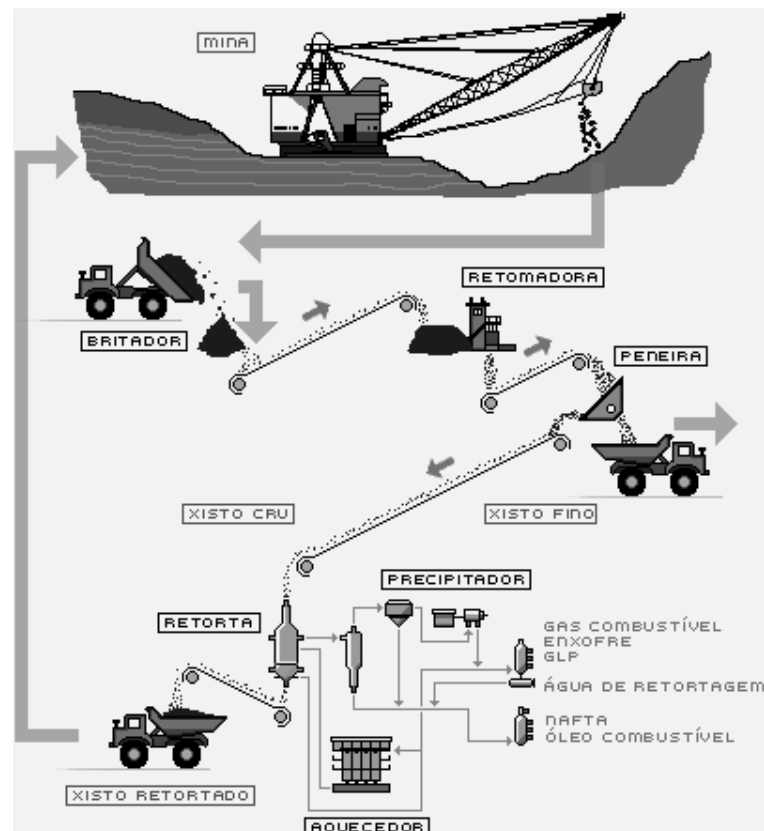


Figura 2.2: Desenho esquemático do Processo Petrosix.

ras até o topo do reator, que é um vaso cilíndrico vertical, selado, denominado retorta Petrosix. Este é alimentado pelo topo e a carga segue o fluxo descendente, atingindo o leito de pirólise. No interior da retorta, há quatro zonas distintas. A primeira é denominada de *zona de secagem*, na qual o xisto entra em contato com a corrente ascendente de gases quentes; por aquecimento, perde a umidade. Em seguida, inicia-se a *zona de aquecimento*, na qual a quantidade de calor recebida eleva a temperatura até o ponto em que se inicia a pirólise. Depois começa a *zona de pirólise*. Neste ponto, ocorre o craqueamento da matéria orgânica, ocasionando a liberação de vapores de óleo, gases de pirólise e vapor d'água. Finalmente, tem-se a *zona de resfriamento*. A Figura 2.3 mostra um diagrama esquemático da retorta.

A energia necessária para a pirólise é fornecida pela corrente de gás de processo aquecido externamente até cerca de 480 °C. O gás é reinjetado na retorta na zona de retortagem. Nas zonas anteriores e posteriores à zona de retortagem, ditas de aque-

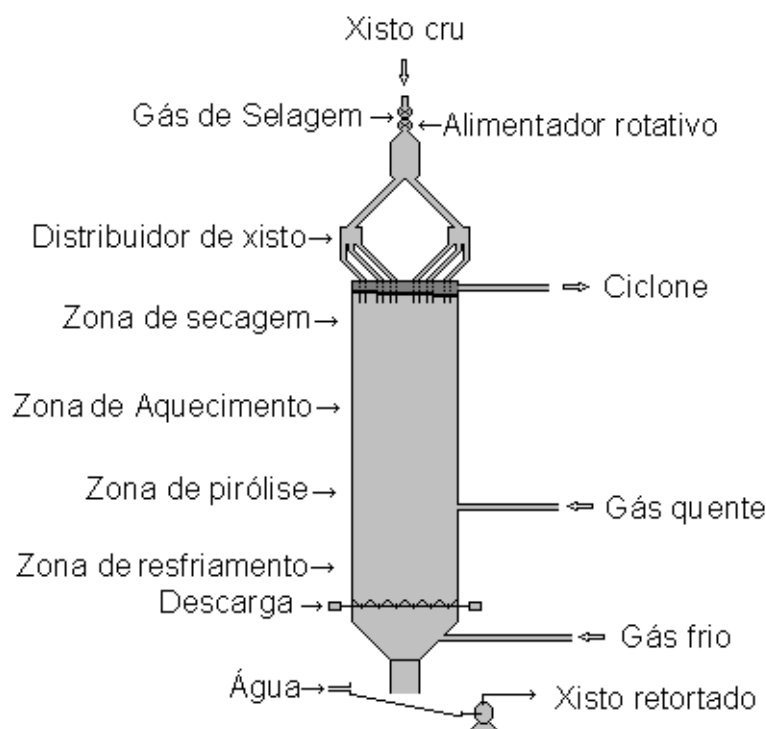


Figura 2.3: Desenho esquemático da retorta.

cimento e resfriamento respectivamente, a massa gasosa ascendente troca calor com o material retornado que se resfria, resultando na condensação dos vapores de óleo sob a forma neblina, transportada para fora da retorta pela corrente circulante de gases. Parte desta, arrastando as gotículas de óleo, passa por equipamentos de separação tipo ciclones e filtro precipitador eletrostático. Nos ciclones, devido à força centrífuga, as partículas sólidas e gotas de óleo são separadas do gás, que segue ao precipitador eletrostático para polimento final. O gás limpo, isento de neblina e sólidos, é comprimido e dividido em três correntes: uma é aquecida em forno a cerca de 480 °C e reinjetada na retorta, em altura mediana, para fornecer energia para a retortagem; outra, fria, é injetada no fundo da retorta para resfriamento do material retornado descendente e aproveitamento do calor; e a terceira é o gás produto, que segue para tratamento final.

Na Unidade de Tratamento de Gases, a nafta e a água de equilíbrio são condensadas, e o produto é separado como gás combustível e gás liquefeito. Processa-se, então, a recuperação do enxofre. Para produzir o óleo produto, as correntes ricas em óleo recuperado nos ciclones e precipitador eletrostático seguem para tratamento por filtração e

centrifugação. A água gerada é reaproveitada no processo, a porção residual é esgotada e o gás ácido resultante é incinerado. A água tratada retorna ao processo. Após a extração, o xisto é denominado retornado. Ele retorna para a mina, recebendo uma camada de argila e solo vegetal para fins de reabilitação da zona de mineração.

O módulo industrial existente na Unidade de Negócios da Industrialização do Xisto (SIX) da Petrobras, em São Mateus do Sul - PR, começou a operar com plena capacidade em 1992. Diversos produtos podem ser obtidos a partir do processamento do xisto, tais como: gás combustível industrial, gás liquefeito para uso doméstico e industrial, nafta (combustível industrial e diluente), combustíveis líquidos semelhantes aos derivados de petróleo e enxofre, que é utilizado nas indústrias farmacêutica, alimentícia, petroquímica, fertilizantes e de ácido sulfúrico.

2.2 Secagem

A secagem é uma operação de remoção de umidade de diversos tipos de materiais orgânicos e inorgânicos - em que o material a ser seco é submetido a uma corrente de ar quente, que pode ser paralela ou perpendicular ao leito de sólidos, ou envolvendo o contato direto gás-sólido. Segundo Mc CORMICK [43], a secagem é uma operação unitária que envolve transferência de calor e massa, tendo por finalidade remover a umidade de um sólido por evaporação. STRUMILLO e KUDRA [59] explicam que, em qualquer processo de secagem, o modo como a água deixa o sólido e evapora-se em sua superfície, resultando num produto sólido e seco, é muito importante para a taxa de secagem. FORTES e OKOS [19] ressaltam que o conhecimento dos mecanismos de transferência de umidade do interior do material para a superfície é muito importante para descrever o fenômeno da secagem. Os mecanismos envolvidos no movimento da água - no interior e exterior do produto - podem ocorrer devido a: forças capilares, difusão da água por gradientes de concentração, difusão na superfície, difusão do vapor d'água nos poros cheios de ar, fluxo devido a gradientes de pressão e a vaporização e condensação da água.

2.2 Secagem

Na secagem, o material úmido entra em contato com ar insaturado, resultando numa diminuição do conteúdo de umidade do material e na umidificação do ar (STRU-MILLO e KUDRA [59]). Para que ocorra secagem, é necessário fornecer calor pelo gás, promovendo o arraste da umidade do sólido para o seio da fase gasosa. Com relação à transferência de massa, existem dois aspectos importantes a serem considerados: o transporte de água do interior até a superfície do material e sua remoção a partir deste ponto.

2.2.1 Curvas de secagem

O teor de umidade é definido como a relação entre a massa de água contida no material e a massa de sólido, sendo dada das seguintes formas:

- Base seca - massa de água em relação à massa de sólido seco:

$$X_{bs} = \frac{m_A}{m_{ss}} = \frac{m_s - m_{ss}}{m_{ss}} \quad (2.1)$$

em que: m_A representa a massa de água, m_{ss} a massa de sólido seco e m_s a massa de sólido úmido.

- Base úmida – massa de água em relação à massa de sólido úmido:

$$X_{bu} = \frac{m_A}{m_s} = \frac{m_s - m_{ss}}{m_A + m_{ss}} \quad (2.2)$$

em que: m_A representa a massa de água, m_{ss} a massa de sólido seco e m_s a massa de sólido úmido.

Se uma quantidade de massa de partículas úmidas for exposta a uma determinada condição de secagem, e o teor de umidade dos sólidos (X) for determinado em função do tempo (t), obtém-se uma curva (X) *versus* (t). A Figura 2.4 mostra o comportamento de uma curva típica de secagem.

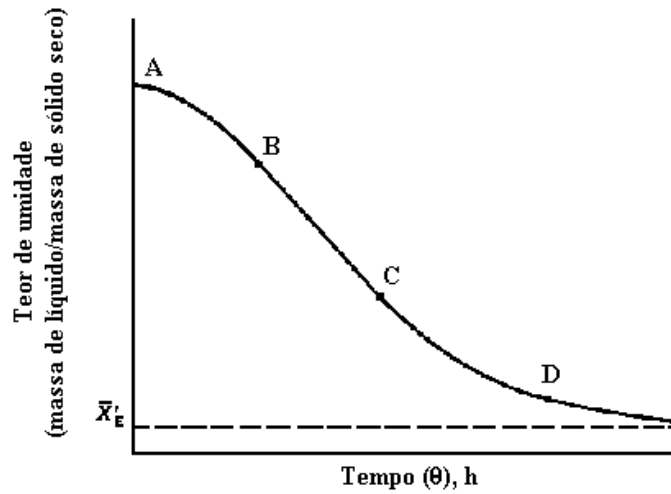


Figura 2.4: Curva de secagem.

A taxa de secagem é obtida em qualquer ponto pela derivada da curva de secagem e pode também ser definida como a quantidade de água removida por unidade de tempo por unidade da superfície de secagem. A taxa de secagem (N_A) é calculada da seguinte forma:

$$N_A = -\frac{m_{ss}}{A} \frac{dX}{dt} \quad (2.3)$$

em que: m_{ss} é a massa do sólido seco; A é a área superficial, X é o teor de umidade e t é o tempo.

Numa curva típica da taxa de secagem (Figura 2.5), observa-se claramente a existência de dois períodos: o da taxa constante e o da taxa decrescente. Inicialmente, existe um período de aquecimento ($T_s < T_{bu}$) ou resfriamento ($T_s > T_{bu}$) do sólido, que representa o aumento ou decréscimo da taxa no início da secagem (intervalo A'B e AB).

A partir do ponto B, surge o período de taxa constante, localizado no intervalo BC. Neste período, a secagem é similar à evaporação de água a partir de uma superfície livre, assumindo temperatura constante e igual à temperatura de bulbo úmido da cor-

2.2 Secagem

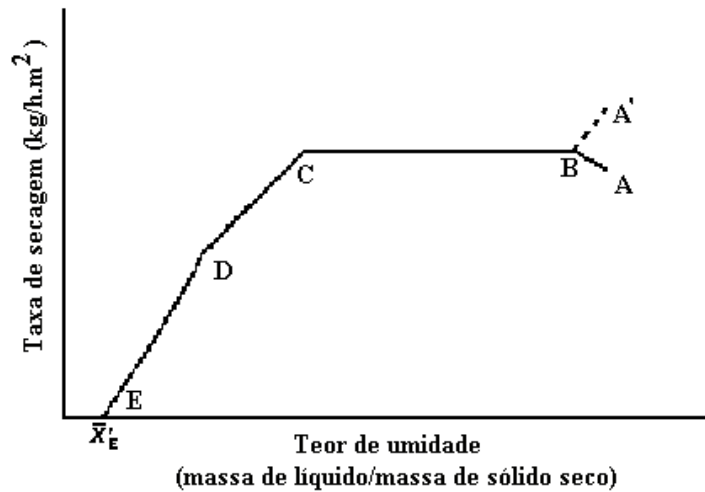


Figura 2.5: Curva da taxa de secagem.

rente gasosa, e a umidade superficial do sólido é removida. O período da taxa constante chega ao fim quando a migração interna de água para a superfície não supre mais a taxa de evaporação de água da superfície. No ponto C, localiza-se o teor de umidade, que separa o período da taxa constante do período da taxa decrescente, denominado de teor de umidade crítica (X_C) (STRUMILLO e KUDRA [59]).

O intervalo CE representa o período de taxa decrescente. Nesta etapa, a taxa de secagem decresce e a temperatura do sólido aumenta, removendo a umidade interna. Pode apresentar ou não duas fases bem diferenciadas num determinado tempo. O intervalo CD representa o primeiro período da taxa decrescente, que é freqüentemente, mas não necessariamente, caracterizada pela relação linear entre a taxa de secagem e o teor de umidade. O segundo período da taxa decrescente - intervalo DE - é caracterizado por uma curva. O ponto D representa o teor de umidade que separa estes períodos e é conhecido como teor de umidade de transição (X_{trans}). A secagem chega ao fim quando a pressão de vapor do sólido iguala-se à pressão parcial de vapor no ar seco. Portanto valores constantes de umidade são obtidos. Este ponto é denominado de teor de umidade de equilíbrio (X_E) (STRUMILLO e KUDRA [59]).

Segundo CHIRIFE [11], o período de taxa decrescente ocorre quando a migração interna de umidade passa a controlar o processo. O escoamento capilar, a difusão de líquido e de vapor são os principais mecanismos de transporte sugeridos para a primeira fase do período da taxa decrescente, podendo estes ocorrerem simultaneamente. Modelos teóricos, empíricos e semi-empíricos têm sido desenvolvidos e utilizados para descrever o processo de secagem no período de taxa decrescente, na qual a base destes modelos tem sido centralizada na transferência de massa.

CRANK [13] apresentou diversos modelos teóricos que podem calcular a difusividade efetiva, utilizando o resultado de uma equação diferencial baseada na segunda lei de Fick (Equação 2.4) para a difusão de umidade na secagem. Estes têm sido empregados para diversos tipos de materiais. A secagem de uma placa de espessura L , contendo um teor de umidade inicial uniforme (X_0), submetida a condições de ar de secagem constante, pode ser descrita pela Equação 2.4:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial t}\right) = \mathcal{D} \left(\frac{\partial^2 X}{\partial z^2}\right) \quad 0 < z < L \quad (2.4)$$

com as seguintes condições:

$$\begin{array}{llll} \textit{inicial} & t = 0 & 0 < z < L & X = X_0 \\ \textit{contorno :} & z = L & t > 0 & X = X_E \\ & z = 0 & t > 0 & \frac{\partial X}{\partial z} = 0 \end{array}$$

CRANK [13] apresentou a solução analítica deste modelo para o perfil interno de umidade, como:

$$\frac{X - X_E}{X_0 - X_E} = \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} e^{-(n+\frac{1}{2})^2 \pi^2 \frac{\mathcal{D}t}{L^2}} \cos \left[\left(n + \frac{1}{2}\right) \pi \frac{z}{L} \right] \quad (2.5)$$

A integração da Equação 2.5 no volume fornece a média da umidade no tempo:

$$\frac{\bar{X} - X_E}{X_0 - X_E} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} e^{-(n+\frac{1}{2})^2 \pi^2 \frac{\mathcal{D}t}{L^2}} \quad (2.6)$$

2.2 Secagem

em que: $\bar{X}$ é a umidade média da partícula em base seca, X_E é a umidade de equilíbrio em base seca, X_0 é a umidade inicial em base seca, $\mathcal{D}$ é a difusividade efetiva, t é o tempo e L é a espessura da amostra.

Ao ser utilizada para tempos de secagem longos, a Equação 2.6 se reduz a:

$$\frac{\bar{X} - X_E}{X_0 - X_E} = \frac{8}{\pi^2} e^{\frac{-\pi^2 \mathcal{D} t}{4 L^2}} \quad (2.7)$$

Correlações empíricas

Existem muitos modelos empíricos para descrever a secagem. Entre eles, o de Lewis assume que a resistência ocorre numa fina camada na superfície das partículas, análogo à lei de resfriamento de Newton, que na forma integrada (Equação 2.8), é comumente chamado de lei exponencial.

$$\frac{d\bar{X}}{dt} = -K(\bar{X} - X_E) \quad (2.8)$$

em que: K é um fator de proporcionalidade denominado constante de secagem, $\bar{X}$ é a umidade média e X_E é a umidade de equilíbrio.

A Equação 2.8 na forma integrada resulta em:

$$\frac{\bar{X} - X_E}{X_0 - X_E} = e^{-Kt} \quad (2.9)$$

Outras importantes modificações da lei exponencial, na forma integrada, muito semelhantes ao modelo de Lewis, são:

- BROOKER (1974)

$$\frac{\bar{X} - X_E}{X_0 - X_E} = A e^{-Kt} \quad (2.10)$$

- PAGE (1949)

O modelo de Page tem sido muito utilizado na secagem de produtos agrícolas (grãos e sementes), apresentando bons ajustes a dados experimentais.

$$\frac{\bar{X} - X_E}{X_0 - X_E} = e^{-K t^n} \quad (2.11)$$

- OVERHULTS (1973)

$$\frac{\bar{X} - X_E}{X_0 - X_E} = e^{-(K t)^n} \quad (2.12)$$

- DOIS TERMOS EXPONENCIAIS

$$\frac{\bar{X} - X_E}{X_0 - X_E} = e^{-K t} + (1 - a)e^{-K a t} \quad (2.13)$$

A Equação 2.10 é similar à solução do modelo Fickiano para tempos de secagem longos. Esta correlação tem sido empregada por pesquisadores da área de secagem para determinar a constante de secagem (K) e, a partir desta, obter a difusividade efetiva ($\mathcal{D}$). As relações entre estes parâmetros encontram-se dispostas abaixo (PINTO [49]).

$$\text{para lâminas (secagem por um lado)} \quad K = \frac{\pi^2 \mathcal{D}}{4L^2} \quad (2.14)$$

$$\text{para lâminas (secagem por dois lados)} \quad K = \frac{\pi^2 \mathcal{D}}{L^2} \quad (2.15)$$

$$\text{para esferas} \quad K = \frac{\pi^2 \mathcal{D}}{r^2} \quad (2.16)$$

HOLDSWORTH [25] cita, em seu trabalho, que os principais fatores que afetam a taxa de secagem são as propriedades físicas do produto e do ambiente de secagem, assim como a característica do equipamento de secagem. VAGENAS *et al.* [64] encontraram dificuldades em obter um modelo, que descrevesse a secagem de alimentos, devido à complexidade da composição e à estrutura do alimento e, ainda, obter valores para os coeficientes de transferência de calor e massa para propriedades termodinâmicas precisos, de forma que a equação diferencial possa ser resolvida por métodos numéricos.

O conhecimento combinado entre a transferência de massa, calor e momento é fundamental para a engenharia química. Estudar estes fenômenos de transportes implica

2.2 Secagem

em utilizar correlações empíricas, que são equações provenientes de grupos de variáveis adimensionais. Um exemplo é a obtenção do coeficiente de transferência de massa (k_m), que pode ser calculado a partir do número de Sherwood 2.17:

$$Sh = \frac{k_m d_p}{\mathcal{D}_{AB}} \quad (2.17)$$

Uma forma de estimar o coeficiente de transferência de massa (k_m) é por uma série de correlações existentes na literatura. STRUMILLO e KUDRA [59] sugeriram as seguintes correlações:

- LEITO FIXO

$$Sh = \frac{k_m d_p}{\mathcal{D}_{AB}} = 2 + 1,8 Re^{2/3} Sc^{1/3} \quad (2.18)$$

em que:

$$Re = \frac{\rho_{ar} v_{ar} d_p}{\mu} \quad (2.19)$$

em que: Re é o número de Reynolds; ρ_{ar} é a massa específica do ar; v_{ar} é a velocidade do ar; d_p é o diâmetro da partícula e μ é a viscosidade dinâmica do ar.

e:

$$Sc = \frac{\nu_{ar}}{\mathcal{D}_{AB}} \quad (2.20)$$

em que: Sc é o número de Schmidt; ν_{ar} é a viscosidade cinemática e $\mathcal{D}_{AB}$ é a difusividade da água no ar seco.

- LEITO DE JORRO

$$Sh = \frac{k_m d_p}{\mathcal{D}_{AB}} = 2,2 \cdot 10^{-4} Re^{1,45} \frac{D}{H_0} \quad (2.21)$$

em que: D é o diâmetro e H_0 é a altura do leito

- LEITO FLUIDIZADO

$$Sh = 0,374Re^{1,18} \quad 0,1 < Re < 15 \quad (2.22)$$

$$Sh = 2,01Re^{0,5} \quad 15 < Re < 250 \quad (2.23)$$

2.2.2 Isotermas de equilíbrio

A migração da água do material para o meio circundante depende do teor de umidade e da composição deste material, assim como da temperatura e da umidade relativa do ar no ambiente. Isotermas de equilíbrio são curvas que relacionam o teor de umidade do material com a umidade relativa do ar. Estas curvas são obtidas mantendo-se a amostra, numa determinada temperatura, sob uma pressão parcial de vapor d'água constante até atingir o equilíbrio termodinâmico, ou seja, até atingir peso constante. A maneira com que o teor de umidade do material atinge o equilíbrio com o ar de secagem é um parâmetro importante e tem sido incluído em diversos modelos de secagem. De acordo com a Equação (2.24), o teor de água no ambiente, expresso como umidade relativa, é definido como a relação entre a pressão de vapor de água em equilíbrio com o material (P_w) e a pressão de vapor de saturação da água na mesma temperatura (P_{w0}).

$$\varphi = \frac{P_w}{P_{w0}} \quad (2.24)$$

Diversos modelos têm sido desenvolvidos e estudados para descrever dados de curvas de equilíbrio. A Tabela (2.2) mostra alguns modelos de isotermas aplicados a materiais não fibrosos.

As isotermas de sorção revelam informações sobre os mecanismos de sorção e interações do sólido com o vapor de água na atmosfera, durante o armazenamento. Na análise de um processo de secagem, é indispensável a determinação das isotermas devido à relação do teor de umidade do material com a umidade relativa.

LOWELL e SHIELDS [36] apresentaram cinco diferentes tipos de isotermas. GREGG e SING [24] apresentam um sexto tipo, diferente das demais, denominado de isoterma

2.2 Secagem

Tabela 2.2: Modelos de isotermas.

Autor	Equação
Langmuir (1952)	$\varphi = \frac{X_E}{s_1 s_2 \left(1 - \frac{X_E}{s_1}\right)} \quad (2.25)$
Brunnauer, Emmet e Teller (BET linearizada) (1938)	$X_E = \frac{s_1 s_2 \varphi}{(1 - \varphi)[1 - \varphi + s_2 \varphi]} \quad (2.26)$
Henderson (1952)	$X_E = \left[\frac{\ln(1 - \varphi)}{-s_1 T} \right]^{\frac{1}{s_2}} \quad (2.27)$
Jaafar (1990)	$X_E = \frac{s_1 \varphi}{(1 - s_2 \varphi)^2} \quad (2.28)$

Fonte: PAKOWSKI [48].

em que: s_1 e s_2 são parâmetros da equação

escalonada. O comportamento do traçado das curvas das isotermas pode ser visualizado na Figura 2.6. A seguir, são descritas algumas curvas.

- **Isoterma do tipo I:** caracteriza uma adsorção pura na camada monomolecular. A adsorção física procedente da isoterma do tipo I indica que os poros são do tipo microporoso (abaixo de 2,0 nm) e o material é exclusivamente microporoso. O modelo de Langmuir apresenta um bom ajuste para isotermas do tipo I.
- **Isoterma do tipo II:** são mais freqüentemente encontradas quando a adsorção ocorre em materiais não porosos ou em materiais com diâmetro de poro maiores que os microporos. O ponto de inflexão da isoterma geralmente ocorre próximo do final da primeira monocamada adsorvida completar-se e, com o aumento da pressão relativa, a segunda e as consecutivas camadas de sobreposição do adsorbato se completarão até a saturação. Esta isoterma também é classificada como isoterma de BET.
- **Isoterma do tipo III:** raramente são observadas em sólidos não-porosos, embora similar à isoterma do tipo II. As do tipo II e III são características da adsorção em multicamadas.
- **Isoterma do tipo IV:** ocorre em materiais com poros que apresentam raios na

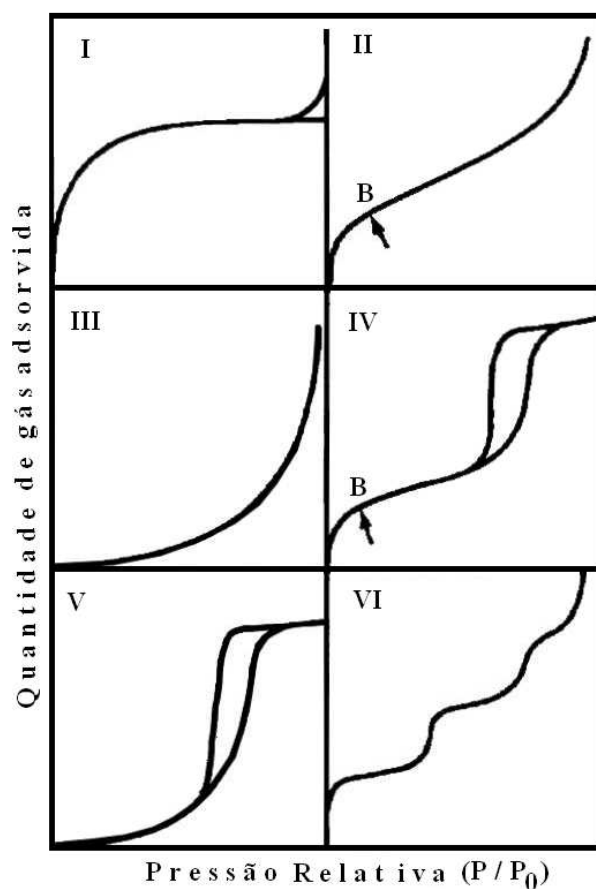


Figura 2.6: Formas características das isotermas de sorção.

faixa de 15 Å a 1000 Å. Um aumento de inclinação da curva a pressões mais elevadas indica um aumento de adsorbato fixado à medida que os poros estão sendo preenchidos. Como na isoterma do tipo II, o ponto de inflexão da isoterma ocorre próximo à completa formação da primeira camada adsorvida.

- **Isoterma do tipo V:** resulta de pequenos potenciais de interação entre adsorbato-adsorvente similares aos da isoterma do tipo III. Entretanto as do tipo V também estão associadas com poros de mesma faixa de tamanho que os apresentados pelas isotermas do tipo IV. As isotermas IV e V apresentam um patamar bem definido a pressões relativamente altas e indicam a ocorrência da condensação capilar. As do tipo III e IV, por sua vez, são pouco freqüentes e são características de interações gás-sólido fracas, como a adsorção de água ou alcanos em polímeros.
- **- Isoterma do tipo VI:** ocorre em superfícies uniformes não porosas e representa

2.3 Fluidização

uma adsorção camada a camada. A altura do degrau corresponde à capacidade da monocamada em cada camada adsorvida.

2.3 Fluidização

2.3.1 Introdução

Segundo KUNII e LEVENSPIEL [31]: “a fluidização é a operação pela qual os sólidos finos são levados a um estado ‘quase líquido’ através do contato com gás ou com líquido”. HOWARD [26] explica que a fluidização baseia-se fundamentalmente na circulação de sólidos promovida por um fluido ascendente, seja gás ou líquido, proporcionando o contato entre sólido e fluido (movimento randômico). A condição em que, num determinado momento, as partículas do leito ficam completamente suspensas no fluido é denominada de fluidização. Tal fato impede a existência de gradientes de temperatura, de pontos muito ativos ou de regiões estagnadas no leito, proporcionando também um maior contato superficial entre sólido e fluido, favorecendo a transferência de calor e massa.

Segundo KUNII e LEVENSPIEL [31] citado por SILVA [57]: “o estudo da fluidização envolve a avaliação dos parâmetros fluidodinâmicos como a velocidade e a porosidade de mínima fluidização”. Estes parâmetros são obtidos através das curvas fluidodinâmicas que envolvem a queda de pressão em função da velocidade. Para dimensionar um vaso com leito fluidizado, o conhecimento dos parâmetros fluidodinâmicos é fundamental.

2.3.2 Características das partículas

O comportamento da fluidização de sólidos por gases foi classificado por GELDART [22], que identificou quatro categorias de acordo com o tamanho médio da partícula (dp) e a diferença de massas específicas ($\rho_p - \rho_f$), dispondo-as num diagrama. Este, mostrado na Figura 2.7, tem sido aplicado para verificar a classificação dos sólidos quanto ao comportamento fluidodinâmico. As categorias classificadas por GELDART [22] são:

Categoria C: As partículas desta categoria apresentam-se coesivas, possuem baixos valores de massa específica e são extremamente difíceis de fluidizar. As forças interpartículas são maiores que as fluidodinâmicas. Isto faz com que o gás não consiga separar as partículas, proporcionando uma fluidização de péssima qualidade. As partículas são muito pequenas ($< 20 \mu m$), possuem fortes cargas eletrostáticas, alto teor de umidade em partículas com superfícies pegajosas e com forma irregular, ocorrendo a formação de canais sem a formação de bolhas. Para que se torne possível a fluidização ou para que esta seja melhorada, a solução é o uso de agitadores mecânicos ou vibradores que quebrem os canais preferenciais (GELDART [22]).

Categoria A: As partículas que compõem esta categoria apresentam tamanho médio pequeno e/ou baixo valor de massa específica. Encontram-se geralmente dentro da faixa de $20 \mu m - 100 \mu m$ e massa específica menor do que 1400 kg/m^3 ; são consideradas aeráveis. Existe uma ampla faixa de fluidização entre a velocidade de mínima fluidização (U_{mf}) e a que resulta no início da formação de bolhas (U_B), o que acarreta em alta expansão do leito e elevada mistura do gás e do sólido. Os sólidos do grupo A apresentam escoamento livre e facilidade em fluidizar.

Categoria B: As partículas desta categoria apresentam uma faixa de diâmetro de $40 \mu m < dp < 500 \mu m$ e massa específica de $1400 \text{ kg/m}^3 < \rho_s < 4500 \text{ kg/m}^3$. As forças interpartículas são desprezíveis e ocorre a formação de bolhas acima da velocidade de mínima fluidização. Para estas partículas, o regime existente é do tipo fluidização borbulhante (KUNII e LEVENSPIEL [31]; GELDART [22]).

Categoria D: Os materiais particulados desta categoria possuem um diâmetro médio maior que 1 mm ($dp > 1 \text{ mm}$). São partículas grandes e/ou muito densas. Formam canais preferenciais, no leito fluidizado, mas são facilmente jorráveis.

Segundo DAVIES [17], a caracterização e a classificação da partícula envolve o conhecimento do tamanho, da forma, da massa específica, da distribuição do tamanho de poros e análises térmicas. Quando se trabalha com materiais particulados, todo o

2.3 Fluidização

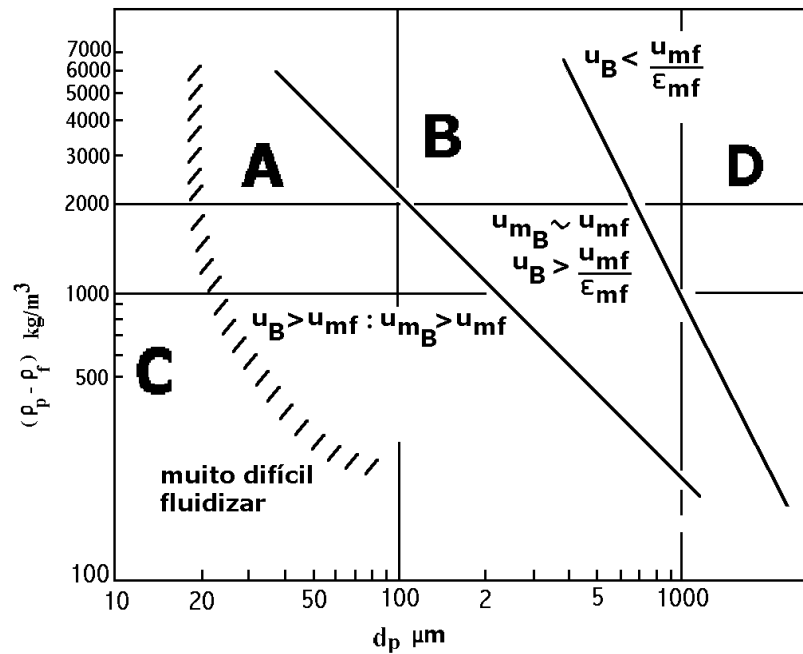


Figura 2.7: Diagrama de Geldart.

Fonte: GELDART [22] citado por HOWARD [26].

conhecimento que engloba a caracterização de partícula é de suma importância.

2.3.3 Leito Fluidizado

No leito fluidizado, o ar circula através de um leito de partículas sólidas, de modo que estas permanecem suspensas no ar. Os leitos fluidizados são projetados para determinados tipos de operações. O equipamento se destina a processos com reações químicas catalíticas (craqueamento catalítico do petróleo) e não catalíticas (homogêneas e heterogêneas), e que envolvem apenas operações físicas (transferência de calor, mistura, secagem e classificação de sólidos e gases, adsorção-dessorção, tratamento térmico, recobrimento e outros).

O leito fluidizado é muito utilizado na secagem de materiais granulares. No caso de pós, é conveniente o seu uso, desde que as partículas não sejam pegajosas ou abrasivas. As partículas sólidas devem apresentar um diâmetro médio (d_p) inferior a 1 mm e o formato aproximadamente isométrico, isto é, excluir formatos irregulares do tipo agulha,

flocos etc. As dimensões do equipamento dependem de fatores como: conteúdo de umidade a ser removida, diâmetro do material, velocidade do fluido de secagem e tempo de residência do material. As vantagens que o uso do leito fluidizado oferecem são: baixa manutenção, ser facilmente automatizado, oferecer altas taxas de transferência de calor e massa entre gás e partículas e facilidade de controle da temperatura do leito.

Tipos de regimes

GRACE (1984), citado por SILVA [57], mapeou os regimes de contato sólido-gás de interesse para a fluidização:

- *Leito fixo* - Este é o regime inicial que ocorre na fluidização. No começo da fluidização, quando a velocidade é muito baixa, o fluido percorre pequenos e tortuosos canais, escoando entre os interstícios.
- *Fluidização particulada* - Este regime é atingido quando a velocidade encontra-se dentro da faixa limitada pela velocidade mínima de fluidização e a velocidade mínima para iniciar o regime de bolhas. Nesta etapa, atinge-se uma velocidade que permite a reordenação das partículas no leito ou expansão do leito homogeneamente.
- *Fluidização borbulhante* - A velocidade do gás encontra-se entre a velocidade mínima para iniciar o regime de bolhas e a mínima para o regime pistonado. Visualiza-se a formação de bolhas próximas ao distribuidor.
- *Fluidização turbulenta* - A velocidade do gás nesta etapa encontra-se entre a mínima para a fluidização turbulenta e a velocidade terminal das partículas. Observa-se pequenas regiões de vazios e movimentos desordenados de partículas. A superfície superior é indefinida.
- *Fluidização rápida* - As partículas deixam de estar em contato parecendo um líquido em ebulição. As partículas sólidas movimentam-se desordenada e vigorosamente no interior do leito e são arrastadas até certo ponto, retornando em seguida à base do leito. Somente são arrastadas para fora do leito partículas muito finas.

2.3 Fluidização

- *Transporte pneumático* - Este último regime caracteriza-se pela velocidade do gás ser superior à velocidade terminal das partículas, sendo estas arrastadas do leito.

2.3.4 Parâmetros fluidodinâmicos

Existe a necessidade de se determinar certos parâmetros fluidodinâmicos para o leito fluidizado, tais como a porosidade e a velocidade de mínima fluidização. Estes parâmetros revelam o comportamento do leito quando o fluido escoar por entre o leito de sólidos.

Porosidade de mínima fluidização (ε_{mf}):

A porosidade de mínima fluidização (ε_{mf}) depende das propriedades do material, tais como forma, tamanho das partículas, agente de fluidização e velocidade de escoamento do fluido. Este parâmetro corresponde à porosidade do leito na condição de mínima fluidização.

$$\Delta P = H_{mf}(1 - \varepsilon_{mf})(\rho_p - \rho_s)g \quad (2.29)$$

Rearranjando a Equação 2.29, tem-se:

$$\varepsilon_{mf} = 1 - \frac{\Delta P}{H_{mf}(\rho_p - \rho_s)g} \quad (2.30)$$

Velocidade de mínima fluidização

Quando a queda de pressão se iguala ao peso aparente dos sólidos, inicia-se imediatamente a fluidização. Existem diversas correlações para estimar a velocidade de mínima fluidização baseadas na equação de Ergun. Abaixo encontram-se listadas as equações utilizadas neste trabalho:

- BABU *et al.* [5]

$$Re_{mf} = [25,25^2 + 0,0651Ar]^{1/2} - 25,25 \quad (2.31)$$

- GRACE [23]

$$Re_{mf} = [27,2^2 + 0,0408Ar]^{1/2} - 27,2 \quad (2.32)$$

- SAXENA e VOGEL [55]

$$Re_{mf} = [25,25^2 + 0,065Ar]^{1/2} - 25,25 \quad (2.33)$$

2.3.5 Leito de jorro

Considerações gerais

Cerca de 1950, MATHUR e GISHLER [40] desenvolveram um sistema diferenciado de contato sólido-gás para secagem de trigo. Este sistema é o leito de jorro que é composto de uma coluna cilíndrica e uma base cônica, no qual se encontram armazenadas as partículas sólidas. O fluido é injetado na parte inferior, numa pequena abertura localizada na base cônica, conforme mostra a Figura 2.8. Em vazões baixas, o leito apresenta um comportamento típico de leito fixo, não ocorrendo perturbação das partículas. Elevando-se a vazão do gás, o fluido escoar rapidamente no leito provocando um fluxo ascendente de partículas na região central da coluna. Todavia, nas paredes laterais, as partículas movem-se para baixo num sentido contrário à entrada do fluido. Para que ocorra a formação de um canal preferencial central, a relação entre o diâmetro da coluna e o diâmetro do orifício de entrada do fluido tem que ser suficientemente grande.

A entrada do fluido no leito resulta na formação de três regiões distintas [20]:

- **região central (canal preferencial):** ocorre o movimento ascendente pneumático das partículas devido à grande velocidade do fluido;
- **região de jorro (fonte):** região acima do leito onde as partículas advindas da região central movimentam-se em regime desacelerado, como em uma fonte, caindo na região anular;
- **região anular (deslizante):** as partículas caem da região de jorro e deslizam para baixo, operando como um leito deslizante, ou seja, possui uma fase densa, com percolação contra-corrente do fluido.

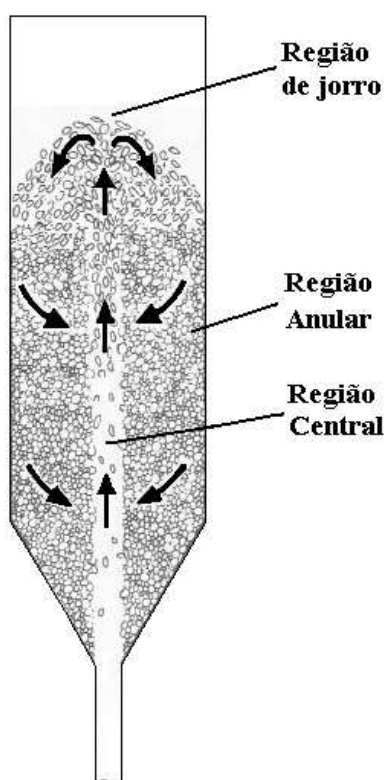


Figura 2.8: Esquema da célula de secagem do secador de leito de jorro.

Estas três regiões compõem o movimento das partículas dentro do leito de jorro de forma cíclica e sistemática. A queda de pressão no leito de jorro é, normalmente, menor que a do leito fluidizado. Um bom contato é alcançado entre os sólidos e o gás, e elevadas taxas de transferência de calor e massa são obtidos por causa da velocidade relativa entre o gás e as partículas no jorro ser consideravelmente maior do que a do leito fluidizado. O leito de jorro foi uma técnica desenvolvida utilizando sólidos de diâmetros superiores àqueles utilizados no leito fluidizado, ou seja, partículas com diâmetros superiores a 1 mm.

O leito de jorro é um equipamento muito explorado para a secagem de grãos, pastas e materiais com alto teor de umidade. Ele é de grande interesse, pois sua aplicação tem tido sucesso, tanto por razões econômicas quanto pela qualidade do produto seco. Diversos processos têm sido estudados nesse equipamento como secagem de plasma bovino, soja, arroz, café, polpas de frutas, algas, sementes, recobrimento, produtos inorgânicos etc.

Tipos de regimes

MATHUR e EPSTEIN [39] apresentam os tipos de regimes que podem ser encontrados para o leito de jorro:

- *Leito estático* - com baixa vazão de gás, o fluido percola o leito de sólidos, sem alterar a superfície.
- *Leito de jorro* - aumentando-se gradualmente a velocidade do fluido, observa-se a transição entre leito fixo e jorro. Dentro do leito, o fluido forma um canal central, rompendo a superfície.
- *Leito borbulhante* - aumentando-se a velocidade do fluido, visualiza-se a ocorrência de uma transição. Inicia a formação de bolhas e o leito passa a ser borbulhante.
- *Leito slugging* - aumentando ainda mais a velocidade do fluido, o leito borbulhante passa para o regime *slugging*.

As transições de regime também podem ser quantitativamente representadas através de um diagrama. MATHUR e EPSTEIN [39] determinaram um diagrama de fase para secagem de trigo, conforme mostra a Figura 2.9. Experimentalmente, o mapa de regimes pode ser determinado para cada tipo de partícula e leito de jorro, pois a estabilidade de um leito de jorro depende justamente destes parâmetros.

2.3.6 Curva fluidodinâmica do leito de jorro

- Velocidade superficial do gás crescente

A Figura 2.10 mostra que no sentido AB, sob baixas velocidades, o gás percola o leito de sólidos sem perturbá-lo. Aumentando a velocidade, o jato torna-se mais forte e uma cavidade aparece na parte central, acima da entrada. O leito de sólidos oferece resistência ao fluxo de gás, gerando uma maior queda de pressão.

2.3 Fluidização

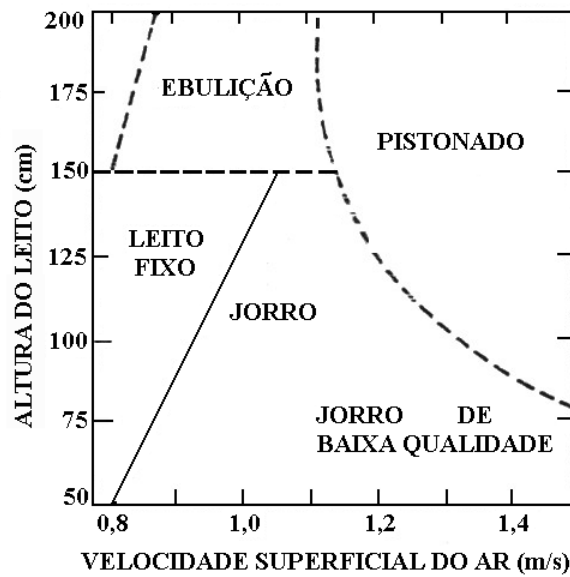


Figura 2.9: Diagrama de fase para secagem de trigo.

Aumentando a vazão de gás, a cavidade aumenta, formando um jorro interno. No ponto B, a queda de pressão atinge um máximo ($-\Delta P_M$) e a velocidade superficial correspondente é denominada de U_M . Aumentando ainda mais a velocidade, a queda de pressão começa a decrescer ao longo do ponto BC.

Aumentando ligeiramente a vazão de gás, após o ponto C, que é conhecido como jorro incipiente, observa-se uma redução na queda de pressão até o ponto D. Neste ponto, o jato interno rompe a superfície do leito, iniciando o jorro. O leito torna-se móvel, com movimento cíclico, e instala-se o jorro contínuo.

Aumentando ainda mais a vazão, o fluxo adicional cruza a região de jorro, que se encontra estável, estabelecendo a formação da fonte. Além do ponto D, a queda de pressão (ΔP_S) permanece praticamente constante.

- Velocidade superficial do gás decrescente

A ruptura do jato através do leito gera certa instabilidade. Isto dificulta reproduzir variáveis como a velocidade de jorro incipiente (C). Então utiliza-se outra variável. Esta

é obtida diminuindo-se lentamente a vazão do fluido. O leito permanece jorrande até o ponto C', que é conhecido como condição de jorro mínimo e a velocidade do gás é denominada de velocidade mínima de jorro (U_{mj}). Com a diminuição da velocidade do gás, observa-se um colapso do jorro e um aumento da queda da pressão (ponto B'). Diminuindo lentamente a vazão, verifica-se um decréscimo contínuo da queda de pressão ao longo de B'A.

Para projeto e operação de uma unidade de leito de jorro, é interessante conhecer o pico de queda de pressão ($-\Delta P_M$), que fica localizado no ponto B, e a queda de pressão de operação no ponto de jorro estável ($-\Delta P_S$), que fica no ponto D.

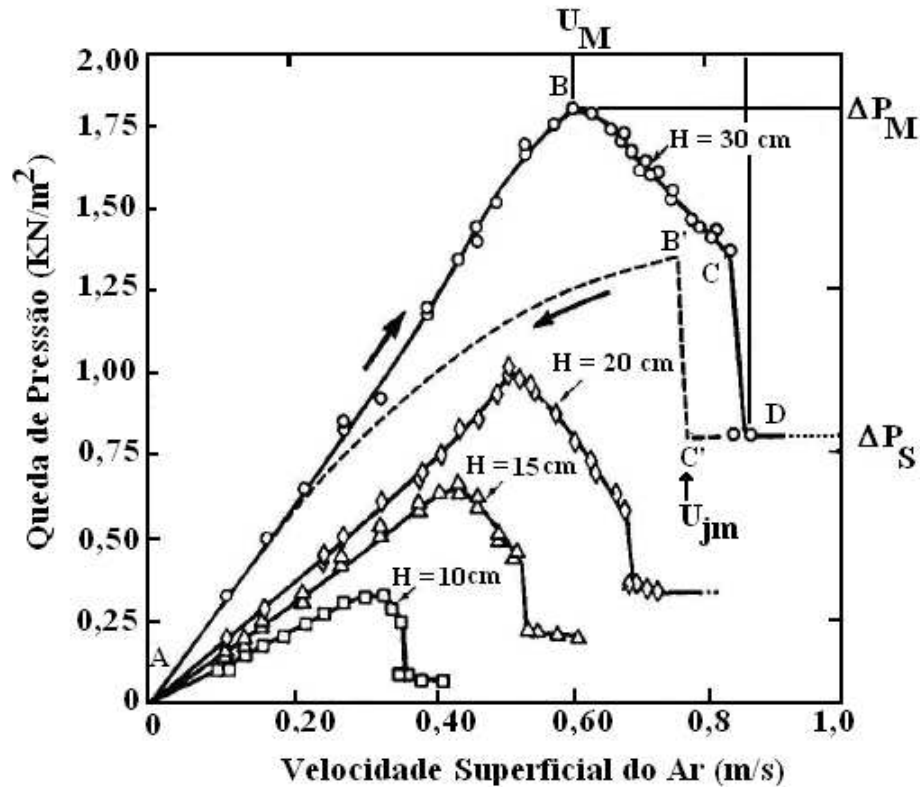


Figura 2.10: Curva fluidodinâmica típica de queda de pressão *versus* velocidade do ar.

Fonte: MATHUR e EPSTEIN [39]

2.3.7 Estabilidade do jorro

Alguns parâmetros trazem instabilidade ao leito de jorro. Estes são:

2.3 Fluidização

- Efeito da geometria do leito

- Razão D_i/D_c : BECKER [8] sugeriu para colunas cilíndricas um valor de 0,35 para esta razão. Já NEMETH e PALLAI [45], citado por ADEODATO [1], propuseram um valor de 0,30 e sugeriram uma razão entre D_i e d_p na faixa de 40 e 50. Mas existem muitas correlações na literatura, desenvolvidas dentro de certas limitações, que podem ser utilizadas para estimar a fluidodinâmica.
- Ângulo do cone: Para a maioria dos materiais, o ângulo do cone pode variar entre 40 ° e 60 °.
- Orifício de entrada: Através de observações realizadas para vários experimentos, MANURUNG [37], citado por MATHUR e EPSTEIN [39], concluiu que, quanto menor o orifício de entrada do gás, maior a estabilidade do jorro.

- Propriedade dos sólidos

- tamanho de partícula: pode ser estimada a partir da equação de MATHUR e GISHLER [40];
- distribuição de tamanho: uniformidade do tamanho das partículas;
- vazão do ar: a estabilidade depende de uma faixa de valores para a velocidade do ar, que varia em função da geometria do leito, do tamanho e da forma das partículas.

2.3.8 Obtenção da perda de carga

- Queda de pressão máxima (ΔP_M) no leito de jorro

A perda de carga máxima é aquela encontrada pouco antes do jorro ser estabelecido. Esta perda de carga, juntamente com o valor da velocidade de jorro mínimo, é necessária para a especificação do soprador.

Abaixo algumas correlações da literatura:

BECKER [8], citado por MATHUR e EPSTEIN [39], apresentam uma das relações mais simples, em que a pressão máxima se iguala ao peso do leito por unidade de área.

$$\frac{\Delta P_M}{H} = (\rho_p - \rho_f)(1 - \varepsilon)g \quad (2.34)$$

* MANURUNG [37], citado por MATHUR e EPSTEIN [39], propôs uma relação (Equação 2.35) para estimar a pressão máxima, que é causada por dois tipos de resistências, ou seja, pela ruptura e por atrito.

$$\frac{\Delta P_M}{H \rho_b g} = \left[\frac{6,8}{tg\gamma} \left(\frac{D_i}{D_c} \right) + 0,8 \right] - 34,4 \frac{d_p}{H} \quad (2.35)$$

MATHUR e EPSTEIN [39] também apresentam a correlação de MALEK e LU.

* MALEK e LU (Equação 2.36)

$$\Delta P_M = \frac{2}{3} \left(\frac{M_g}{A_{cil}} \right) \quad (2.36)$$

BARROZO e MASSARANI [7] apresentam, em seu trabalho, a correlação de NASCIMENTO *et al.*.

* NASCIMENTO *et al.* (Equação 2.37)

$$\Delta P_M = \frac{2}{3} (1 - \varepsilon_{mf}) H \rho_b g \quad (2.37)$$

velocidade mínima de jorro

Abaixo encontram-se listadas as equações utilizadas para estimar a velocidade mínima de jorro (U_{mj}).

– MATHUR e GISHLER [40]

$$U_{mj} = \left(\frac{d_p}{D_c} \right) \left(\frac{D_i}{D_c} \right)^{1/2} \left[\frac{2gH(\rho_s - \rho_f)}{\rho_f} \right]^{1/2} \quad (2.38)$$

condições: $\rho_s = 1050 \text{ kg/m}^3 - 3950 \text{ kg/m}^3$; $H/D_c = 1,3-1,7$; $D_c/D_i = 3,3-24$.

2.4 Operações com xisto

– UEMAKI *et al.* [63]

$$U_{mj} = 0,977 \left(\frac{d_p}{D_c} \right)^{0,615} \left(\frac{D_i}{D_c} \right)^{0,274} \left[\frac{2gH(\rho_p - \rho_f)}{\rho_f} \right]^{0,324} \quad (2.39)$$

condições: $D_i = 2,2\text{-}3$ cm; $D_c = 0,20$ m; $\theta = 60$ °C; $d_p = 0,55\text{-}2,3$ cm; $\rho_s = 2650$ kg/m³; $H = 25\text{-}50$ cm.

– CHOI e MENSEI [12]

$$U_{mj} = 10,6(2gH)^{1/2} \left(\frac{D_p}{D_c} \right)^{1,05} \left(\frac{D_i}{D_c} \right)^{0,266} \left(\frac{H}{D_c} \right)^{-0,095} \left[\frac{(\rho_p - \rho_f)}{\rho_f} \right]^{0,256} \quad (2.40)$$

condições: $D_i = 2,1\text{-}3,5$ cm; $D_c = 0,24\text{-}0,45$ m; $\theta = 60$ °C; $d_p = 2,1\text{-}2,8$ mm; $\rho_s = 2650$ kg/m³; $H = 24\text{-}40$ cm.

2.4 Operações com xisto

TAMIMI e UYSAL [60] analisaram e modelaram a secagem de xisto em bandejas com 10 mm de espessura. Os autores utilizaram amostras de xisto da Jordânia e estudaram a perda de umidade ao longo do tempo para três diferentes tamanhos de partículas (0,5 mm, 2 mm e 8 mm); as temperaturas do ar de secagem estudadas foram de 50 °C e 67 °C. Os autores verificaram que o efeito da temperatura foi mais pronunciado para tamanhos de partículas menores que 2 mm. Além disso, foi constatado que o tamanho da partícula não foi um fator importante para temperaturas menores que 50 °C e foi significativo para partículas maiores que 4 mm e temperaturas maiores que 67 °C.

Na secagem de xisto de duas regiões (Ellujjun e Sultani) da Jordânia, JABER *et al.* [28] estudaram o comportamento da secagem através do manuseio de três técnicas diferentes, ou seja, analisador termogravimétrico (TGA), secagem convectiva em fornalha e exposição direta ao sol. Os autores selecionaram dois diferentes tamanhos: partículas com diâmetros $\leq 0,85$ mm e partículas com diâmetros médios entre 0,85 mm - 3,36 mm. O analisador termogravimétrico (TGA) foi utilizado para determinar os efeitos da temperatura final e do tamanho da partícula na perda de peso das amostras. A secagem

convectiva em fornalha foi utilizada para determinar o teor de umidade na superfície. Na região, por haver sol intenso, foi estudado o comportamento da secagem por exposição solar sob três maneiras diferentes: dentro de estufa, dentro de uma câmara feita de caixa de papelão e exposição direta ao meio ambiente. Os autores verificaram uma pequena diferença entre as duas amostras de xisto quanto à umidade e puderam concluir que, aumentando a temperatura de secagem e o tempo de residência, aumentava-se a razão de umidade livre, que pode ser eliminada do xisto até um valor crítico.

LANE *et al.* [32] estudaram a cinética de secagem de xisto de Stuart (xisto australiano) em secadores de leito fluidizado e em forno convectivo. Um modelo numérico foi desenvolvido, envolvendo as equações de transferência de calor e massa, expressas em termos de variáveis adimensionais. Os autores utilizaram diferenças finitas derivadas de Crank-Nicholson, aplicadas em uma faixa de temperatura do ar de secagem de 100 °C - 250 °C e amostras cilíndricas com dimensões entre 30 mm - 50 mm de comprimento e 5 mm - 15 mm de diâmetro. As taxas de secagem experimentais foram determinadas gravimetricamente e pelo teor de umidade dos gases que saíam do secador. Os dados obtidos para o forno convectivo mostraram que o modelo ajustou melhor para temperaturas até 130 °C, porém ele não se ajustou para temperaturas de 225 °C. Na cinética de leito fluidizado, o modelo ajustou-se razoavelmente bem à temperaturas até 200 °C, porém não foi bom para dados de temperaturas acima de 230 °C. Tanto para o forno convectivo (número de Biot baixo) quanto para o leito fluidizado (número de Biot elevado), os autores utilizaram uma difusividade aparente estimada de $2,1 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$.

TARDIN e GOLDSTEIN [61] estudaram o efeito da velocidade do gás superficial de fluidização, o tamanho da partícula, o tempo de duração e o histórico dos sólidos no processo de redução do tamanho de um material, que se reduz a pó num leito fluidizado de bancada, utilizando condições ambientes. Os testes foram realizados com xisto da Formação Irati, São Mateus do Sul (PR), com partículas que já haviam sido calcinadas. O equipamento possuía 2,22 m de altura e 0,30 m de diâmetro e a velocidade de fluidização na faixa de 2,89 m/s a 4,81 m/s. Os autores propuseram um modelo simples para simular o processo, levando em conta dois mecanismos de redução de

2.5 Planejamento experimental

tamanho: o atrito abrasivo e a fragmentação mecânica. O modelo forneceu dados que apresentaram um ajuste satisfatório.

2.5 Planejamento experimental

Na elaboração de um planejamento experimental, a análise do processo é o ponto crucial (ponto de partida) para se definir as variáveis independentes a serem averiguadas e estabelecer quais serão as respostas desejadas (variáveis dependentes). Um dos problemas iniciais é determinar a influência de uma ou mais variáveis independentes sobre a variável de estudo (resposta). Neste caso, o interesse é saber como a resposta dependerá dos fatores de estudo. O sistema é considerado como uma função desconhecida, que atua sobre as variáveis de entrada (fatores) e produz, como saída, as respostas observadas. Segundo WERKEMA [65], um experimento é o procedimento no qual as variáveis de entrada de um processo sofrem alterações propositas, de modo que se possa avaliar as possíveis alterações sofridas pela variável resposta e quais são as razões destas alterações.

No momento em que a análise do processo esteja definida, parte-se para o desenvolvimento (geração) do planejamento experimental. Nesta etapa, é preciso especificar os níveis em que cada fator será estudado. Normalmente, utiliza-se um planejamento fatorial mais simples (2^k), no qual 2 significa o número de níveis (mínimo e máximo) e k o número de fatores ou variáveis independentes. Caso o analista possua muitas variáveis independentes, é aconselhável que utilize primeiramente um planejamento fatorial fracionário, verificando quais variáveis são significativas e, posteriormente, utilizá-las num planejamento fatorial completo, que após definido e gerado, analisa-se os coeficientes de regressão para obtenção do modelo predito do sistema.

Quanto ao modelo estatístico, este pode ser linear ou não linear. Na construção do primeiro, utiliza-se um planejamento fatorial (2^k) com pontos centrais apenas. Já um modelo estatístico quadrático (modelo de segunda ordem) utiliza um planejamento composto central (2^k) com pontos centrais e pontos axiais, denominados de (α). Os pontos axiais são adicionados ao longo do eixo correspondente de cada fator a uma distância

estabelecida do centro da região experimental. Esta distância é uma constante cujo valor pode ser calculado ($\alpha = (2^n)^{\frac{1}{4}}$), de forma que o planejamento seja rotacionável. O número de repetições no ponto central é escolhido, fazendo com que o planejamento apresente também a propriedade de ortogonalidade, garantindo maior proteção contra vícios na estimativa dos coeficientes de regressão e evitando que ocorra uma queda drástica na precisão da estimação da superfície de resposta para pequenos afastamentos do centro da região experimental. A validade do modelo é verificada através de testes estatísticos (análise de variância), coeficiente de variação explicada (R^2) e da relação entre o F calculado (distribuição de Fischer) e o F tabelado. O modelo codificado é obtido para cada resposta (variável dependente) em função das “n” variáveis independentes estudadas.

RODRIGUES e IEMMA [54] explicam que: “o número de planejamentos experimentais fatoriais necessários depende principalmente do número de variáveis independentes a serem estudadas inicialmente. No caso de 2 ou 3 variáveis independentes, recomenda-se um delineamento composto central rotacional (DCCR). Quando existem 4 fatores, fazer opção pelo DCCR ou inicialmente um fracionário (2^{4-1}) para investigar a relação aos efeitos das variáveis estudadas sobre as respostas desejadas. Para se obter a otimização, será necessário outro planejamento com 3 ou 2 variáveis, dependendo do resultado do planejamento fracionário.”

As superfícies de resposta e linhas de contorno são geradas, utilizando o modelo co-dificado. BOX *et al.* [10] desenvolveram a metodologia de superfícies de respostas, que é uma técnica de otimização baseada no emprego de planejamentos fatoriais. Esta técnica tem sido utilizada na modelagem de diversos processos industriais. Segundo WERKEMA [65], uma superfície de resposta é a figura obtida quando uma variável resposta é representada graficamente em função de um ou mais fatores do processo no espaço tridimensional. BARROS NETO *et al.* [6] explicam que esta metodologia pode ser repetida diversas vezes até se atingir uma região ótima (máxima ou mínima) da superfície investigada. Com a forma matemática da função, que define uma superfície de resposta, é possível encontrar qual a melhor condição de operação (ponto ótimo) da

2.5 Planejamento experimental

variável resposta. WERKEMA [65] cita que, nas proximidades da condição ótima de operação do processo, é empregado um modelo quadrático (de segunda ordem) para que seja possível a obtenção de uma estimação mais precisa da condição ideal de operação. Tendo as superfícies de resposta geradas e analisadas, pode-se definir, então, quais as faixas ótimas operacionais de cada variável do processo, visando o menor custo, o menor tempo de execução dos experimentos, com maior precisão, ou seja, melhor qualidade dos resultados.

Capítulo 3

EQUIPAMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Secador de leito de jorro

Para a realização dos experimentos de secagem, foi projetado e construído um secador de fácil operação. Este pode ser operado como leito de jorro e, com adição de acessórios, como leito fluidizado. Nos experimentos realizados em leito de jorro, utilizou-se um vaso do tipo convencional, cônico-cilíndrico, feito de acrílico, para permitir a visualização das partículas durante o processo. O secador de leito de jorro, conforme mostrado na Figura 3.1, é constituído dos seguintes componentes:

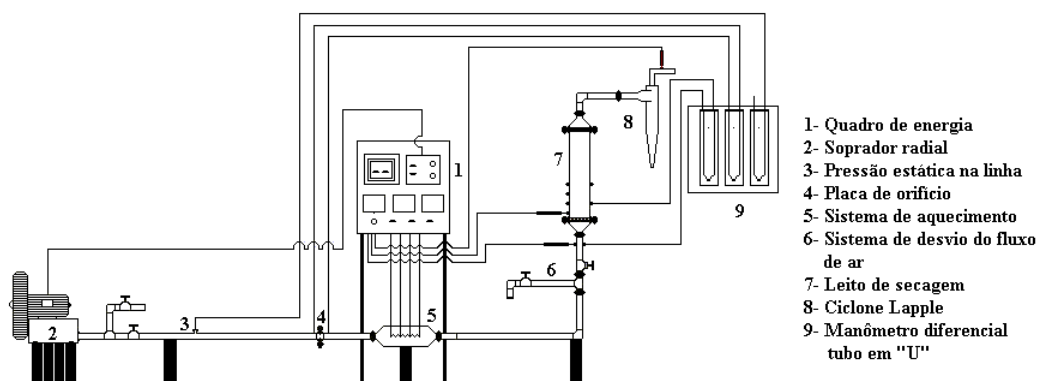


Figura 3.1: Desenho esquemático do secador de leito de jorro.

- **quadro de energia:** Foi construído um quadro de energia (1), que é composto de:
 - **quadro de disjuntores:** contém dois disjuntores, um de 25 A e outro de 32 A.
 - **inversor de frequência:** foi instalado um inversor de frequência da marca CFW08 16-T 200-240, tipo 5CV220V. Este equipamento é responsável pela partida do soprador radial, atuando diretamente na intensidade do giro das pás do soprador. A vazão de ar é ajustada por este sistema.
 - **indicador de temperatura:** um indicador recebe três termopares PT-100, distribuídos em pontos específicos no secador, e outros dois conectados a um termohigrômetro, que indica dados de umidade relativa e temperatura.
- **soprador radial:** utilizou-se um soprador radial (2) marca WEG, com motor de 4 cv, para suprimento de ar;
- **tubulação:** tubo de ferro galvanizado com 50,8 mm de diâmetro interno e 3 metros de comprimento;
- **pontos de pressão:**
 - **pressão estática na linha:** o ponto de tomada de pressão estática na linha (3) localiza-se a 80 cm a montante da placa de orifício e está conectado a um manômetro diferencial (9), do tipo tubo em “U”. O fluido manométrico utilizado foi mercúrio;
 - **placa de orifício:** Para medir a vazão, utilizou-se uma placa de orifício de aço inox, que foi instalada na tubulação de ar entre dois flanges (4). Foram instaladas duas tomadas de pressão: uma a jusante e outra a montante da placa. As medidas de queda de pressão na placa foram acompanhadas através de manômetro diferencial. Nos experimentos, utilizou-se uma placa com 40 mm de diâmetro de orifício. As tomadas de pressão seguiram o padrão *corner taps*. Os dados obtidos para queda de pressão foram utilizados no cálculo para a obtenção da vazão, através da equação de OWER e PANKHURST [46]:

3.1 Secador de leite de jorro

$$Q = k \varepsilon \alpha a_2 \sqrt{\frac{1}{1-m^2}(\Delta h) \frac{b}{k_1 + T}}$$

em que Q é a vazão mássica (kg/min) e ε o fator de compressibilidade, que é calculado através da equação:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\beta \Delta h}{P_1 + b}$$

em que P_1 é a pressão estática na linha de ar (cmH₂O) e b a pressão barométrica local (mmHg),

$$\beta = 0,3041 + 0,0876m - 0,1166m^2 + 0,4089m^3$$

α é o coeficiente de descarga, que é obtido através da seguinte equação:

$$\alpha = 0,5959 + 0,0312m^{1,05} - 0,184m^4$$

$$m = \frac{a_2}{a_1}$$

a_1 é a área do tubo (cm²)

$$a_1 = \frac{\pi D^2}{4}$$

a_2 é a área do orifício (cm²)

$$a_2 = \frac{\pi d^2}{4}$$

Δh é a queda de pressão na placa de orifício (cmH₂O) e T a temperatura do ar na entrada do leito (°C). Se os valores obtidos para temperatura e para altura barométrica forem dados em (°C) e (mmHg), então k e k_1 são 0,0573 e 273,15, respectivamente.

Para calibrar a placa de orifício, utilizou-se um anemômetro de fio quente da marca COLE PARMER, que forneceu valores de velocidade de fluxo de ar e temperatura do sistema.



Figura 3.2: Resistências elétricas.



Figura 3.3: Sistema de aquecimento.

- **leito:** A perda de carga no leito foi acompanhada, utilizando-se dois pontos de tomada de pressão: um na tubulação de entrada de ar antes do cone e o outro no tubo cilíndrico, próximo ao topo.
- **sistema de aquecimento:** O sistema de aquecimento do ar de secagem (5) é constituído de quatro resistências elétricas (Figura 3.2), aletadas, com potência de 1000 Watts cada uma. Estas resistências foram localizadas transversalmente ao escoamento de ar, de modo que dentro do aquecedor (Figura 3.3) não estivessem no mesmo plano. Uma das resistências elétricas foi ligada a um controlador do tipo varivolt. As demais resistências foram ligadas num sistema *on-off*;
- **sistema de desvio do fluxo de ar:** Antes da entrada de ar no cone inferior, foram colocadas duas válvulas gaveta, uma na linha principal e outra numa linha que possibilita desviar o fluxo de ar (6) até este atingir a temperatura desejada. Este sistema permite que o vaso seja alimentado enquanto a temperatura do sistema está sendo estabilizada. A Figura 3.4 mostra o sistema implantado;
- **cones:** Os cones (inferior e superior) foram construídos em alumínio, com 100 mm de altura, sendo o ângulo interno de 53° e 55° , respectivamente. Na entrada do cone inferior, foi instalada uma tela para impedir que as partículas caíssem dentro da tubulação;

3.1 Secador de leito de jorro

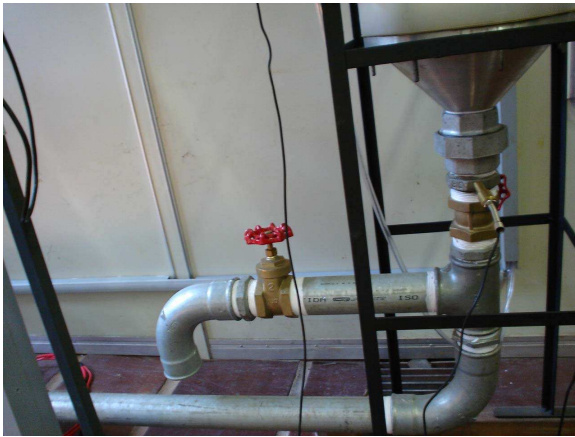


Figura 3.4: Desvio da corrente de ar (Frontal).



Figura 3.5: Desvio da corrente de ar (Lateral).

- **leito de secagem:** O vaso de secagem (7) é constituído de um tubo cilíndrico construído em acrílico contendo as seguintes dimensões: 80 cm de altura, 20 cm de diâmetro interno e 10 mm de espessura. Nas extremidades do vaso, flanges de polipropileno permitem o acoplamento do vaso à estrutura. Para garantir uma boa vedação entre os flanges, utilizou-se um anel de borracha (“o-ring”).

O vaso possui diversos orifícios. No topo, existe um orifício de 5 cm com tampa rosqueada. Na parte inferior, existem um outro orifício de 5 cm, no qual foi acoplado um sistema de coleta de partículas, e quatro orifícios de 2 mm, com um espaçamento de 50 mm entre eles. Estes servem para inserir termopares para monitorar a temperatura. A partir destes pequenos orifícios, distanciados cerca de 45° existem dois orifícios de 5 mm. Eles estão localizados a 50 mm da base do cone e o outro a 150 mm. Estes orifícios servem de locais onde se permite acoplar o manômetro diferencial tubo em “U” para medir a queda de pressão no leito.

- **sistema de coleta de amostras:** A Figura 3.6 apresenta o coletor de amostra utilizado para extrair partículas durante a secagem.

A quantidade de massa coletada tinha que ser pequena para evitar alterações no regime fluidodinâmico. O coletor é constituído por um tubo em PVC, com 5 cm de diâmetro e 20 cm de comprimento. O sistema foi rosqueado em uma abertura localizada no tubo de acrílico a 5 cm acima da base do cone. Na extremidade do



Figura 3.6: Sistema de amostragem.

tubo, existe uma concavidade para armazenar as amostras.

- **ciclone Lapple:** Um ciclone tipo Lapple (8) foi projetado e construído para coletar o material gerado pelo atrito entre as partículas no leito. A Figura A.1 e a Tabela A.1, no Apêndice A, mostram o desenho esquemático e as relações geométricas do ciclone extraídas de MASSARANI [38]. Todas as dimensões foram calculadas a partir da relação com o diâmetro do cilindro (D_C), cujo valor inicial foi de 72 mm.

Na Figura 3.7, pode-se observar uma foto do secador de leito de jorro, com seus acessórios.



Figura 3.7: Secador de leito de jorro.

3.2 Secador de leito fluidizado

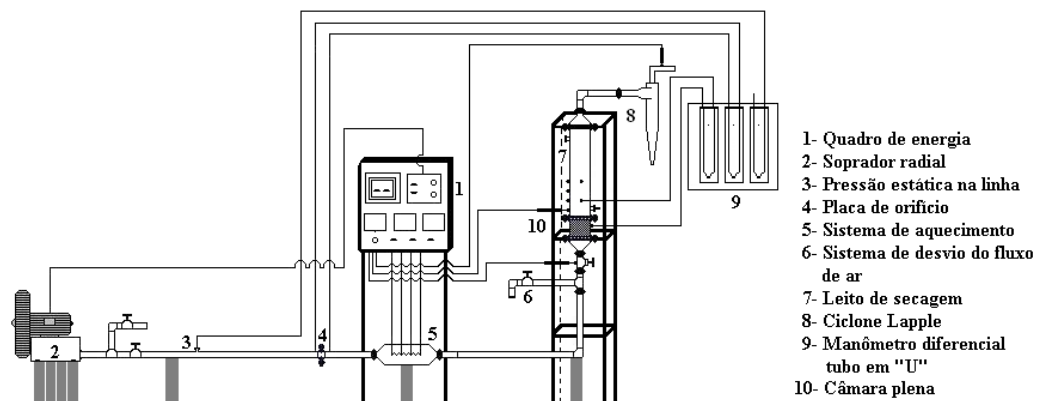


Figura 3.8: Esquema de um secador de leito fluidizado.

3.2 Secador de leito fluidizado

Para a realização dos experimentos de secagem de partículas de xisto em leito fluidizado, um aparato foi construído de forma que aproveitasse a mesma linha de fornecimento de ar e o mesmo vaso de secagem utilizados no leito de jorro, conforme mostra a Figura 3.2.

Foi construído um acessório denominado de câmara plena (Figura 3.9), que possui as seguintes dimensões: 20 cm de altura, 20 cm de diâmetro interno e 1 cm de espessura de parede. A fixação da câmara entre o flange de propileno, localizado no interior do vaso, e o flange de alumínio do cone inferior ocorreu através de flanges de polipropileno, localizados em ambas as extremidades da câmara (Figura 3.10). Para evitar o escapamento de ar, colocaram-se tiras de velomorde entre os flanges. Velomorde é um material fino, feito de couro, usado como vedante. A câmara recebe o ar que vem da linha, passando pela placa de orifício.

A placa de orifício foi construída em ferro galvanizado e acoplada entre os flanges que unem a câmara ao leito. A finalidade de uso da placa é distribuir o ar homogeneamente na base do leito fluidizado. A placa apresenta orifícios de 1 mm de diâmetro, arranjados de forma triangular, de modo que a área perfurada represente 5 % da área total da placa. Os detalhes do desenho esquemático da placa e a placa distribuidora encontram-se na Figuras 3.11 e Figura 3.12, respectivamente. Foi colocada, sobre a placa distribuidora, uma tela de aço inoxidável com abertura de 0,106 mm. A utilização da tela tem por



Figura 3.9: Câmara plena.

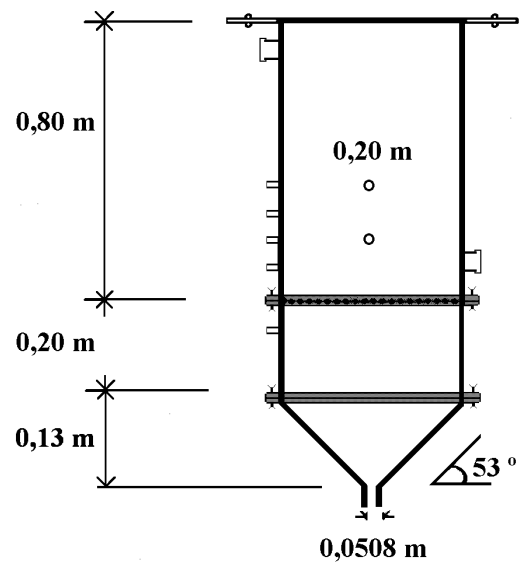


Figura 3.10: Esquema do leito fluidizado.

finalidade suportar as partículas de xisto, evitando que as mesmas passem pelos orifícios da placa perfurada, alojando-se no interior da câmara.

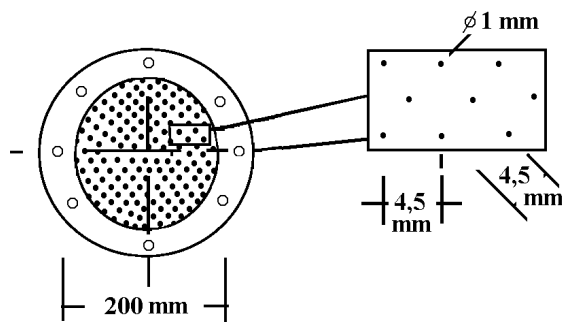


Figura 3.11: Desenho esquemático da placa distribuidora.

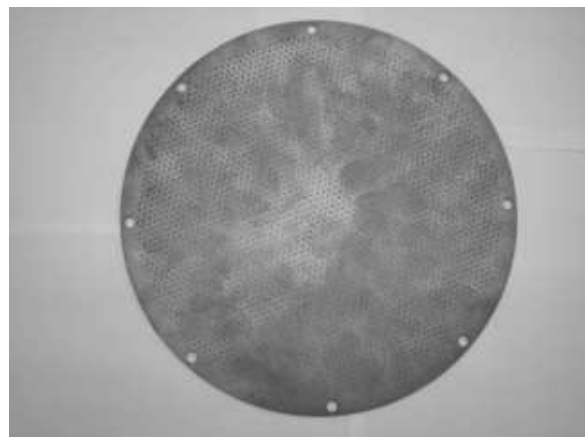


Figura 3.12: Placa distribuidora de ar.

Na parte superior da câmara junto à placa distribuidora, há uma abertura de 5 mm de diâmetro, onde foi colocado um termopar para monitorar a temperatura do ar de entrada. As medidas de temperatura foram realizadas em três pontos distintos: na câmara plena próximo da placa, dentro do leito de partículas e próximo da saída do leito, no topo. A entrada de ar no leito ocorre pela base, passa pela câmara plena e percola o leito de sólidos. No topo, na parte superior do leito, foi acoplado o ciclone Lapple

3.2 Secador de leito fluidizado

para coletar o pó oriundo do atrito entre partículas conforme explicado anteriormente. A Figura 3.13 mostra uma foto com todos os acessórios que compõem o leito fluidizado utilizado nos experimentos de secagem.



Figura 3.13: Leito fluidizado.

Capítulo 4

MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Matéria Prima

A matéria-prima utilizada foi xisto pirobetuminoso. As amostras foram fornecidas pela Unidade de Negócios da Industrialização do Xisto (SIX), da Petrobras em São Mateus do Sul/PR. Foi solicitada à SIX uma quantidade suficiente de xisto para a realização dos experimentos. As amostras pertenciam a um lote que foi coletado de uma mesma extração, armazenado em tambor e conduzido para o laboratório em Campinas via transportadora.

4.2 Caracterização física das partículas

As seguintes propriedades foram determinadas para a caracterização física das partículas de xisto.

4.2.1 Diâmetro médio

O xisto enviado apresentava uma ampla faixa granulométrica, sendo separado e classificado em lotes distintos:

Lote A: Foram selecionadas duas partículas com formato paralelepípedo, com dimensões de 0,06 m x 0,05 m x 0,03 m (Figura 4.1) e 0,08 m x 0,04 m x 0,02 m. Este tamanho encontra-se dentro da faixa utilizada no reator de leito móvel do Petrosix;



Figura 4.1: Partícula de xisto com $\bar{d} = 60$ mm.

Lote B: As partículas foram peneiradas com o auxílio de um agitador de peneiras. Diversas peneiras padronizadas com diferentes malhas (*Tyler*) foram dispostas no agitador em ordem decrescente quanto à abertura da malha. Os diâmetros médios das partículas de xisto (d_p) foram obtidos através da média entre os valores das aberturas das malhas passante e retida, sendo classificadas em quatro diferentes tamanhos de partículas:

- 3,5 *mesh* - 5 *mesh* ($\bar{d} = 5,3$ mm), mostrado na Figura 4.2;
- 5 *mesh* - 9 *mesh* ($\bar{d} = 3$ mm), mostrado na Figura 4.3;
- 9 *mesh* - 16 *mesh* ($\bar{d} = 1,5$ mm), mostrado na Figura 4.4;
- 16 *mesh* - 24 *mesh* ($\bar{d} = 0,85$ mm), mostrado na Figura 4.5.



Figura 4.2: Partículas com tamanho entre 3,5 *mesh* e 5 *mesh* ($\bar{d} = 5,3$ mm).



Figura 4.3: Partículas com tamanho entre 5 *mesh* e 9 *mesh* ($\bar{d} = 3$ mm).

4.2 Caracterização física das partículas



Figura 4.4: Partículas com tamanho entre 9 *mesh* e 16 *mesh* ($\bar{d} = 1,5$ mm).



Figura 4.5: Partículas com tamanho entre 16 *mesh* e 24 *mesh* ($\bar{d} = 0,85$ mm).

Lote C: As partículas deste lote apresentavam tamanhos menores que 200 *mesh* (0,074 mm), conforme Figura 4.6.



Figura 4.6: Partículas menores que 200 *mesh* (0,074 mm).

4.2.2 Determinação do teor de umidade

O teor de umidade do xisto foi determinado em estufa convencional, com circulação de ar, a 135 °C e num tempo de 24 horas. O cálculo do teor de umidade foi realizado através da diferença das massas inicial e final.

Outra determinação do teor de umidade foi realizada utilizando-se a secagem das partículas de xisto em estufa a vácuo, a 70 °C $\pm$ 1 °C, sob vácuo de 10⁻⁵ torr, isto é, 2,63x10⁻⁸ atm, por 48 horas.

4.2.3 Determinação da massa específica real

A definição de massa específica real (ρ_r) baseia-se na razão entre a massa da partícula e o volume do sólido, excluindo tanto os poros das partículas quanto os espaços interpartículas. A determinação da massa específica real foi realizada por porosimetria a gás Hélio, pelo equipamento Accupyc 1330, fabricado pela Micromeritics.

4.2.4 Determinação da massa específica aparente

A massa específica aparente (ρ_{ap}) é a razão entre a massa da partícula e o volume total da partícula, incluindo o volume dos poros, mas excluindo os espaços interpartículas. A análise foi realizada utilizando-se um porosímetro por intrusão de mercúrio, modelo WIN9400, marca Micromeritics.

4.2.5 Determinação da porosidade das partículas

A porosidade das partículas foi calculada a partir das massas específicas real e aparente, através da seguinte equação:

$$\varepsilon_p = 1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_r} \quad (4.1)$$

em que ρ_{ap} é a massa específica aparente e ρ_r é a massa específica real.

4.2.6 Determinação do tamanho de poros

A determinação do tamanho de poros foi realizada utilizando o porosímetro por intrusão de mercúrio, modelo Autopore III da Micromeritics. Este equipamento pertence ao Laboratório de Calibração e Planta Piloto (LCPPI) do departamento de Termofluidodinâmica, da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.

Para determinar o tamanho de poros, as partículas de xisto foram mantidas em estufa com circulação de ar, a 105 °C, por 24 horas. Após este período, as amostras parcialmente secas foram retiradas da estufa e acondicionadas em dessecador até o momento da análise, para evitar que o material adsorvesse umidade.

4.2 Caracterização física das partículas

Para obter o gráfico de volume incremental de intrusão em função do diâmetro de poro plota-se os dados fornecidos pelo equipamento. Este gráfico indica a quantidade de mercúrio intrudido a cada aumento de pressão, cujos picos representam a porosidade da amostra. Segundo LOWELL e SHIELDS ([36]), o gráfico da distribuição volumétrica dos poros em função do raio mostra a distribuição volumétrica dos poros. Esta é calculada da seguinte forma:

$$D_v(r) = \frac{P}{r} \left(\frac{dV}{dP} \right) \quad (4.2)$$

em que: $D_v(r)$ é a distribuição volumétrica dos poros em função do raio; P é a pressão (Pa); r é o raio do poro e V é o volume de mercúrio (mL/g).

Esta equação fornece o volume de poro por unidade de raio.

4.2.7 Calor específico

O calor específico (c_p) do xisto foi determinado, utilizando-se o calorímetro diferencial de varredura modelo DSC-50 da Shimadzu Corporation. A análise envolveu três etapas distintas:

- **Obtenção da linha base:** Inicialmente, realizou-se um “ensaio em branco” para obter a linha base. Isto significa realizar um experimento de varredura envolvendo duas cápsulas vazias, tendo o valor de suas massas previamente determinado. As cápsulas utilizadas possuíam uma diferença de massa inferior a 0,01 mg. Manteve-se o cuidado de utilizar sempre a mesma cápsula — a que foi colocada no suporte da amostra para a obtenção da linha base — nos demais ensaios, ou seja, tanto na varredura da linha de referência quanto na da amostra de xisto. Segundo LEE [33], o conhecimento da linha base tem por finalidade minimizar as diferenças de massas e as perdas de calor da amostra e da amostra padrão no calorímetro.
- **Obtenção da linha de referência:** A amostra padrão utilizada na calibração foi o óxido de alumínio ou alumina, um material de alta pureza que, por meio do processo de redução, dá origem ao alumínio metálico. Fez-se uma varredura do

calor específico do óxido de alumínio para se obter uma linha de referência desta amostra.

- **Obtenção da curva da amostra:** As partículas de xisto foram colocadas no suporte da amostra e, em seguida, fez-se a varredura, obtendo-se a curva da amostra. Esta é obtida em relação à linha de referência.

Todos os experimentos foram realizados em atmosfera de nitrogênio, com uma vazão de 50 mL/min. Para a realização do experimento, utilizou-se uma taxa de aquecimento inicial de 5 °C/min por um período de 10 minutos à temperatura de 25 °C. Após este intervalo, iniciou-se o aquecimento com uma taxa de 10 °C/min até 500 °C. A partir do conhecimento dessas três linhas, o valor de c_p do xisto foi calculado através das distâncias entre as amplitudes que envolvem a curva da linha base em relação à curva da linha de referência e a curva da linha base em relação à curva da amostra. Estas medidas são obtidas com o auxílio de uma régua. Os valores dessas distâncias, juntamente com as referidas massas, são utilizados no cálculo do c_p do xisto, pela Equação 4.3.

$$c_p = \frac{H_{am} m_{ref}}{H_{ref} m_{am}} c_{pref} \quad (4.3)$$

em que H_{am} é a altura da amostra (cm); m_{ref} é a massa da referência (mg); H_{ref} é a altura da referência (cm); m_{am} é a massa da amostra (mg) e c_{pref} é o calor específico da referência (J/g K).

4.2.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras de xisto foram parcialmente secas em estufa com circulação de ar, a 105 °C, por 24 h. As amostras foram metalizadas com ouro e, em seguida, microfotografadas no microscópio eletrônico de varredura de alto vácuo (MEV), marca Leica, modelo LEO 440i, localizado no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da FEQ/UNICAMP. As microfotografias do xisto foram feitas para verificar e analisar a morfologia da superfície da partícula. As magnitudes de aumento empregadas foram de 500, 1000 e 4000 vezes.

4.3 Isotermas de dessorção de umidade do xisto

As isotermas de dessorção de umidade para partículas de xisto foram obtidas às temperaturas de 25 °C, 40 °C e 50 °C, utilizando o método dinâmico de análise. Na obtenção das isotermas de dessorção, utilizou-se o DVS 2/2000 (*Dynamic Vapour Sorption*), da SMS - *Surface Measurement Systems*, localizado no Laboratório de Processo Sólido-Fluido da Faculdade de Engenharia Química, da UNICAMP. Este equipamento tem, como componente principal, uma microbalança, muito sensível, com precisão de 1×10^{-6} g. Uma outra característica deste equipamento é que a umidade relativa é gerada através da mistura de correntes de gás seco e saturado, em proporções estabelecidas, através de controladores de fluxo mássico.

4.4 Obtenção dos dados experimentais da perda de massa durante a secagem

Enquanto o equipamento experimental estava sendo projetado e construído, estudos sobre a secagem de partículas de xisto foram realizados em diferentes equipamentos para se avaliar o comportamento das curvas de secagem. Além disso, programas em linguagem Fortran estavam sendo desenvolvidos para resolver modelos matemáticos (modelo de difusão de Fick) utilizando os dados experimentais. Para que estes modelos descrevessem o teor de umidade adimensional experimental, parâmetros de transporte foram estimados.

4.4.1 Cinética de secagem de partículas de xisto em estufa

Na secagem de partículas de xisto do Lote A, utilizou-se uma estufa da marca QUIMIS, com circulação de ar. A estufa continha dois termopares, que monitoravam a temperatura do ar de secagem. Um termopar estava próximo à amostra e o outro no centro da estufa. A partícula a ser seca era colocada dentro de um cesto metálico, ligado por um arame fino, que passava por um pequeno orifício localizado no teto da estufa, ao fundo de uma balança eletrônica posicionada em uma prateleira acima da estufa (Figura 4.7).

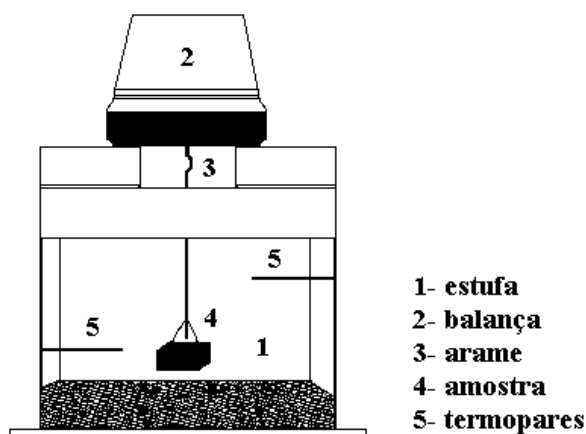


Figura 4.7: Esquema do aparato experimental.

Antes de cada experimento, obtinha-se a massa do arame e do cesto metálico. Em seguida, verificava-se a massa inicial da amostra. A estufa era ligada e a temperatura estabelecida. Ao atingir a temperatura desejada, a partícula era inserida na estufa e o tempo monitorado através de um cronômetro. A massa da amostra era registrada ao longo do tempo durante a secagem até atingir peso constante. Os experimentos foram realizados a 60 °C e 90 °C, e as condições de secagem mantidas constantes durante os ensaios.

4.4.2 Cinética de secagem de partículas de xisto em um analisador termogravimétrico

- **Procedimento Experimental**

Os experimentos de secagem foram realizados, utilizando-se um analisador termogravimétrico NETZSCH - Gerätebau GmbH, modelo TG-209, sob atmosfera de nitrogênio, com uma vazão de 30 mL/min. As amostras foram colocadas no porta-amostra (cadinho de platina) e inseridas no equipamento. O analisador foi ajustado para que as amostras fossem inicialmente mantidas a 20 °C, por um curto período de tempo. Em seguida, iniciava-se o aquecimento com uma taxa definida até a temperatura desejada.

- **Planejamento Experimental**

4.4 Obtenção dos dados experimentais da perda de massa durante a secagem

Tabela 4.1: Variáveis e níveis utilizados no TGA.

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
Temperatura (°C)	40	70	100
Massa da amostra (mg)	20	30	40
Taxa de aquecimento (°C/min)	10	30	50

Para a realização dos experimentos de secagem no TGA, utilizou-se um planejamento experimental do tipo fatorial completo (2^3), com dois fatores a três níveis de variação. As variáveis independentes utilizadas neste estudo foram: temperatura, massa da amostra e taxa de aquecimento. A faixa desses parâmetros foram definidas, respeitando-se os limites máximos de diâmetro das partículas (compatíveis com o tamanho do porta-amostra). Quanto à temperatura, adotou-se uma faixa de temperatura que fosse posteriormente utilizada em equipamentos no laboratório. A Tabela 4.1 mostra os valores empregados para cada variável independente quanto aos níveis inferior, central e superior.

A codificação de cada variável foi realizada da seguinte forma:

- Temperatura de secagem codificada;

$$X_{Temp} = \frac{x - 70}{30} \quad (4.4)$$

- quantidade de massa de amostra codificada;

$$X_{mass} = \frac{x - 30}{10} \quad (4.5)$$

- Taxa de aquecimento codificada.

$$X_{Taxa} = \frac{x - 30}{20} \quad (4.6)$$

A Tabela 4.2 mostra a matriz do planejamento experimental completo 2^3 , com três pontos centrais, para os experimentos realizados no TGA. Os valores das variáveis estão apresentados na forma codificada (-1 e +1), a resposta foi o teor de umidade do material em um tempo definido e os resultados obtidos serão apresentados e discutidos no Capítulo 5.

Tabela 4.2: Matriz do planejamento experimental dos ensaios realizados no TGA

Ensaio	Variáveis independentes		
	$X_{Temperatura}$ (°C)	X_{massa} (mg)	X_{Taxa} (°C/min)
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

4.4.3 Cinética de secagem de partículas de xisto em balança termogravimétrica

Para estudar a secagem de partículas de xisto com diâmetros de 1,5 mm, 3 mm e 5,3 mm utilizou-se uma balança termogravimétrica, marca OHAUS, modelo MB200, que possui uma precisão de 0,01 g e um tempo máximo de operação de 180 minutos.

As amostras foram colocadas em uma bandeja circular, com 10 cm de diâmetro. As partículas foram cuidadosamente acomodadas na bandeja, evitando-se a formação de espaços vazios inter-partículas e a ocorrência de camadas sobrepostas. A bandeja foi

4.5 Curvas fluidodinâmicas

colocada dentro do equipamento, que monitora a variação da perda de massa ao longo do tempo. O processo de secagem iniciava-se quando o compartimento era tampado, pois o sistema de aquecimento da balança localiza-se na tampa. A fonte de aquecimento possui o mesmo formato da bandeja e quando esta é tampada, o sistema permanece exatamente acima da bandeja, fornecendo o calor estabelecido. Os ensaios experimentais foram realizados a 40 °C, 60 °C, 80 °C e 100 °C. Em todos os experimentos, foram utilizadas massas de amostras acima de 30 g.

Durante a secagem, registrou-se a massa da amostra em intervalos de tempo que foram de 1 minuto para os 50 minutos iniciais, de 5 minutos até 120 minutos e de 10 minutos até 180 minutos. A umidade de equilíbrio das amostras foi obtida através de experimentos de secagem realizados em estufa até peso constante, utilizando-se amostras do mesmo lote, secas nas mesmas faixas de temperatura.

4.5 Curvas fluidodinâmicas

O comportamento fluidodinâmico do material no leito de jorro e no leito fluidizado foi obtido por testes, variando-se a carga do leito e a faixa granulométrica das partículas. A finalidade destes testes foi analisar o comportamento das partículas de xisto em cada equipamento. Desejava-se conhecer parâmetros importantes como a velocidade mínima de fluidização (U_{mj}), que foi utilizada nos experimentos de secagem das partículas de xisto. Os ensaios fluidodinâmicos foram realizados de acordo com a seguinte metodologia:

- A massa de sólidos foi inicialmente pesada em balança semi-analítica, com precisão de 0,01 g. Em seguida, o leito foi alimentado com o auxílio de um béquer;
- Após a alimentação, deu-se início ao ensaio fluidodinâmico. A vazão de ar foi aumentada gradualmente até se atingir o regime de fluidização. Depois diminuiu-se a vazão gradativamente até os regimes retornarem ao leito fixo;
- Para cada vazão, registrou-se a queda de pressão no leito, na placa de orifício, na linha e a altura do leito de partículas (H);

Tanto para leito em jorro quanto para leito fluidizado, dados sobre a queda de pressão em função da velocidade de ar crescente e decrescente foram obtidos para cada corrida experimental. Estes dados serão mostrados no Capítulo 5, Seção 5.4.1.

4.6 Cinética de secagem de partículas de xisto em leito de jorro

4.6.1 Procedimento experimental

Inicialmente, os valores de massa das partículas foram obtidos, utilizando-se uma balança semi-analítica, com precisão de 0,01 g. Em cada experimento, uma pequena quantidade de massa era retirada para se determinar o teor de umidade inicial das partículas de xisto pelo ensaio de umidade em estufa.

Em seguida, o leito foi alimentado retirando-se o cone superior, no qual se encontrava conectado o ciclone. As partículas de xisto eram transferidas para dentro do leito com o auxílio de um béquero. Após a alimentação, colocava-se novamente a parte superior. O soprador radial era ligado, aumentando-se gradualmente a vazão até as partículas jorrarem. Desligava-se, então, o soprador. Este procedimento era sempre realizado para nivelar as partículas dentro do leito.

Ligava-se o soprador novamente e realizavam-se os testes fluidodinâmicos para se obter a velocidade mínima de jorro (U_{mj}), que era uma das variáveis consideradas no planejamento. Este procedimento foi realizado antes de cada experimento à temperatura ambiente.

Uma vez conhecida a velocidade mínima de jorro (U_{mj}), fechava-se a válvula gaveta, localizada antes da entrada do ar no cone inferior, no mesmo instante em que a outra válvula gaveta era aberta. A corrente de ar era, assim, desviada do leito, evitando-se que o ar entrasse em contato com as partículas enquanto se aquecia. Uma vez atingido o valor da temperatura desejada, o ar quente era redirecionado para o interior do leito.

4.6 Cinética de secagem de partículas de xisto em leito de jorro

A vazão era estabilizada na condição desejada, isto é, cerca de 30 % a 50 % acima da velocidade mínima de jorro (U_{mj}) e o processo de secagem era iniciado.

A cinética de secagem foi obtida coletando-se amostras em tempo pré-estabelecidos. Cada amostra foi coletada e armazenada em potes de vidro com 7 cm de altura e 6 cm de diâmetro. Os valores das massas das partículas foram obtidos, por balança analítica, marca Bel, com precisão de 0,0001 g. Inicialmente, o pote vazio era pesado e sua massa registrada. Em seguida, a amostra era coletada e armazenada nos potes. O valor da massa das partículas era imediatamente obtido na balança, que se localizava próxima ao secador. Cerca de $4 \text{ g} \pm 1 \text{ g}$ de amostra eram retirados do leito a cada intervalo de tempo. Ao longo dos experimentos, foram coletadas amostras a cada 3 minutos até os primeiros 9 minutos, depois aos 15, 30, 45 e 60 minutos e, em seguida, a cada 30 minutos até o final do processo. Os potes de vidro eram imediatamente tampados e acondicionados em um dessecador para posterior determinação do conteúdo de umidade. No final da secagem, todos os potes foram colocados na estufa a 135°C , por 24 h, para se determinar a umidade residual do material.

As curvas de umidade em função do tempo foram plotadas para cada temperatura. Testes experimentais preliminares foram realizados, para diferentes temperaturas, com o objetivo de se conhecer quantas resistências elétricas seriam necessárias para atingir as temperaturas desejadas de 50°C e 70°C .

A umidade relativa do gás foi acompanhada na entrada e na saída do leito através de um termoigrômetro. As temperaturas na entrada do leito, no leito e na saída do leito foram monitoradas por termopares PT-100, conectados a um indicador de temperatura com capacidade para oito canais. As curvas de secagem estão apresentadas no Capítulo 5.

Nos testes preliminares, observou-se que o movimento entre as partículas no interior do leito de jorro gerava uma certa quantidade de material particulado. A partir desta constatação, no fim de cada experimento de secagem, eram realizadas duas de-

terminações:

- Realizou-se a determinação granulométrica, no fim de cada experimento de secagem. Cerca de 100 g de partículas de xisto seco era retirada do leito e novamente peneirada;
- Determinou-se também, a quantidade de massa coletada no ciclone;

Estes procedimentos tinham por finalidade verificar se, durante a secagem, o atrito entre as partículas provocava danos à estrutura do material possibilitando uma redução da faixa granulométrica inicial.

4.6.2 Planejamento experimental

Para a realização dos experimentos de secagem em leito de jorro, utilizou-se um planejamento experimental fracionário do tipo 2_{IV}^{4-1} , com quatro fatores e dois níveis de variação. Em outros equipamentos, verificou-se que o xisto secava num período de 1 a 2 horas, dependendo do tamanho da partícula. No entanto ensaios preliminares foram realizados no leito de jorro para se definir o tempo de residência do material exposto a uma determinada temperatura. Os resultados obtidos mostraram que o tempo poderia ser dentro da faixa de 240 minutos (4 h). Para se manter o jorro até o final do processo, foi utilizada uma vazão de ar 30 % superior à vazão mínima de jorro. Conhecidos estes intervalos, definiu-se a Tabela 4.3, que mostra as faixas utilizadas para as variáveis independentes.

Tabela 4.3: Variáveis e níveis codificados utilizados na secagem de leito de jorro.

VARIÁVEIS	NÍVEIS	
	-1	+1
Temperatura (°C)	50	70
Diâmetro médio (mm)	3,0	1,5
Massa (kg)	3	4
Velocidade relativa à velocidade mínima de jorro (U/U_{mj})	1,30	1,50

4.7 Cinética de secagem de partículas de xisto no leito fluidizado

A partir desses dados, desenvolveu-se a matriz de planejamento experimental fracionário 2_{IV}^{4-1} para os experimentos de secagem em leito de jorro, conforme mostra a Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Matriz do planejamento experimental fracionário 2_{IV}^{4-1}

$X_{Temperatura} (^{\circ}C)$	$X_{d(m)}$	$X_{massa(kg)}$	$X_{U/U_{mj}}$
-1	-1	-1	-1
+1	-1	-1	+1
-1	+1	-1	+1
+1	+1	-1	-1
-1	-1	+1	+1
+1	-1	+1	-1
-1	+1	+1	-1
+1	+1	+1	+1

4.7 Cinética de secagem de partículas de xisto no leito fluidizado

4.7.1 Procedimento experimental

Para se obter a cinética de secagem de partículas de xisto no leito fluidizado, utilizou-se o mesmo procedimento descrito na Seção 4.6.1.

4.7.2 Planejamento experimental

Na realização dos experimentos de secagem em leito fluidizado, utilizou-se um planejamento experimental fracionário do tipo 2_{IV}^{4-1} , com quatro fatores e dois níveis de variação. A quantidade de massa utilizada nos experimentos no leito fluidizado foi menor que os do leito de jorro. Este fato ocorreu porque, ao realizar a classificação do diâmetro de partículas em lotes, percebeu-se que não haveria quantidade de massa suficiente para executar todos os ensaios do planejamento. Optou-se, então, em trabalhar

com uma quantidade de massa menor. A Tabela 4.5 mostra as variáveis e níveis que foram utilizados nos experimentos de secagem em leito fluidizado.

Tabela 4.5: Variáveis e níveis codificados utilizados na secagem em leito fluidizado.

VARIÁVEIS	NÍVEIS	
	-1	+1
Temperatura (°C)	50	70
Diâmetro médio (mm)	1,5	0,85
Massa (kg)	2	3
Velocidade relativa à velocidade mínima de fluidização (U/U_{mf})	1,5	2,0

Assim, para os experimentos de secagem em leito fluidizado, utilizou-se a mesma matriz do planejamento experimental fracionário (Tabela 4.4) especificada na Seção 4.6.2.

4.8 Modelos matemáticos

Foi utilizado o modelo matemático de difusão de Fick com geometrias uni e tri-dimensionais. Na solução destes modelos, foram desenvolvidos programas em linguagem Fortran para descrever a variação de umidade das partículas de xisto ao longo do tempo e da posição, levando-se em conta a geometria da partícula (esférica ou paralelepipedica) e a temperatura do ar de secagem (constante ou variável). A Tabela 4.6 mostra resumidamente a aplicação de cada modelo para os diferentes tipos de secadores e os lotes de partícula estudados.

4.8.1 Modelos matemáticos à temperatura constante

4.8.1.1 Partículas com formato paralelepipedico

Foi utilizado o modelo matemático de difusão de Fick (ARPACI [4]; BIRD *et al* [9]; CRANK [13]), considerando a geometria Cartesiana tri-dimensional para descrever a difusão de água dentro de uma partícula de xisto paralelepipedica. Desenvolveu-se um

4.8 Modelos matemáticos

Tabela 4.6: Modelos empregados para cada tipo de secador.

Modelo de Fick	Estufa	Balança	TGA	Leito de jorro	Leito fluidizado
Paralelepipedico T=constante	lote A $\bar{d}=80$ mm $\bar{d}=60$ mm			lote B $\bar{d}=3,0$ mm $\bar{d}=1,5$ mm	
Esférico T=constante		lote B $\bar{d}=5,3$ mm $\bar{d}=3,0$ mm $\bar{d}=1,5$ mm			lote B $\bar{d}=1,5$ mm $\bar{d}=0,85$ mm
Esférico T=variável			lote C $\bar{d}=0,074$ mm		

programa computacional em linguagem Fortran para a solução do modelo, que se baseia nas seguintes considerações:

- a umidade está inicialmente distribuída por toda a partícula;
- o coeficiente de difusão efetivo é constante;
- as condições ambientais do processo são constantes.

O modelo difusivo é dado pela Equação 4.7.

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \mathcal{D} \left(\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 X}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 X}{\partial z^2} \right) \quad (4.7)$$

No sistema de coordenadas Cartesiano (x , y e z) em que a origem é o centro da partícula, as condições iniciais e de contorno são:

- Eixo x

$$\begin{aligned} x = 0 & \quad \frac{\partial X}{\partial x} = 0 \\ x = L_x & \quad -\mathcal{D} \frac{\partial X}{\partial x} = k_m (X - X_E) \\ t = 0 & \quad X = X_0 \end{aligned}$$

- Eixo y

$$\begin{aligned} y = 0 & \quad \frac{\partial X}{\partial y} = 0 \\ y = L_y & \quad -\mathcal{D} \frac{\partial X}{\partial y} = k_m(X - X_E) \\ t = 0 & \quad X = X_0 \end{aligned}$$

- Eixo z

$$\begin{aligned} z = 0 & \quad \frac{\partial X}{\partial z} = 0 \\ z = L_z & \quad -\mathcal{D} \frac{\partial X}{\partial z} = k_m(X - X_E) \\ t = 0 & \quad X = X_0 \end{aligned}$$

A solução da Equação 4.7, tri-dimensional, é obtida pelo produto das soluções unidimensionais. Abaixo a solução está descrita na forma adimensional.

$$\psi(\xi_x, \xi_y, \xi_z, \tau_x, \tau_y, \tau_z) = \psi_x(\xi_x, \tau_x) \psi_y(\xi_y, \tau_y) \psi_z(\xi_z, \tau_z) \quad (4.8)$$

em que ψ_i , $i = x, y, z$ são obtidas ao se resolver a Equação 4.9:

$$\frac{\partial \psi_i}{\partial \tau_i} = \mathcal{D} \left(\frac{\partial^2 \psi_i}{\partial \xi_i^2} \right) \quad (4.9)$$

Com as condições iniciais e de contorno

- Eixo x

$$\begin{aligned} \xi_x = 0 & \quad \frac{\partial \psi}{\partial \xi_x} = 0 \\ \xi_x = 1 & \quad \frac{\partial \psi_x}{\partial \xi_x} = -Bi_x \psi_x \\ \tau_x = 0 & \quad \psi_x = 1 \end{aligned}$$

- Eixo y

$$\begin{aligned} \xi_y = 0 & \quad \frac{\partial \psi_y}{\partial \xi_y} = 0 \\ \xi_y = 1 & \quad \frac{\partial \psi_y}{\partial \xi_y} = -Bi_y \psi_y \\ \tau_y = 0 & \quad \psi_y = 1 \end{aligned}$$

- Eixo z

$$\begin{aligned} \xi_z = 0 & \quad \frac{\partial \psi_z}{\partial \xi_z} = 0 \\ \xi_z = 1 & \quad \frac{\partial \psi_z}{\partial \xi_z} = -Bi_z \psi_z \\ \tau_z = 0 & \quad \psi_z = 1 \end{aligned}$$

4.8 Modelos matemáticos

as variáveis adimensionais são assim definidas:

Eixo x	Eixo y	Eixo z
$\xi_x = \frac{x}{L_x}$	$\xi_y = \frac{y}{L_y}$	$\xi_z = \frac{z}{L_z}$
$\tau_x = \frac{\mathcal{D}}{L_x^2} t$	$\tau_y = \frac{\mathcal{D}}{L_y^2} t$	$\tau_z = \frac{\mathcal{D}}{L_z^2} t$
$\psi_x = \frac{X - X_E}{X_0 - X_E}$	$\psi_y = \frac{X - X_E}{X_0 - X_E}$	$\psi_z = \frac{X - X_E}{X_0 - X_E}$

em que X_E é o teor de umidade em equilíbrio nas condições ambientes e X_0 é o teor de umidade inicial.

A solução da Equação 4.7 é dada por uma série infinita (CRANK [13]):

$$\psi_i = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4 \operatorname{sen} \lambda_n}{2\lambda_n + \operatorname{sen} 2\lambda_n} \cos(\lambda_n \xi_i) e^{-\lambda_n^2 \tau_i} \quad (4.10)$$

em que cada λ_n é uma raiz da Equação 4.11:

$$\operatorname{tg} \lambda_n + \frac{Bi_i}{\lambda_n} = 0 \quad (4.11)$$

O número de Biot (Bi_i) é definido para cada direção:

$$Bi_x = \frac{k_m L_x}{\mathcal{D}} \quad Bi_y = \frac{k_m L_y}{\mathcal{D}} \quad Bi_z = \frac{k_m L_z}{\mathcal{D}}$$

O teor de umidade médio da partícula paralelepipedica ($\bar{\psi}$) é dado pela média dos valores das umidades nos pontos do *grid* tridimensional estabelecido dentro dos limites L_x , L_y , L_z .

Solução do problema proposto

O problema tridimensional proposto apresenta solução analítica e foi resolvido utilizando-se um programa em linguagem Fortran, que demandava valores para os seguintes parâmetros: dimensões da partícula (L_x , L_y e L_z); difusividade efetiva ($\mathcal{D}$), coeficiente de transferência de massa (k_m) e tempo máximo de operação (t_{max}). O programa calcula o teor de umidade em qualquer ponto do paralelepípedo e o teor médio de umi-

dade ao longo do tempo. Os dados numéricos gerados pelo modelo foram comparados com os dados experimentais. Nesta comparação foram utilizados os valores médios de umidade. Os programas desenvolvidos em linguagem Fortran para partículas do lote A, em estufa, e partículas do lote B, em leito de jorro, encontram-se nos Apêndices C e D, respectivamente.

Obtenção do coeficiente de transferência de massa

No desenvolvimento do modelo, foi necessário estimar os valores do coeficiente de transferência de massa (k_m) para a estufa com circulação de ar e para o leito de jorro. Na execução do modelo matemático à temperatura constante, foram atribuídos diversos valores para o (k_m) até que os resultados preditos apresentassem um bom ajuste aos dados experimentais. O valor escolhido do coeficiente de transferência de massa para cada secador foi aquele que contribuiu para o ajuste do modelo. Este valor foi utilizado para prever o teor de umidade nos experimentos de secagem de partículas de xisto em função do tempo.

CUSSLER [14] cita as correlações mais usadas para obtenção do coeficiente de transferência de massa por convecção. O autor comenta que a precisão destas correlações encontra-se na faixa de 10 %, porém erros maiores podem ocorrer. Para se obter um valor aproximado para o coeficiente de transferência de massa, utilizou-se uma correlação para calcular a convecção forçada em torno de uma esfera sólida, Equação 4.12:

$$\frac{k_m d}{\mathcal{D}_{AB}} = 2 + 0,6 Re^{0,5} Sc^{0,33} \quad (4.12)$$

em que k_m é o coeficiente de transferência de massa (m/s); d é o diâmetro equivalente da partícula (m); $\mathcal{D}_{AB}$ é a difusividade da água no ar (m²/s); Re é o número de Reynolds (Equação 2.19) e Sc é o número de Schmidt (Equação 2.20).

Vale salientar que o valor calculado para o k_m , utilizando a Equação 4.12, serve apenas como uma referência da ordem de grandeza do referido parâmetro, pois a partícula utilizada no experimento possuía geometria paralelepípedica e não esférica.

Sensibilidade paramétrica do modelo

Uma análise de sensibilidade paramétrica foi realizada para testar o modelo proposto, variando-se o valor de k_m . Nesta análise, o valor de k_m foi modificado em 8,33 %, 16,67 % e 66,67 % acima e abaixo do valor que apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais, mantendo-se constante o valor de $\mathcal{D}$. Esta análise foi realizada para o modelo matemático à temperatura constante para geometria de partícula paralelepipedica, tanto para a estufa quanto para o leito de jorro.

Do mesmo modo, realizou-se também um estudo de sensibilidade paramétrica do modelo para mudanças no valor da difusividade efetiva. Esta análise foi efetuada porque não existe na literatura dados sobre a difusividade efetiva do xisto de Irati. O estudo foi realizado alterando-se em 5 %, 10 %, 30 % e 40 % para cima e para baixo do valor escolhido, mantendo-se o valor de k_m constante. Este foi realizado para se obter o teor de umidade da partícula em função do tempo.

4.8.1.2 Partículas de formato esférico

- **Balança termogravimétrica**

Um outro modelo matemático foi desenvolvido para descrever a secagem de partículas de xisto do lote B. Este também foi baseado na teoria da difusão de Fick, levando-se em conta as seguintes hipóteses:

- a partícula de xisto possui geometria esférica;
- a umidade inicial está distribuída uniformemente no interior da partícula;
- o coeficiente de difusão efetivo ($\mathcal{D}$) é constante;
- condições de equilíbrio na superfície.

O modelo difusivo é expresso pela Equação 4.13.

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \mathcal{D} \left(\frac{\partial^2 X}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial X}{\partial r} \right) \quad (4.13)$$

A Equação 4.13 é o produto da integração da solução analítica no volume, resultando a umidade média.

$$\frac{\bar{X} - X_E}{X_0 - X_E} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left[-n^2 \frac{\pi^2 \mathcal{D} t}{r^2} \right] \quad (4.14)$$

em que $\bar{X}$ é o teor médio de umidade, X_0 o teor de umidade inicial, X_E o teor de umidade de equilíbrio, n o número de parâmetros da série, r o raio da partícula (m), t o tempo (s) e $\mathcal{D}$ a difusividade efetiva (m²/s). Para tempos longos de secagem, uma forma limite da Equação 4.14 requer apenas o primeiro termo da série:

$$\frac{\bar{X} - X_E}{X_0 - X_E} = \frac{6}{\pi^2} \exp \left[-\frac{\pi^2 \mathcal{D} t}{r^2} \right] \quad (4.15)$$

• Leito fluidizado

O modelo difusivo de Fick (ARPACI [4]; BIRD *et al* [9]; CRANK [13]), considerando geometria esférica, unidimensional, foi utilizado para descrever a difusão de água dentro de uma partícula de xisto. Desenvolveu-se um programa computacional em linguagem Fortran para a solução deste modelo. Foram consideradas as seguintes hipóteses para o modelo:

- inicialmente, o teor de umidade está uniformemente distribuído por toda a partícula;
- o coeficiente de difusão efetivo é constante;
- as condições ambientais do processo são constantes.

O modelo difusivo é dado pela Equação 4.13. No sistema de coordenadas esféricas, o centro é a origem da partícula, e as condições iniciais e de contorno são:

$$\begin{aligned} r = 0 & \quad \frac{\partial X}{\partial r} = 0 \\ r = R & \quad -\mathcal{D} \frac{\partial X}{\partial r} = k_m (X - X_E) \\ t = 0 & \quad X = X_0 \end{aligned}$$

Abaixo, a solução da Equação 4.13, unidimensional, é apresentada na forma adimensional:

4.8 Modelos matemáticos

$$\frac{\partial \psi}{\partial \tau} = \mathcal{D} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \xi^2} + \frac{2}{\xi} \frac{\partial \psi}{\partial \xi} \right) \quad (4.16)$$

com as condições iniciais e de contorno:

$$\begin{aligned} \xi = 0 & \quad \frac{\partial \psi}{\partial \xi} = 0 \\ \xi = 1 & \quad \frac{\partial \psi}{\partial \xi} = -Bi \psi \\ \tau = 0 & \quad \psi = 1 \end{aligned}$$

As variáveis adimensionais são assim definidas:

$$\begin{aligned} \xi &= \frac{r}{R} \\ \tau &= \frac{\mathcal{D}}{R^2} t \\ \psi &= \frac{X - X_E}{X_0 - X_E} \end{aligned}$$

em que X_E é o teor de umidade em equilíbrio nas condições ambientes e X_0 , o teor de umidade inicial.

A solução da Equação ?? é dada por uma série infinita (CRANK [13]):

$$\psi = \frac{4}{\mathcal{R}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\lambda_n} \frac{\text{sen}(\lambda_n) - \lambda_n \cos(\lambda_n)}{2\lambda_n - \text{sen}(2\lambda_n)} \text{sen}(\lambda_n \mathcal{R}) e^{-\lambda_n^2 \tau} \quad (4.17)$$

em que cada λ_n é uma raiz da Equação 4.18:

$$\text{tg}(\lambda_n) = \frac{1}{1 - Bi} \lambda_n \quad (4.18)$$

O número de Biot (Bi) é definido como:

$$Bi = \frac{k_m R}{\mathcal{D}}$$

Na posição central ($R = 0$), aplica-se L'Hospital resultando na seguinte equação:

$$\psi = 4 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\lambda_n} \frac{\text{sen}(\lambda_n) - \lambda_n \cos(\lambda_n)}{2\lambda_n - \text{sen}(2\lambda_n)} \lambda_n \cos(\lambda_n \mathcal{R}) e^{-\lambda_n^2 \tau} \quad (4.19)$$

O modelo unidimensional proposto apresenta solução analítica e foi resolvido utilizando-se um programa em linguagem Fortran. O programa demanda valores para os seguintes parâmetros:

- raio da partícula (r)
- difusividade efetiva ($\mathcal{D}$);
- coeficiente de transferência de massa (k_m);
- tempo máximo de operação (t_{max}).

O programa permite calcular o teor de umidade ao longo do tempo. Os dados numéricos gerados pelo modelo foram comparados aos dados experimentais. O programa desenvolvido em linguagem Fortran encontra-se no Apêndice E.

4.8.2 Modelo matemático à temperatura variável

A teoria da difusão de Fick foi aplicada para descrever o processo de secagem de partículas de xisto expostas a um ambiente em que a temperatura varia com o tempo. Neste caso, a representação matemática do processo baseia-se nas seguintes considerações:

- a partícula de xisto possui geometria esférica;
- a umidade inicial está distribuída uniformemente no interior da partícula;
- o coeficiente de difusão efetivo ($\mathcal{D}$) varia com a temperatura que, por sua vez, varia com o tempo.

Ao considerar que o coeficiente difusivo varia com o tempo, utilizou-se a Equação 4.20 que é uma correlação obtida da literatura (BIRD *et al.* [9]).

$$\mathcal{D}(T) = \mathcal{D} \left[\frac{T(t)}{T_0} \right]^{1,5} \quad (4.20)$$

O modelo difusivo pode ser expresso por meio da Equação 4.16. em que:

$$\xi = \frac{r}{R} \quad (4.21)$$

$$\tau = \frac{\mathcal{D}(T)}{R^2} t \quad (4.22)$$

4.8 Modelos matemáticos

$$\psi = \frac{X - X_E}{X_0 - X_E} \quad (4.23)$$

com as condições inicial e de contorno:

$$\begin{aligned} \xi = 0 \quad \frac{\partial \psi}{\partial \xi} &= 0 \\ \xi = 1 \quad \frac{\partial \psi}{\partial \xi} &= -Bi \psi \\ \tau = 0 \quad \psi &= 1 \end{aligned}$$

A Equação 4.16 apresenta solução analítica, conforme CRANK [13], dada pela Equação 4.24.

$$\frac{X - X_E}{X_0 - X_E} = \frac{4}{\xi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\lambda_n} \frac{(\text{sen} \lambda_n - \lambda_n \cos \lambda_n)}{(2\lambda_n - \text{sen} 2\lambda_n)} \text{sen}(\lambda_n \xi) e^{-\lambda_n^2 \tau} \quad (4.24)$$

em que λ_n são raízes de:

$$\lambda_n \cot g \lambda_n + Bi - 1 = 0 \quad (4.25)$$

$$Bi = \frac{k_m R}{\mathcal{D}(T)} \quad (4.26)$$

A solução analítica (Equação 4.24) encontra-se na forma de uma série infinita. Isto implica que, com o truncamento da série, obtém-se um número mínimo de termos para uma determinada precisão.

A Equação 4.27 calcula a umidade média da partícula.

$$\bar{\psi} = \frac{\int \psi dV}{\int dV} \quad (4.27)$$

Substituindo-se a Equação 4.24 na Equação 4.27 e integrando, tem-se o perfil médio de umidade dado pela Equação 4.28.

$$\bar{\psi} = 12 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\lambda_n} \frac{(\text{sen} \lambda_n - \lambda_n \cos \lambda_n)}{(2\lambda_n - \text{sen} 2\lambda_n)} e^{-\lambda_n^2 \tau} \left(\frac{\text{sen} \lambda_n}{\lambda_n^2} - \frac{\cos \lambda_n}{\lambda_n} \right) \quad (4.28)$$

Para a solução do modelo unidimensional, considerando geometria esférica e difusividade variável com a temperatura, foi empregado um programa em linguagem Fortran.

Os dados teóricos calculados pelo modelo, para o teor de umidade médio, foram comparados com os dados experimentais. O programa desenvolvido em linguagem Fortran encontra-se no Apêndice F.

Capítulo 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das partículas

5.1.1 Análise de imagem por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Partículas de xisto com diâmetro médio de 1,5 mm foram homogeneizadas e selecionadas ao acaso, para serem microfotografadas. A finalidade desta análise foi verificar a morfologia da superfície, na busca por regiões que identificassem a presença de poros ou fissuras. Desejava-se também verificar a distribuição desses poros ao longo da superfície das partículas.

Devido ao formato irregular, as imagens foram selecionadas de duas maneiras diferentes: face superior, que representa a maior dimensão (comprimento), e face lateral, que representa a menor dimensão (espessura). As Figuras 5.1, 5.2 e 5.3 mostram microfotografias tiradas da face superior em magnitudes de 500x, 1000x e 4000x, respectivamente. Estas imagens evidenciam pequenos poros ou canais isolados, distribuídos ao longo da superfície.

As Figuras 5.4, 5.5 e 5.6 foram obtidas para a face lateral com magnitudes de 500x, 1000x e 4000x, respectivamente. Verificou-se, através dessas imagens, a presença de poros muito próximos, formando fissuras ou canais. À medida que a magnitude das

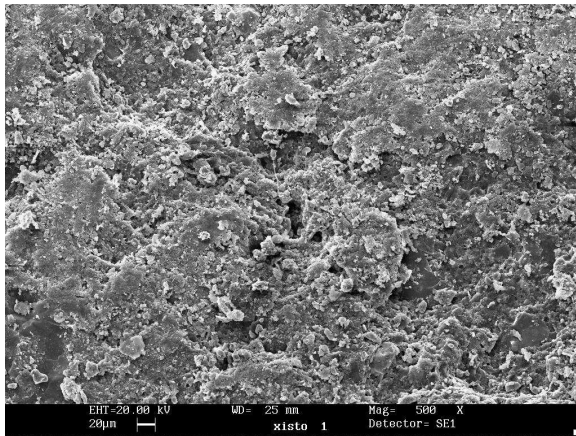


Figura 5.1: Face superior (500X).

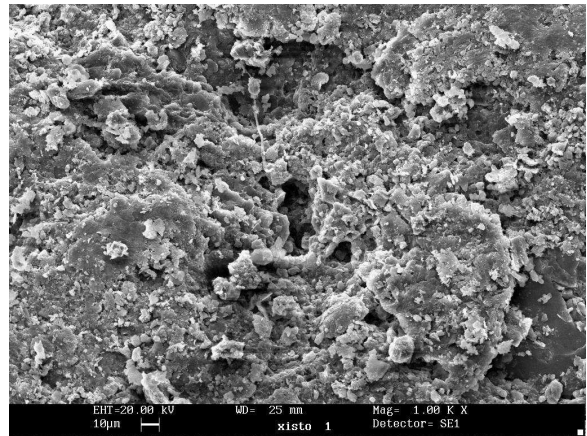


Figura 5.2: Face superior (1000X).

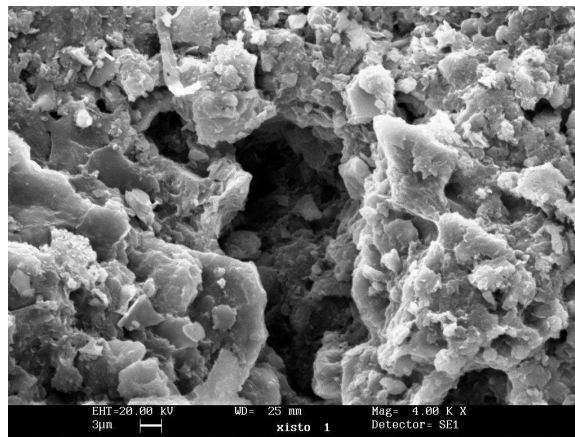


Figura 5.3: Face superior (4000X).

5.1 Caracterização das partículas

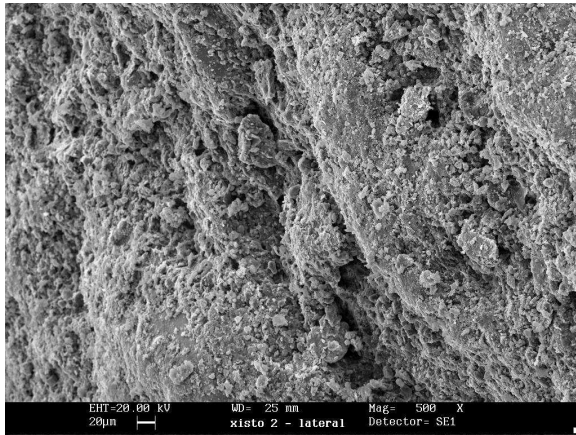


Figura 5.4: Face lateral (500X).

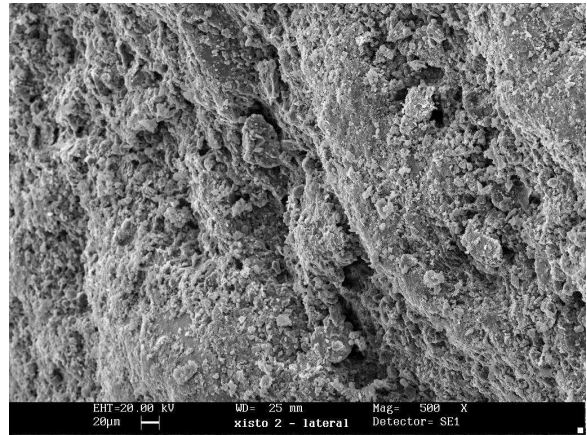


Figura 5.5: Face lateral (1000X).

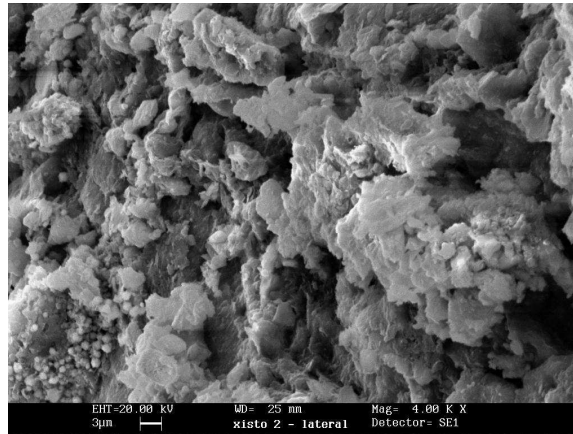


Figura 5.6: Face lateral (4000X).

microfotografias foi ampliada, foram visualizadas cavidades que indicam a existência de interstícios. LISBÔA [34] cita que as superfícies das partículas de xisto são irregulares e que a presença de canais dispersos facilita a saída de material volatilizado.

Como a técnica é pontual, as cavidades ou canais visualizados podem não ser encontrados em outras regiões de uma mesma partícula ou em outras partículas do mesmo lote. Embora as imagens obtidas pelo microscópio eletrônico mostraram nitidamente a superfície das partículas, esta técnica não quantifica o número de poros existentes, não identifica o tamanho dos poros para poder classificá-los como macro, meso ou microporos, não quantifica o volume de poros, nem determina a porosidade. As imagens não representam o comportamento padrão do material. Por indicar a presença de poros e

sabendo-se que a técnica é apenas qualitativa, decidiu-se realizar a análise de porosimetria por intrusão de mercúrio (Hg) para obter dados sobre o diâmetro dos poros.

5.1.2 Determinação da massa específica real

Segundo a metodologia apresentada no Capítulo 4, a Tabela 5.1 mostra os valores médios obtidos para a massa específica real, através da análise de picnometria, mediante uso de um picnômetro a gás hélio. Os valores representam a média de aproximadamente dez análises e as médias calculadas apresentaram desvios de medidas inferiores a 0,30 %. Os valores encontram-se próximos do valor da massa específica real utilizada por LISBÔA [34], fornecida pela Petrobras, de 2100 kg/m³.

Tabela 5.1: Resultados experimentais obtidos por picnometria a gás hélio.

Ensaio	nº de experimentos	$\bar{d}$ (mm)	$\bar{\rho}_{real}$ (kg/m ³)
1	9	6,00	2144 ± 0,0031
1'	10	6,00	2130 ± 0,0018
			2137 ± 0,0024
2	10	4,83	2161 ± 0,0021
2'	10	4,83	2157 ± 0,0017
			2159 ± 0,0019

Quando uma grande partícula de xisto com diâmetro conhecido, contendo um determinado teor em matéria orgânica e um valor para a massa específica, é britada, resulta na formação de partículas grossas ($> 1/4''$) e finas ($< 1/4''$). Tem-se observado, mediante análises feitas no ensaio Fischer, que as partículas mais grossas provenientes da britagem possuem uma quantidade de matéria orgânica maior e, por sua vez, um valor menor de massa específica em relação às partículas mais finas, oriundas da mesma britagem.

Analisando os dados da Tabela 5.1, pode-se verificar que o valor médio da massa

5.1 Caracterização das partículas

específica aumenta à medida que o diâmetro médio da partícula diminui. Percebe-se que esta diferença é muito pequena (na faixa de 1 %), não sendo, portanto, significativa. Neste caso, o valor médio total obtido para a massa específica real das partículas de xisto foi de $2148 \text{ kg/m}^3 \pm 0,0022$.

5.1.3 Determinação da massa específica aparente

Utilizando a metodologia apresentada no Capítulo 4, foi realizada uma análise no porosímetro de intrusão de mercúrio (Hg) para uma amostra de xisto com diâmetro médio ($\bar{d}$) de 4,83 mm. O relatório emitido pelo equipamento forneceu o seguinte valor:

- massa específica aparente - $\rho_{aparente} = 2054 \text{ kg/m}^3 \pm 0,0015$

5.1.4 Determinação da porosidade e da distribuição do tamanho de poros

O picnômetro a gás hélio forneceu o valor de massa específica real, enquanto a técnica por intrusão de mercúrio forneceu o valor de massa específica aparente. A partir destes valores, a porosidade foi calculada utilizando-se a Equação 4.1, cujo valor obtido foi de 4,9 %.

A distribuição do tamanho de poros é mostrada na Figura 5.7, que apresenta a curva que relaciona o volume cumulativo em função do raio dos poros. Nesta figura, pode-se observar como ocorreu o preenchimento dos espaços vazios. Inicialmente, verifica-se que foi linear até 30 psi (por volta de 6000 nm), indicando que foi realizado interpartícula. Em seguida, observa-se um aumento seguindo uma tendência não linear. Este comportamento reforça que existem poros e fissuras nesta região. Em paralelo, a Figura 5.8 mostra dados experimentais, que foram calculados obtendo-se a curva de distribuição volumétrica em função do raio do poro. O formato desta curva indica que o material não apresenta poros (30 nm - 10000 nm) que ofereçam resistências à intrusão de mercúrio, mas somente a presença de fissuras microscópicas.

A diferença entre os valores de volume de mercúrio intrudido começa a acentuar-se a partir do estágio de valor intermediário para a pressão aplicada, por volta de 30 nm, conforme mostra a Figura 5.8. O fluido penetra nos interstícios do material e alcança os poros das partículas. Desta forma, verifica-se o desempenho da taxa de equilíbrio em relação à determinação do volume de poros preenchidos com o mercúrio.

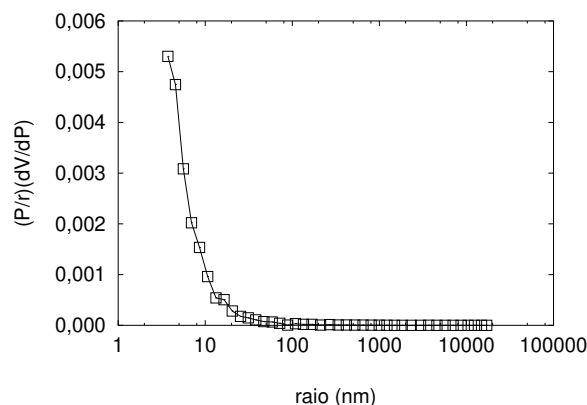
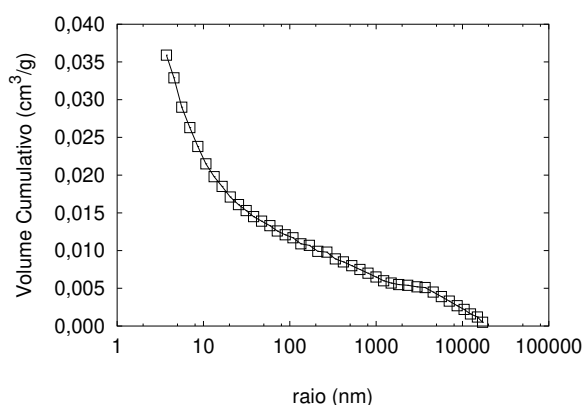


Figura 5.7: Curva de intrusão de mercúrio em função de raio de poro.

Figura 5.8: Distribuição volumétrica dos poros em função do raio.

5.1.5 Determinação do calor específico

As análises realizadas no calorímetro diferencial de varredura (DSC) forneceram dados sobre a diferença entre os fluxos de calor para a amostra de xisto e para a célula de referência. Ambas foram sujeitas a uma variação de temperatura, que envolveu o aquecimento da amostra até próximo à mudança de fase (desvolatilização). O fluxo de calor medido corresponde à potência transmitida, tendo como unidade o miliWatts (mW). Na Figura 5.9, encontram-se as curvas geradas a partir de dados experimentais obtidos com o DSC. As medidas da variação dos fluxos de calor, tanto da curva da linha base quanto da curva da amostra de referência, foram obtidas através do auxílio de uma régua. O mesmo procedimento foi realizado para encontrar a amplitude entre a curva da linha base e a curva da amostra de xisto.

A faixa de variação de c_p com a temperatura foi escolhida dentro de uma região que apresentasse uma amplitude com comportamento homogêneo. Foram eliminados

5.1 Caracterização das partículas

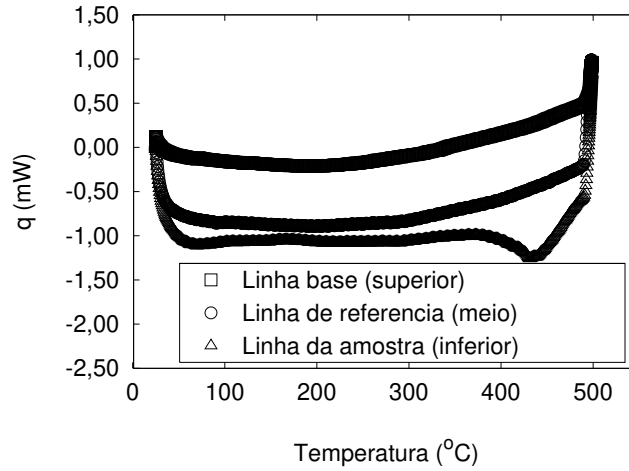


Figura 5.9: Curvas do DSC.

dados da curva da amostra pertencentes a duas regiões distintas: período inicial, que se refere ao aquecimento da amostra, e período final, em que se inicia a mudança de fase do material.

A Figura 5.10 mostra o comportamento da curva de c_p em função da temperatura para a faixa desejada, que foi de 26,37 °C (299,52 K) a 433,20 °C (706,35 K). Para encontrar uma equação que representasse os dados experimentais obtidos para o c_p , transformou-se inicialmente os pontos experimentais discretos em um polinômio de 6ª ordem, através do auxílio do *software* Origin 6.0. Esta transformação foi realizada para eliminar pequenas flutuações provocadas por ruídos durante a execução do experimento. Em seguida, buscou-se encontrar uma equação que melhor descrevesse a curva da capacidade calorífica em função da temperatura. A Equação 5.1 foi a que apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais, com um coeficiente de correlação (R^2) de 0,98.

$$c_p = -17,64 + 0,08T - 1,39 \cdot 10^{-4}T^2 + 8,80 \cdot 10^{-8}T^3 + 1477,13/T \quad (5.1)$$

em que: c_p é o calor específico (J/g K) e T , a temperatura (K).

A Figura 5.11 mostra a curva que representa os valores experimentais discretos transformados em um polinômio de 6ª ordem, obtidos para o calor específico do xisto juntamente com os valores da Equação 5.1.

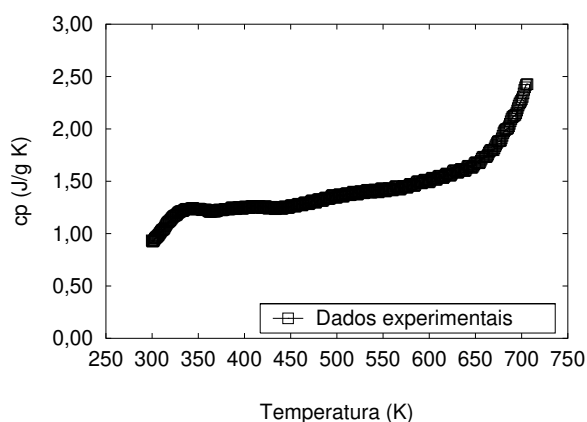


Figura 5.10: Dados experimentais discretos obtidos no DSC.

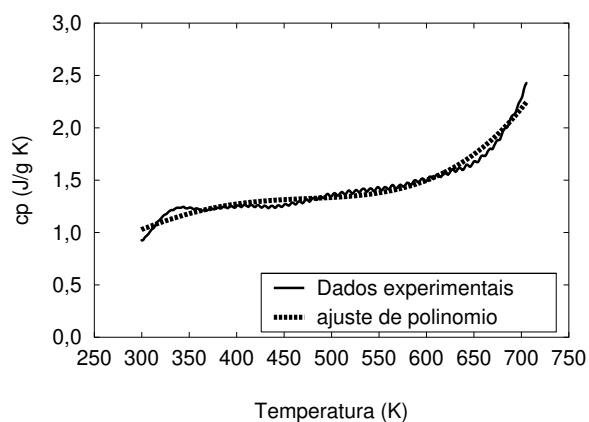


Figura 5.11: Ajuste de polinômio aos dados experimentais discretos.

RAJESHWAR, JONES e DUBOW [53] avaliaram a aplicação da técnica de calorimetria diferencial de varredura para medir o calor específico de amostras de xisto dos Estados Unidos. Os autores realizaram comparações da dependência do calor específico dos xistos do Colorado, Kentucky e de Antrim - contendo quantidades idênticas de matéria orgânica - com a temperatura. Ajustaram ainda equações preditivas, que descrevem esta dependência para amostras de xisto cru, retornado e queimado. A faixa de temperatura correlacionada por estes autores foi de 125 °C a 325 °C, utilizando um polinômio de quarta ordem. Para o xisto cru, encontraram um valor para o c_p aproximadamente de 0,23 cal/g °C, equivalente a 0,96 J/g K.

LEE [33], por sua vez, utilizou o calorímetro diferencial de varredura para determinar o calor específico de dois diferentes tipos de xistos: um de New Brunswick (Canadá) e outro da Formação Irati (Brasil). O autor empregou um procedimento experimental e analítico para obter resultados sobre o calor específico para as amostras de xisto cru, queimado e retornado. Sugere também equações que descrevessem o c_p . Para o xisto cru brasileiro, o valor médio encontrado foi de 0,25 cal/g °C, equivalente a 1,1 J/g K.

No presente estudo, o valor médio encontrado para o xisto da Formação Irati foi de 1,3 J/g K no intervalo de temperatura que abrange a faixa de 125 °C (398,15 K) a 325 °C (598,15). O valor médio encontra-se próximo dos obtidos por RAJESHWAR,

5.2 Isotermas de dessorção de umidade

JONES e DUBOW [53] e por LEE [33].

5.2 Isotermas de dessorção de umidade

As isotermas de sorção de um dado material informam os valores de umidade de equilíbrio que o material pode atingir, quando exposto a temperatura e umidade relativa controladas.

A Figura 5.12 apresenta as isotermas de dessorção de umidade obtidas a 25 °C, 40 °C e 50 °C, através do método dinâmico de determinação de isotermas. Estas isotermas foram determinadas no DVS 2/2000 (SMS), conforme especificado na Seção 4.3. Devido à limitação do equipamento, as isotermas não foram obtidas nas mesmas temperaturas que os experimentos de secagem, pois a temperatura máxima que o DVS opera é 50 °C.

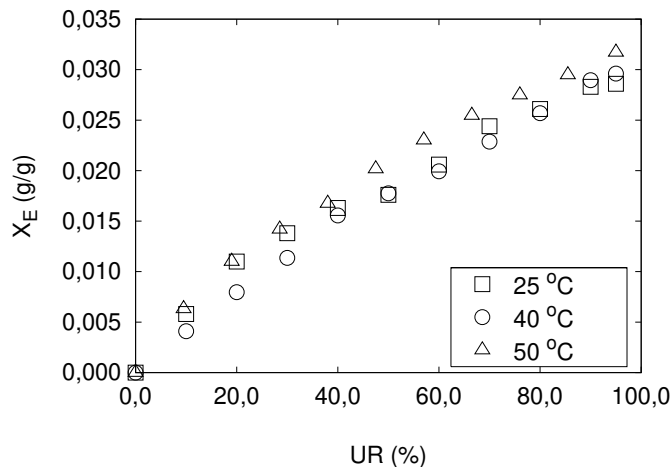


Figura 5.12: Isotermas de dessorção a 25 °C, 40 °C e 50 °C.

Observou-se que o comportamento das curvas encontradas para o xisto não se enquadra entre a classificação de seis tipos de isotermas existentes, apresentadas por GREGG e SING [24]. Neste caso, ajustou-se uma equação que descrevia o comportamento dos dados experimentais, utilizando-se o *software Table Curve 2-D*. A Equação 5.2, descrita na forma de $X_E = f(UR)$, foi escolhida para representar os dados experimentais para as isotermas de 25 °C e 40 °C, conforme mostram as Figuras 5.13 e 5.14. Esta

equação forneceu os valores para o coeficiente de correlação, que foi de 0,9974 e 0,9977, respectivamente.

$$X_E = A + BUR + CUR^{2,5} + DEXP^{-UR} \quad (5.2)$$

em que: X_E é a umidade de equilíbrio ($g_{H_2O}/g_{material\ seco}$); A , B , C e D são as constantes e UR , a umidade relativa (%).

Tabela 5.2: Valores dos parâmetros obtidos para a Equação 5.2.

Temperatura	A	B	C	D
298,15	0,7444	0,8364	0,4718	-0,7446
313,15	0,1724	0,2215	0,1050	-0,1724

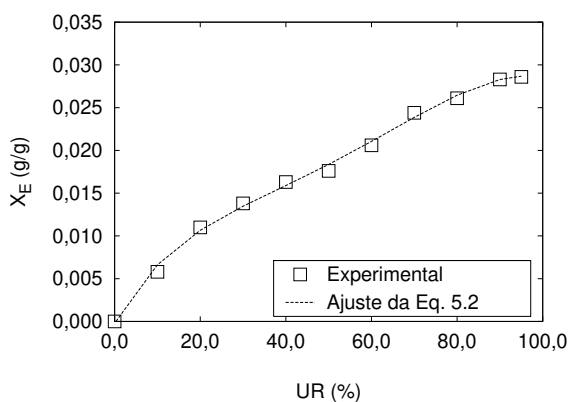


Figura 5.13: Ajuste da Equação 5.2 aos dados experimentais obtidos a 25 °C.

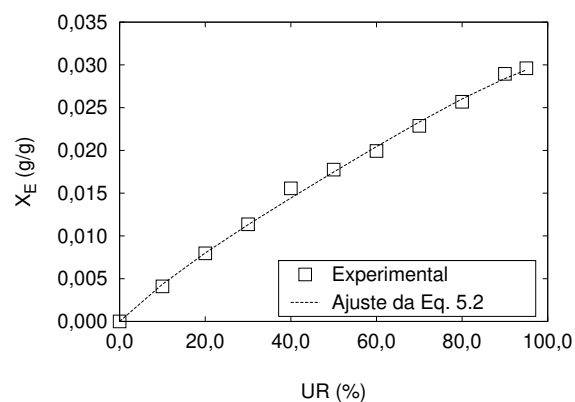


Figura 5.14: Ajuste da Equação 5.2 aos dados experimentais obtidos a 40 °C.

Decidiu-se encontrar uma equação que estivesse representada na forma de: $X_E = f(UR, T)$. Algumas equações clássicas de isotermas foram ajustadas aos dados experimentais, utilizando-se o *software Statistica for Windows*. A Equação 5.3, representada abaixo, foi a que apresentou o melhor ajuste para os experimentos realizados a 25 °C e 40 °C. Esta equação foi obtida efetuando-se uma nova modificação na isoterma de Halsey modificada. A Tabela 5.3 fornece os valores dos parâmetros obtidos para Equação 5.3, cujo valor do coeficiente de correlação foi de 0,9987.

5.2 Isotermas de dessorção de umidade

$$X_E = \frac{A}{A + B T} \left(\frac{UR}{1 - B UR} \right)^C \quad (5.3)$$

em que: X_E é a umidade de equilíbrio ($g_{H_2O}/g_{material\ seco}$); A , B e C são as constantes; T , a temperatura (K) e UR , a umidade relativa (%).

Tabela 5.3: Valores dos parâmetros obtidos para a Equação 5.3.

Temperatura	A	B	C
298,15	0,1672	0,0183	0,6669
313,15	0,1835	0,0185	0,8217

Muitos pesquisadores na literatura, tais como HUBBARD *et al.* [27] e LABUZA *et al.* [29], têm observado e comprovado a influência da temperatura sobre as isotermas de sorção. Estes comprovaram que, à medida que aumenta a temperatura, diminui o teor de umidade de equilíbrio. Esta tendência foi também observada nas isotermas de xisto realizadas a 25 °C e 40 °C.

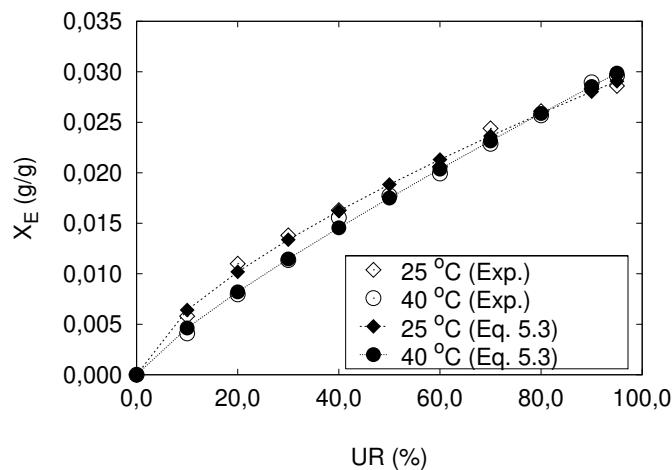


Figura 5.15: Isotermas de dessorção a 25 °C e 40 °C.

Verificou-se que as isotermas obtidas para as partículas de xisto a 50 °C não apresentaram o mesmo comportamento comprovado por LABUZA [29] e colaboradores. Uma

possível explicação para esse comportamento pode ser a existência de uma interação entre o material orgânico e a umidade do material. É provável que, com o aumento da temperatura, o material orgânico exerça uma certa resistência à perda de umidade, resultando em um comportamento fora do esperado. Por esse motivo, decidiu-se apresentar somente o ajuste das isotermas a 25 °C e 40 °C.

5.3 Ensaios preliminares sobre secagem de xisto

5.3.1 Secagem em estufa com circulação de ar

Os primeiros experimentos de secagem foram executados com partículas de xisto de geometria paralelepípedicas, como descritos na Seção 4.4.1. As pedras foram secas em estufa com circulação de ar a 60 °C e 90 °C. Os dados obtidos, sob condições controladas de temperatura, geraram as curvas de secagem. A Figura 5.18 mostra a curva da umidade adimensional em função do tempo de secagem obtida a 60 °C e 90 °C. Observou-se que, para um mesmo tempo de residência do xisto no secador, o aumento da temperatura reduz acentuadamente a umidade. Isto também pode ser observado através das curvas da taxa de secagem, em que a remoção de umidade também aumentou quando a temperatura do ar aumentou de 60 °C para 90 °C, o que era de se esperar. O experimento realizado a 60 °C foi encerrado antes de se atingir o equilíbrio, devido ao longo tempo de exposição do material no secador (mais de 3 dias). As partículas foram secas a 135 °C para se obter a massa de sólido seco. Considerou-se como teor de umidade de equilíbrio dinâmico o último valor obtido para a umidade.

A curva da taxa de secagem foi obtida através do cálculo da variação de umidade com o tempo em relação ao teor de umidade, conforme mostra a Figura 5.17. As curvas indicam que a secagem ocorreu no período da taxa decrescente, apresentando um curto período de taxa constante.

A Tabela 5.4 mostra os valores extraídos das curvas de secagem. Estes dados são: umidade crítica (X_c), taxa de secagem crítica (N_c), umidade de transição (X_{trans}) e seus respectivos tempos.

5.3 Ensaios preliminares sobre secagem de xisto

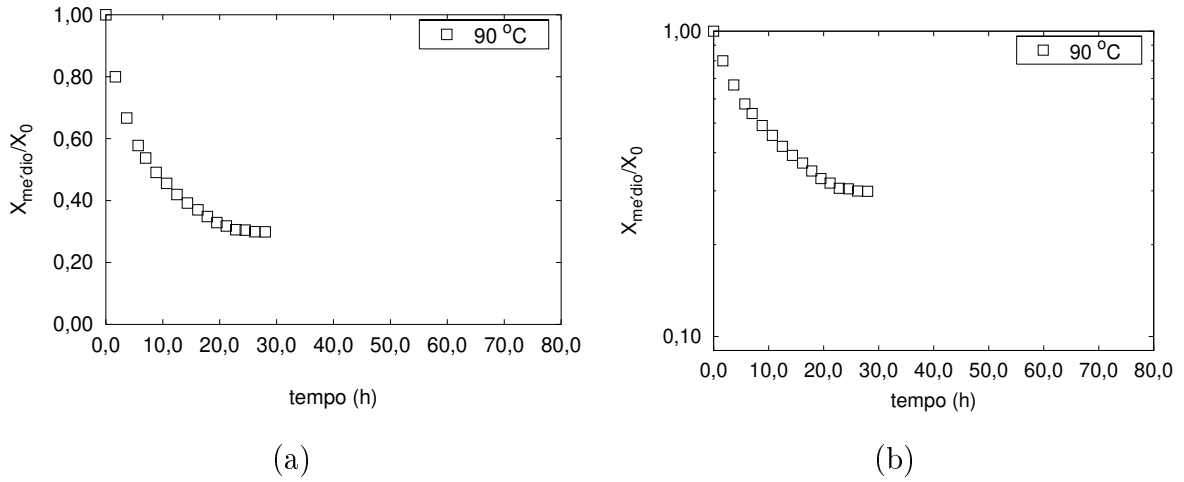


Figura 5.16: Curva das umidades adimensionais em função do tempo obtidas a 90 °C. (a) escala linear (b) escala semi-log.

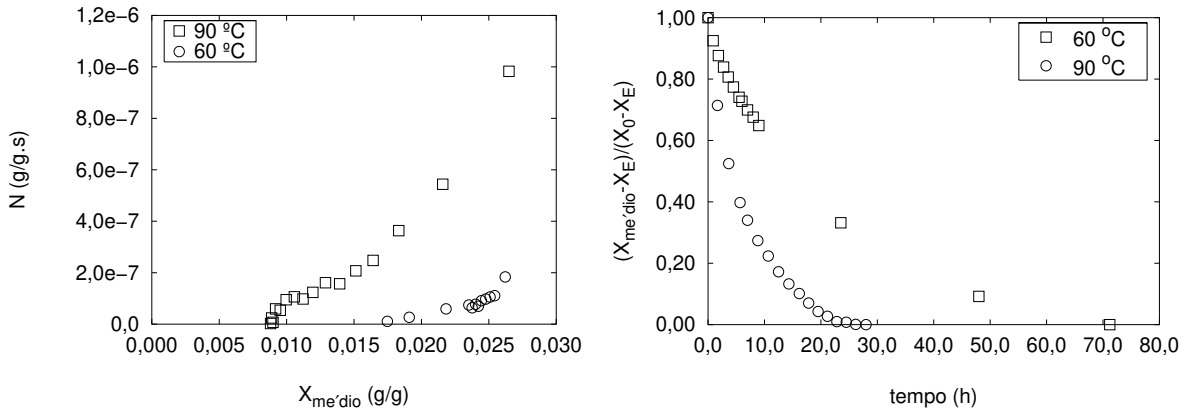


Figura 5.17: Curvas das taxas de secagem. Figura 5.18: Efeito da temperatura nas curvas das umidades adimensionais.

Avaliação do modelo proposto

Na Seção 4.8.1, foi apresentado o modelo matemático tri-dimensional, baseado no modelo de difusão de Fick. O modelo proposto descreve a variação da umidade adimensional em função do tempo para uma partícula de xisto com formato paralelepípedo. Para comparar os dados gerados pelo modelo com dados experimentais, foram realizados dois experimentos na estufa com circulação de ar, utilizando-se partículas paralelepípedicas. Esta geometria foi selecionada, pois desejava-se aplicar o modelo para tamanhos de partículas processadas no Petrosix.

Na Tabela 5.5, pode-se comparar os dados gerados pelo modelo (teóricos) com os

Tabela 5.4: Caracterização da secagem de partículas de xisto do Lote A.

Experimento	X_c (g/g)	N_c (g/s)	t_c (h)	X_{trans}	t_{trans}	X_E
90 °C	0,0134	$1,61 \times 10^{-7}$	10,67	0,0094	76200	0,0088

resultados experimentais para as corridas realizadas a 60 °C e 90 °C. Os resultados teóricos foram obtidos através de valores locais em pontos de um *grid* de 11x11x11. Os valores calculados apresentaram uma concordância satisfatória com os resultados experimentais. As Figuras 5.19 e 5.20 mostram as curvas teórica e experimental para os experimentos realizados a 60 °C e 90 °C.

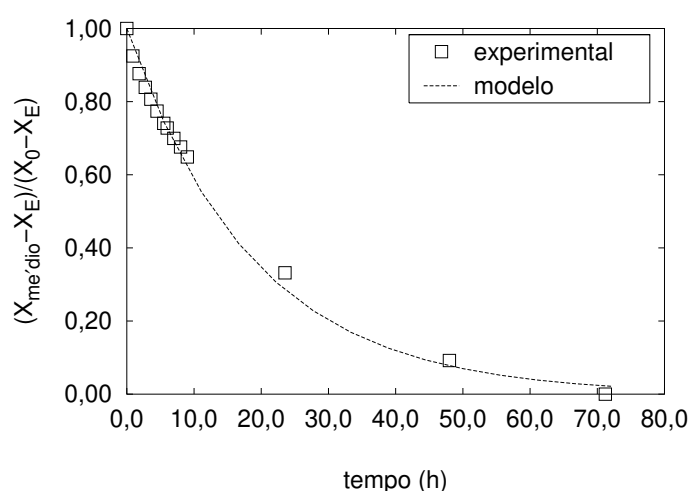


Figura 5.19: Umidades adimensionais experimental e do modelo obtidas a 60 °C.

Para a solução do modelo, foram assumidos os valores de difusividade efetiva de umidade do xisto e o coeficiente de transferência de massa do vapor d'água. O valor do coeficiente de difusão assumido para o xisto brasileiro foi 8×10^{-9} m²/s, conforme dados encontrados na literatura, citados na Tabela 5.6. Os valores assumidos para o coeficiente de transferência de massa no cálculo do número de Biot foram 12×10^{-8} m/s para o experimento a 60 °C e 25×10^{-8} m/s para o experimento a 90 °C. Os valores calculados para o número de Biot encontram-se próximos do obtido por LANE *et al.* [32].

5.3 Ensaios preliminares sobre secagem de xisto

Tabela 5.5: Unidades adimensionais obtidas experimentalmente e pelo modelo

T = 60 °C				T = 90 °C			
Experimental		Modelo		Experimental		Modelo	
t (s)	$\bar{\psi}$	t (s)	$\bar{\psi}$	t(s)	$\bar{\psi}$	t (s)	$\bar{\psi}$
0	1,0000	0	1,0000	0	1,0000	0	1,0000
3240	0,9248	3240	0,9464	6000	0,7143	6000	0,7701
6600	0,8764	6600	0,8939	13200	0,5245	13200	0,5658
9900	0,8391	9900	0,8452	20400	0,3978	20400	0,4152
12900	0,8068	12900	0,8032	25200	0,3401	25200	0,3378
16200	0,7739	16200	0,7594	31800	0,2738	31800	0,2543
19800	0,7405	19800	0,7143	38400	0,2236	38400	0,1915
21600	0,7277	21600	0,6931	45000	0,1721	45000	0,1442
25200	0,6993	25200	0,6525	51600	0,1326	51600	0,1086
28800	0,6759	28800	0,6143	58200	0,1013	58200	0,0818
32400	0,6487	32400	0,5784	64200	0,0704	64200	0,0632
84720	0,3318	84720	0,2408	70200	0,0428	70200	0,0488
172800	0,0919	172800	0,0551	76200	0,0272	76200	0,0377
256320	0	256320	0,0136	82200	0,0099	82200	0,0291
				88200	0,0078	88200	0,0225
				94200	0,0008	94200	0,0174
				100800	0	100800	0,0131

Realizou-se um estudo para se verificar como seriam os resultados fornecidos pelo modelo à medida que se aumentasse o número de pontos do *grid*. A Tabela 5.7 mostra os dados fornecidos para os *grids* de 11x11x11 a 31x31x31. Ao compará-los, pode-se verificar que os resultados obtidos apresentaram pouca diferença.

Verificou-se que os valores de k_m (12×10^{-8} m/s e 25×10^{-8} m/s) e de $\mathcal{D}$ (8×10^{-9} m²/s) foram satisfatórios para o ajuste do modelo. Estes revelaram que, aparentemente, são os mais adequados para descrever as condições experimentais realizadas na estufa com

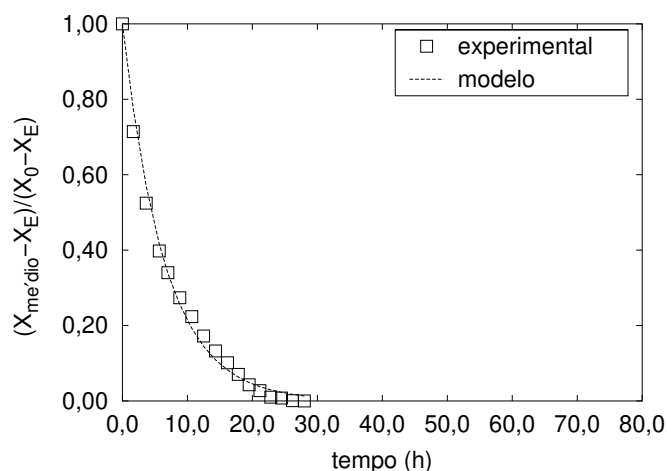


Figura 5.20: Umidades adimensionais experimental e do modelo obtidas a 90 °C.

Tabela 5.6: Valores de coeficientes de difusão encontrados na literatura

Amostra	Temperatura (°C)	$\mathcal{D}$ (m ² /s)	Referência
xisto de Stuart	100 - 250	$2,1 \times 10^{-7}$	LANE <i>et al.</i> [32]
xisto de Stuart ¹	22	$7,3 \times 10^{-8}$	DUFFY e HAYNES [16]
xisto de Condor ²	22	$9,5 \times 10^{-8}$	DUFFY e HAYNES [16]
xisto de Stuart ³	22	$5,7 \times 10^{-9}$	DUFFY e HAYNES [16]

^{1,2}escoamento paralelo ao plano

³escoamento normal ao plano

circulação de ar. O modelo proposto é adequado para a análise do perfil de umidade de uma partícula - de formato paralelepípedo - quando submetidas ao processo de secagem.

Sensibilidade paramétrica

No Capítulo 4, foi descrita a realização de uma análise de sensibilidade paramétrica para o modelo proposto. Neste procedimento, efetuou-se variações no valor da difusividade efetiva e no valor do coeficiente de transferência de massa. A finalidade foi verificar que valores de difusividade efetiva e de transferência de massa influenciam a magnitude dos resultados numéricos.

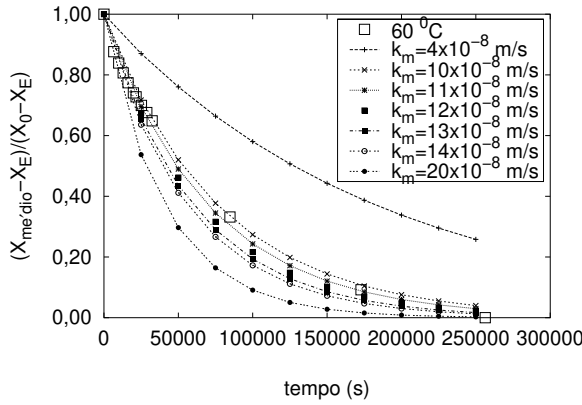
No modelo foi assumido que o valor de $\mathcal{D}$ é 8×10^{-9} m²/s, enquanto o de k_m a 60 °C

5.3 Ensaios preliminares sobre secagem de xisto

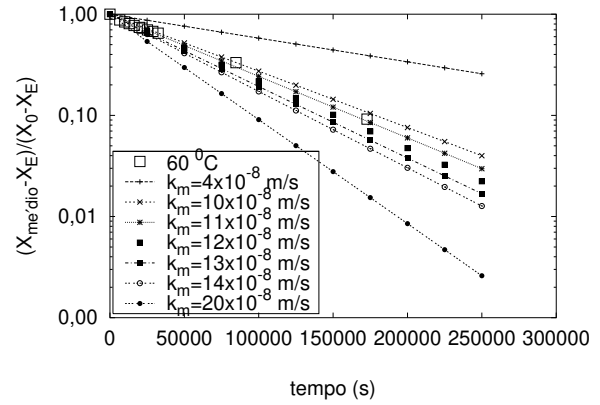
Tabela 5.7: Efeito do número de pontos do *grid* sobre os resultados teóricos a 90 °C

Experimental		Teórico		
		11x11x11	21x21x21	31x31x31
tempo (s)	$\bar{\psi}$	$\bar{\psi}$	$\bar{\psi}$	$\bar{\psi}$
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
6000	0,7143	0,7710	0,7717	0,7719
13200	0,5245	0,5658	0,5663	0,5664
20400	0,3977	0,4152	0,4155	0,4157
25200	0,3401	0,3378	0,3381	0,3382
31800	0,2738	0,2543	0,2546	0,2546
38400	0,2235	0,1915	0,1917	0,1917
45000	0,1721	0,1442	0,1443	0,1444
51600	0,1326	0,1086	0,1087	0,1087
58200	0,1013	0,0818	0,0819	0,0819
64200	0,0704	0,0632	0,0633	0,0633
70200	0,0428	0,0488	0,0488	0,0488
76200	0,0272	0,0377	0,0378	0,0378
82200	0,0099	0,0291	0,0292	0,0292
88200	0,0078	0,0225	0,0225	0,0225
94200	0,0008	0,0174	0,0174	0,0174
100800	0	0,0131	0,0131	0,0131

é 12×10^{-8} m/s e a 90 °C é 25×10^{-8} m/s. Estes apresentaram um bom ajuste aos dados experimentais. A análise paramétrica foi realizada da seguinte maneira: enquanto se mantinha constante o valor da difusividade efetiva, o de k_m foi modificado em 8,33 %, 16,67 %, 66,67 % para cima e para baixo em relação ao valor assumido de 12×10^{-8} m/s para o experimento realizado a 60 °C. As Figuras 5.21(a) e 5.21(b) mostram o comportamento do modelo frente às variações do coeficiente de transferência de massa, enquanto a difusividade efetiva era mantida constante.

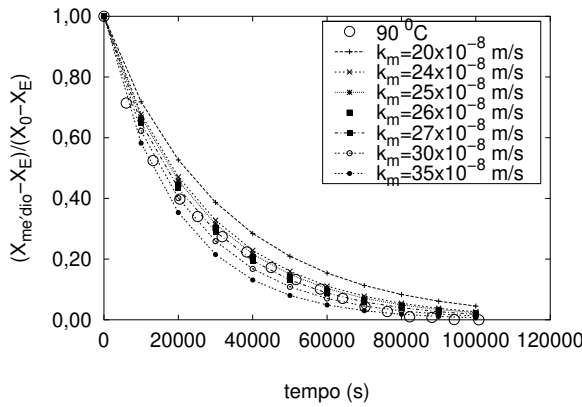


(a)

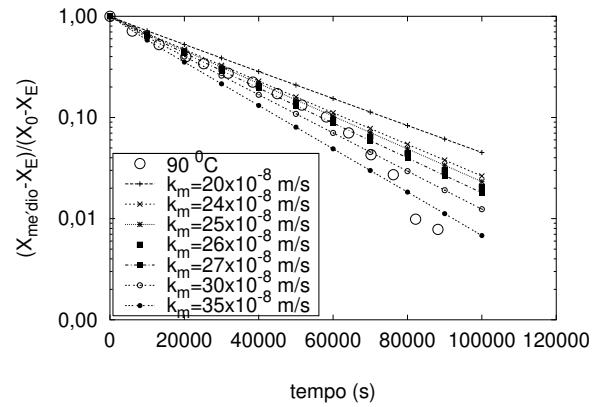


(b)

Figura 5.21: Curva das umidades adimensionais obtidas a 60 °C para variável k_m : (a) escala linear, (b) escala semi-log.



(a)



(b)

Figura 5.22: Curva das umidades adimensionais obtidas a 90 °C para k_m variável: (a) escala linear, (b) escala semi-log.

As Figuras 5.22(a) e 5.22(b) mostram a variação de k_m na ordem de $\pm 4\%$, $\pm 8\%$ e $\pm 12\%$ para os experimentos realizados a 90 °C. Verificou-se que o modelo fornece bons resultados para valores de k_m na ordem de 4 % tanto acima quanto abaixo do valor assumido. Nesta faixa, as curvas são praticamente iguais. Verificou-se também que, à medida que o valor de k_m aumenta acima ou abaixo de 12 %, os resultados obtidos numericamente deslocam-se dos valores obtidos de forma experimental, não apresentando um bom ajuste.

Os resultados indicam que o valor do coeficiente de transferência de massa encontra-se na faixa entre 11×10^{-8} m/s a 13×10^{-8} m/s. Foi observado que, dentro desta faixa,

5.3 Ensaios preliminares sobre secagem de xisto

qualquer valor pode ser utilizado sem afetar significativamente os resultados. Optou-se, então, por utilizar o valor de 12×10^{-8} m/s para o experimento realizado a 60 °C e o valor de 25×10^{-8} m/s para os experimentos a 90 °C.

Buscou-se conhecer a ordem de grandeza do valor do coeficiente de transferência de massa através de uma correlação. Utilizou-se a Equação 4.12 da Seção 4.8.1 para calcular um valor aproximado de k_m . O obtido a 60 °C foi de 28×10^{-5} m/s, considerando o valor médio da difusividade efetiva igual a 8×10^{-9} m²/s. Existe, neste caso, uma diferença de 2000 vezes em relação ao valor assumido. Estima-se que certos fatores podem estar contribuindo para esta diferença. Um deles é que o xisto é um folhelho, formado por camadas sobrepostas e, desta forma, a umidade pode percorrer três trajetos até a superfície: sentido perpendicular às camadas, sentido paralelo e ambos. Outro fato é que se assumiu um valor médio para a difusividade, baseado em dados de outros pesquisadores, listados na Tabela 5.6. Pode ser provável que este esteja na ordem de 10^{-10} m²/s a 10^{-12} m²/s, próprios de um material com pouca porosidade e baixo teor de umidade.

A seguir, realizou-se o inverso. Fixou-se o valor de k_m e o valor de $\mathcal{D}$ foi modificado, respeitando-se as mesmas proporções citadas acima para 60 °C e 90 °C. As Figuras 5.23(a) e 5.23(b) apresentam o comportamento das curvas ao variar o valor da difusividade efetiva, sendo estas comparadas com os dados experimentais.

Quanto à modificação dos valores da difusividade efetiva no modelo, os resultados numéricos indicam que pode ser utilizado valores na faixa entre 7×10^{-9} m²/s e 9×10^{-9} m²/s, sem afetar significativamente o ajuste. Neste trabalho, utilizou-se o valor de 8×10^{-9} m²/s para a difusividade efetiva para o experimento a 60 °C e 90 °C.

5.3.2 Secagem em balança termogravimétrica

Estudou-se a cinética de secagem de partículas de xisto em balança termogravimétrica, utilizando-se três diferentes diâmetros (1,5 mm, 3 mm e 5,3 mm) e quatro diferentes temperaturas (40 °C, 60 °C, 80 °C e 100 °C), conforme procedimento descrito na Seção

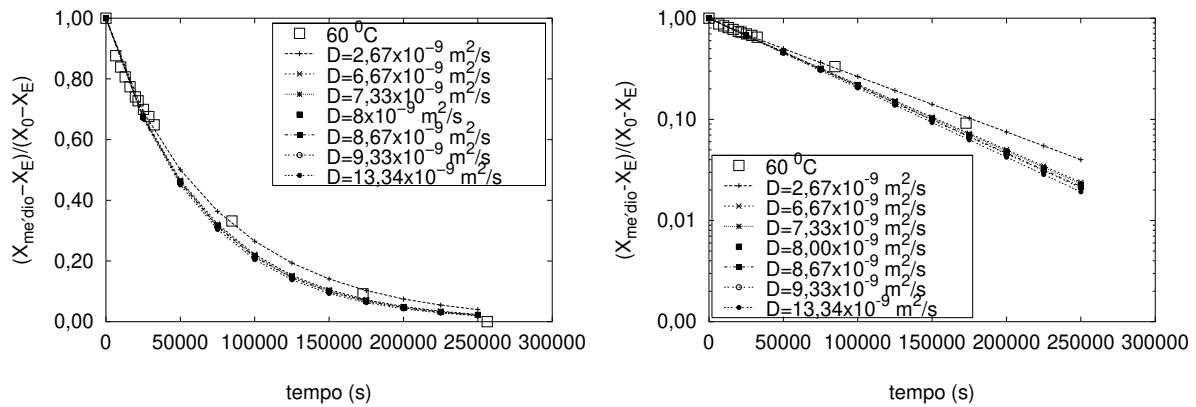


Figura 5.23: Curva das umidades adimensionais obtidas a 60 °C para $\mathcal{D}$ variável: (a) escala linear, (b) escala semi-log.

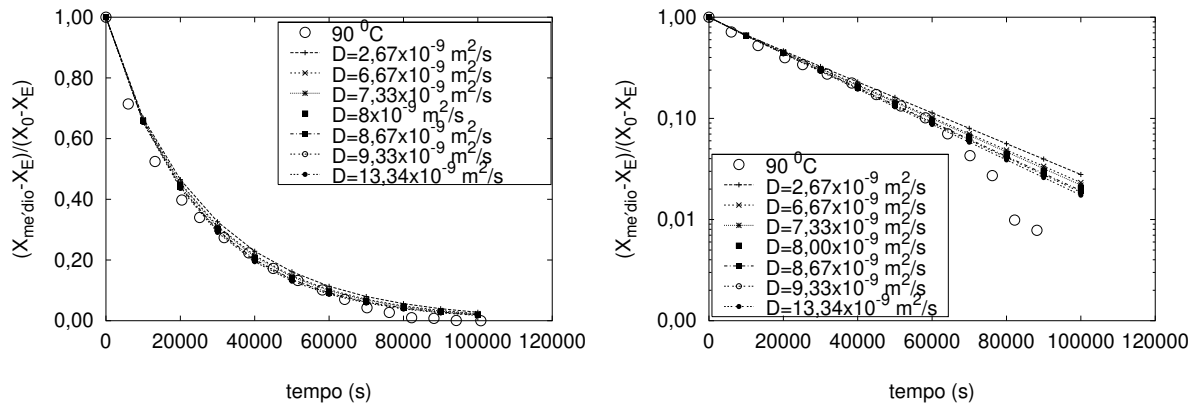


Figura 5.24: Curva das umidades adimensionais obtidas a 90 °C para $\mathcal{D}$ variável: (a) escala linear, (b) escala semi-log.

4.4.3. Os dados de variação da perda de massa ao longo do tempo foram registrados durante o processo de secagem. Estes possibilitaram a construção das curvas de secagem para as quatro temperaturas estudadas. No Anexo B, foram selecionados os dados experimentais e as curvas obtidas a 80 °C como exemplo das demais.

Para se analisar o efeito da temperatura, as Figuras 5.25(a) e 5.25(b) mostram o comportamento da umidade adimensional ($\bar{X}/X_0$) em função do tempo, e a Figura 5.26 mostra as taxas de secagem em função da umidade para partículas de xisto com diâmetro médio de 1,5 mm, submetidas a diferentes temperaturas. Em determinados tempos, os dados de secagem registrados apresentavam valores constantes devido ao fato da balança termogravimétrica possuir uma precisão de 0,01 g. Para se obter a taxa

5.3 Ensaios preliminares sobre secagem de xisto

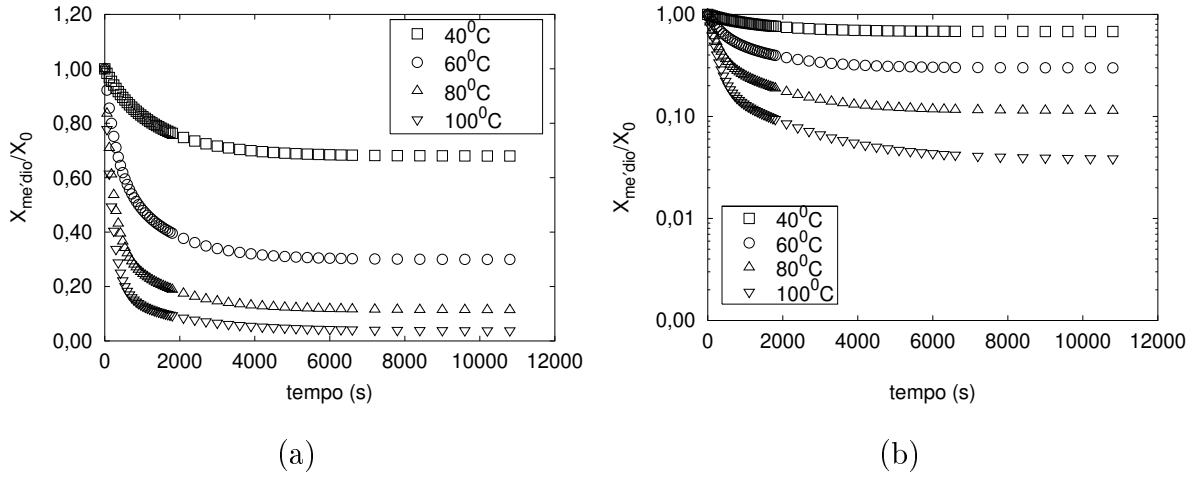


Figura 5.25: Curvas das umidades adimensionais ($\bar{X}/X_0$) em função do tempo para partículas de xisto com $\bar{d} = 1,5$ mm. (a) escala linear e, (b) escala semilog.

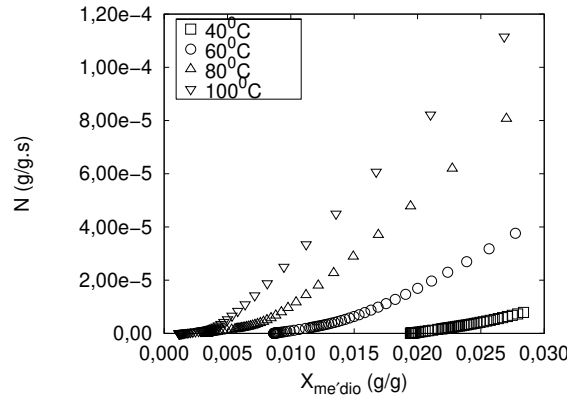


Figura 5.26: Curvas das taxas de secagem em função do tempo para partículas de xisto com $\bar{d} = 1,5$ mm.

de secagem, houve a necessidade de transformar os os pontos experimentais discretos em uma equação exponencial para eliminar pequenas flutuações originadas de erros durante a obtenção da massa. Esta transformação foi realizada ajustando-se uma equação não-linear pelo *software Table Curve 2D*.

As curvas das umidades adimensionais $(\bar{X} - X_E)/(X_0 - X_E)$ em função do tempo foram plotadas para cada temperatura e diâmetro de partículas. Pode-se identificar, para todas as amostras analisadas, um curto período de taxa constante correspondente ao trecho reto entre os dois pontos iniciais da curva. Foi identificado no segundo ponto

a umidade crítica do sólido (X_c), que representa o fim do período da taxa constante, juntamente com o respectivo tempo denominado de crítico (t_c). Todos estes valores foram extraídos das curvas de secagem e encontram-se na Tabela 5.8. Observa-se que, para um mesmo diâmetro, à medida que se eleva a temperatura, os valores encontrados para a umidade crítica diminuem e os da taxa de secagem crítica aumentam. Observa-se também que, para uma mesma temperatura, à medida que os valores dos diâmetros das partículas aumentam, os valores obtidos para as umidades críticas aumentam enquanto que os das taxas de secagem diminuem. Como era de se esperar, quanto menor o diâmetro da partícula e maior a temperatura do ar, menor é o tempo de secagem.

Tabela 5.8: Caracterização da secagem de partículas de xisto em balança termogravimétrica*.

T (°C)	$\bar{d}$ (mm)	X_0 (g/g)	X_c (g/g)	t_c (s)	N_c (g/s)	X_{trans} (g/g)	t_{trans} (s)	$X_{E(din)}$ (g/g)
40	1,5	0,0286	0,0224	1500	$2,01 \times 10^{-6}$	0,0196	5700	0,0194
	3,0	0,0281	0,0234	1560	$1,98 \times 10^{-6}$	0,0198	6000	0,0194
	5,3	0,0285	0,0254	1500	$1,55 \times 10^{-6}$	0,0214	6300	0,0200
60	1,5	0,0286	0,0138	1020	$4,46 \times 10^{-6}$	0,0088	6000	0,0086
	3,0	0,0285	0,0167	1080	$4,18 \times 10^{-6}$	0,0101	6000	0,0091
	5,3	0,0285	0,0233	1020	$3,73 \times 10^{-6}$	0,0152	6600	0,0135
80	1,5	0,0294	0,0083	780	$4,97 \times 10^{-6}$	0,0035	6600	0,0033
	3,0	0,0290	0,0131	900	$4,85 \times 10^{-6}$	0,0059	6000	0,0049
	5,3	0,0285	0,0189	1020	$4,65 \times 10^{-6}$	0,0152	6000	0,0134
100	1,5	0,0302	0,0061	540	$8,46 \times 10^{-6}$	0,0013	6600	0,0012
	3,0	0,0297	0,0104	660	$7,71 \times 10^{-6}$	0,0025	6000	0,0015
	5,3	0,0291	0,0185	780	$6,60 \times 10^{-6}$	0,0096	6000	0,0080

*Dados obtidos em base seca

Dependendo do tipo de material, quanto à composição ou à qualidade do produto final, não significa que reduzir o diâmetro da partícula e aumentar a temperatura seja a melhor condição para secagem, mas sim a de menor tempo de residência no secador.

5.3 Ensaios preliminares sobre secagem de xisto

No caso do xisto, reduzir ainda mais o diâmetro da partícula implica em aumento dos custos, pois o processo de britagem representa um etapa essencial, porém onerosa para a indústria. O interessante é trabalhar com as variáveis existentes, visando o aproveitamento e a otimização do processo.

As curvas das umidades adimensionais $(\bar{X} - X_E)/(X_0 - X_E)$ são mostradas de duas maneiras. Inicialmente, verificou-se o comportamento da umidade das partículas de mesmo diâmetro expostas a diferentes temperaturas (40 °C, 60 °C, 80 °C e 100 °C), conforme mostram as Figuras 5.27, 5.28, 5.29.

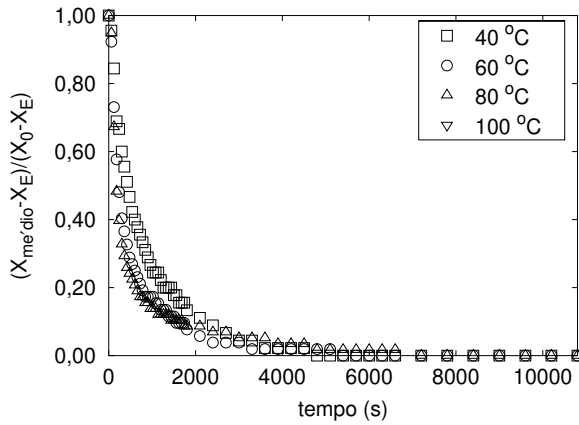


Figura 5.27: Umidade adimensional para partículas com $\bar{d} = 1,5$ mm.

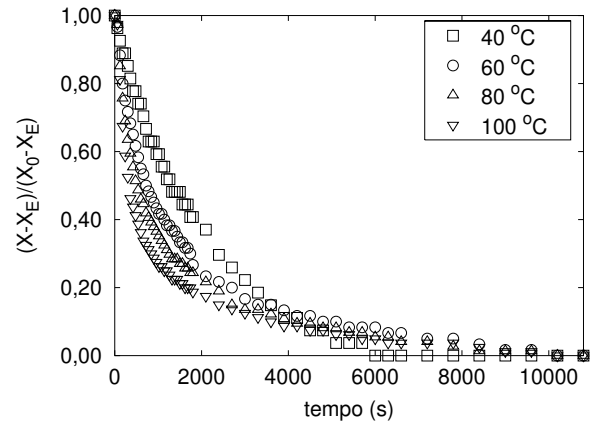


Figura 5.28: Umidade adimensional para partículas com $\bar{d} = 3,0$ mm.

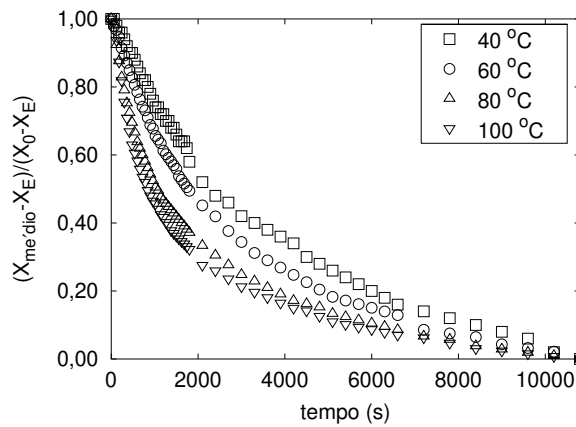


Figura 5.29: Umidade adimensional para partículas com $\bar{d} = 5,3$ mm.

Como era previsto, quando se elevou a temperatura de 40 °C para 100 °C, ocorreu

um aumento da remoção de umidade e uma redução do tempo de secagem. Embora o material apresente baixo teor de umidade, as curvas de umidades adimensionais são bem distintas. Verificou-se a influência da temperatura quando o diâmetro das partículas foi variado e isso pode ser observado nas Figuras 5.30, 5.31, 5.32 e 5.33. Estas comparam o comportamento das umidades adimensionais das partículas em função do tempo para diferentes diâmetros médios, secas a uma mesma temperatura. Pode-se observar que, à medida que o diâmetro aumenta, necessita-se de um maior tempo de exposição do material à secagem para remover a umidade contida no seu interior.

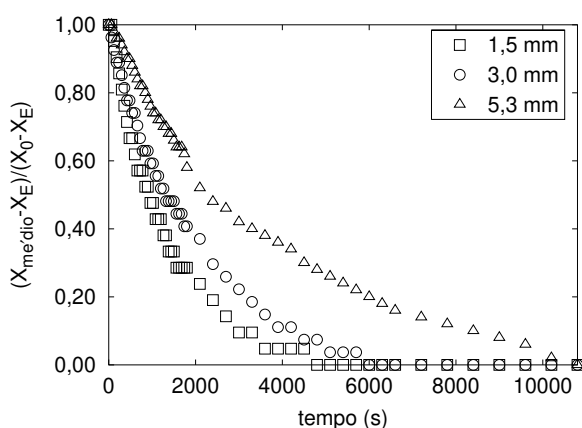


Figura 5.30: Umidades adimensionais reatizadas a 40 °C

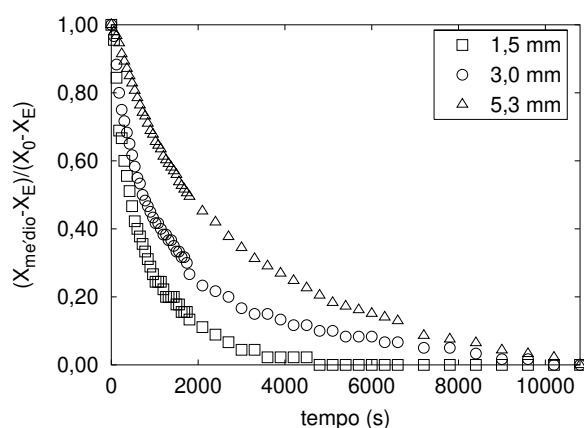


Figura 5.31: Umidades adimensionais reatizadas a 60 °C

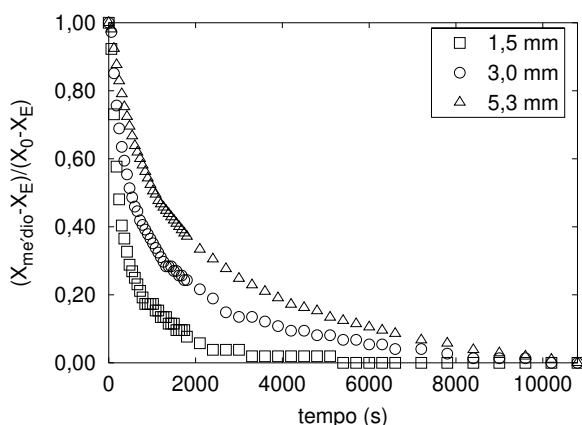


Figura 5.32: Umidades adimensionais reatizadas a 80 °C

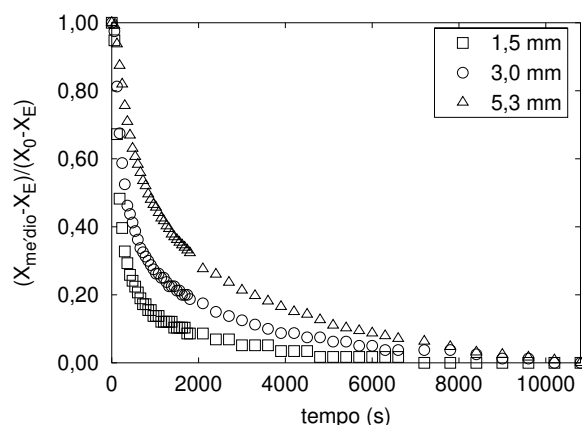


Figura 5.33: Umidades adimensionais reatizadas a 100 °C

Realizaram-se em paralelo ensaios de umidade de equilíbrio em estufa com circulação

5.3 Ensaios preliminares sobre secagem de xisto

de ar, utilizando-se o método estático. As partículas foram expostas a uma determinada temperatura até atingir peso constante para se obter a umidade de equilíbrio. Os valores encontrados na estufa foram comparados com os obtidos na balança termogravimétrica quando estes atingiram peso constante.

Quatro modelos empíricos, obtidos na literatura, foram ajustados às curvas de secagem. Estes são simplificações derivados da solução analítica da segunda lei de Fick, conforme equações listadas na Tabela 5.9. Estas simplificações têm sido ajustadas e novas simplificações obtidas para diferentes produtos. Na literatura, as secagens de diversos materiais orgânicos e inorgânicos foram estudadas e modelos matemáticos foram ajustados. O uso das equações listadas na Tabela 5.9 é citado a seguir: secagem de cebola (MAZZA e LEMAGUER [42]; FINZER e KIECKBUSCH [18]; PORTO [51]; secagem de uvas (YALDIZ, ERTEKIN e UZUN [66]), secagem de pistache (MIDILLI e KUCUK [44]), secagem de feijão e batata (SENADEERA *et al.* [56]), secagem de grãos de trigo (MATHUR e EPSTEIN [39]), secagem de xisto australiano (LANE *et al.* [32]), secagem de peças cerâmicas (MAIA *et al.* [41]).

Tabela 5.9: Modelos matemáticos aplicados as curvas de secagem.

Nome do modelo	Equação
Newton	$(\bar{X} - X_E)/(X_0 - X_E) = \exp(-K t) \quad (5.4)$
Page	$(\bar{X} - X_E)/(X_0 - X_E) = \exp(-K t^n) \quad (5.5)$
Brooker	$(\bar{X} - X_E)/(X_0 - X_E) = a \exp(-K t) \quad (5.6)$
Dois termos exponenciais	$(\bar{X} - X_E)/(X_0 - X_E) = \exp(-K t) + (1-a) \exp(-Kat) \quad (5.7)$

Os parâmetros das equações foram avaliados usando uma regressão exponencial. O coeficiente de correlação (R^2) foi um dos critérios para escolher a melhor equação de ajuste. Os modelos foram ajustados a todas as condições estudadas.

Tabela 5.10: Valores obtidos para partículas com diâmetros médios de 1,5 mm a 100 ° C.

Nome do modelo	Constantes	R^2
Newton	$K = 0,003$	95,1%
Page	$n = 0,64; K = 0,025$	97,7%
Brooker	$a = 0,91; K = 0,002$	95,4%
Dois termos exponenciais	$a = 0,30; K = 0,007$	96,7%

Tabela 5.11: Valores obtidos para partículas com diâmetros médios de 3 mm a 100 °C.

Nome do modelo	Constantes	R^2
Newton	$K = 0,0014$	94,0%
Page	$n = 0,59; K = 0,021$	98,6%
Brooker	$a = 0,84; K = 0,001$	95,4%
Dois termos exponenciais	$a = 0,24; K = 0,004$	96,5%

Tabela 5.12: Valores obtidos para partículas com diâmetros médios de 5,3 mm a 100 °C.

Nome do modelo	Constantes	R^2
Newton	$K = 0,0007$	97,6 %
Page	$n = 0,71; K = 0,0054$	99,5 %
Brooker	$a = 0,91; K = 0,00060$	98,2 %
Dois termos exponenciais	$a = 0,23; K = 0,0022$	99,1 %

5.3 Ensaios preliminares sobre secagem de xisto

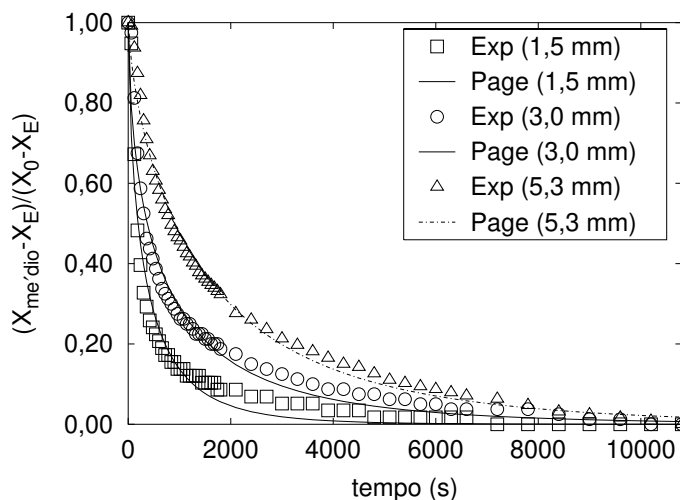


Figura 5.34: Dados experimentais e ajuste do modelo de Page

A Figura 5.34 apresenta o ajuste do modelo de Page aos dados experimentais a 100 °C. Estes resultados foram os que apresentaram o melhor coeficiente de ajuste, descrevendo satisfatoriamente as umidades adimensionais. Pode-se observar, na figura, uma boa concordância entre os resultados experimentais e a resposta fornecida pela Equação 5.5. Pode-se verificar, através das Tabelas 5.10, 5.11 e 5.12, que a equação de Page apresentou um bom ajuste para a secagem de partículas de xisto. Visualmente, esta equação foi a que melhor descreveu o comportamento dos adimensionais de umidade. O modelo de Page tem sido muito utilizado para descrever dados experimentais obtidos em secagem de grãos.

No experimento anterior (Seção 5.3.1), as partículas de xisto paralelepípedicas (lote A) foram secas em estufa com circulação de ar a 90 °C. Para fins de comparação, foram calculados os valores para o $\mathcal{D}$ de uma partícula de xisto em balança termogravimétrica a 100 °C. Os valores da difusividade efetiva foram obtidos aplicando-se a solução analítica do modelo de Fick e considerando-se esférica a geometria da partícula, conforme descrito na Seção 4.8.1. No cálculo, levou-se em conta apenas o primeiro termo da série, único necessário para tempos de secagem longos (Equação 4.15). Os valores da difusividade efetiva foram obtidos por análise de regressão não linear para a 1ª fase do período da taxa decrescente, estabelecidos a partir das curvas das umidades adimensionais em função do tempo. Em todos os experimentos, uma reta foi ajustada satisfatoriamente

em um tempo especificado, cujos coeficientes de correlação apresentaram valores acima de 99 %. Conhecendo-se o coeficiente angular da reta, obtém-se o valor da constante de secagem (K). A partir daí, obtém-se a difusividade efetiva calculada através da Equação 2.16, cujos valores encontram-se na Tabela 5.13. DUFFY e HAYNES [16] obtiveram um valor para o coeficiente de difusão do xisto australiano na faixa de $5,7 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Neste estudo, verificou-se que os valores calculados para a difusividade efetiva do xisto de Irati, considerando difusão por Fick, foram semelhantes aos mencionados por DUFFY e HAYNES [16].

Tabela 5.13: Valores calculados para a difusividade efetiva a 100 °C.

tempo (s)	Temperatura (°C)	$\mathcal{D}$ (m ² /s)		
		1,5 mm	3,0 mm	5,3 mm
2400-3900	100	$1,86 \times 10^{-9}$	$7,38 \times 10^{-9}$	$8,10 \times 10^{-9}$
210-4200	80	$3,19 \times 10^{-9}$	$4,14 \times 10^{-9}$	$4,30 \times 10^{-9}$
1800-3900	60	$1,27 \times 10^{-10}$	$3,74 \times 10^{-9}$	$1,05 \times 10^{-9}$
600-1500	40	$5,39 \times 10^{-11}$	$2,20 \times 10^{-10}$	$1,35 \times 10^{-10}$

Constatou-se que os valores de difusividade se elevam à medida que aumenta o diâmetro da partícula. Tal fato foi inesperado, pois se imaginava que houvesse pouca variação nos valores de difusividade ou que a difusividade diminuísse, conforme foi verificado por DOYMAZ [15], que secou cubos de cenoura com 1 cm e 2 cm de diâmetro a 50 °C, 60 °C, 65 °C e 70 °C.

5.3.3 Secagem em um analisador termogravimétrico

Análise Estatística

Os experimentos consistiram em secar partículas de xisto em um analisador termogravimétrico, conforme metodologia descrita na Seção 4.4.2. Inicialmente, realizou-se um planejamento experimental envolvendo 12 experimentos, sendo 8 deles a combinação de dois fatores (mínimo e máximo) a três variáveis (temperatura, massa e taxa de aquecimento). Os quatro experimentos restantes são os pontos centrais que representam os

5.3 Ensaios preliminares sobre secagem de xisto

pontos médios das variáveis selecionadas. Cada experimento que compõe a matriz de planejamento experimental representa um experimento de secagem realizado sob determinadas condições pré-estabelecidas. Decidiu-se aplicar um planejamento experimental para avaliar o teor de umidade num tempo de seis minutos de secagem antes que se atingisse a umidade de equilíbrio. Os resultados obtidos podem ser visualizados na Tabela 5.14.

Tabela 5.14: Matriz do planejamento experimental (2^3), com pontos centrais, para a variável resposta teor de umidade em 6 minutos de secagem.

Nº	X ₁	X ₂	X ₃	X _{Temperatura} (°C)	X _{massa} (mg)	X _{Taxa} (°C/min)	X _{6 min}
1	-1	-1	-1	40	20	10	1,81
2	+1	-1	-1	100	20	10	2,33
3	-1	+1	-1	40	40	10	1,10
4	+1	+1	-1	100	40	10	0,98
5	-1	-1	+1	40	20	50	2,17
6	+1	-1	+1	100	20	50	1,99
7	-1	+1	+1	40	40	50	1,27
8	+1	+1	+1	100	40	50	1,29
9	0	0	0	70	30	30	1,21
10	0	0	0	70	30	30	1,22
11	0	0	0	70	30	30	1,23

Com o intuito de verificar quais variáveis independentes exercem maior influência, avaliou-se quantitativamente os efeitos em todos os níveis dos fatores através do diagrama da Figura 5.35. O histograma ou gráfico de Pareto apresenta os valores na forma de efeitos padronizados. Nas extremidades dos blocos de cada variável e suas interações, são mostrados os valores do “teste t”, calculados através da razão entre o valor do efeito estimado e o desvio padrão correspondente. Pode-se verificar que existe uma linha vertical que corta os efeitos e as interações. Esta representa a magnitude mínima dos efeitos significativos e corresponde ao valor absoluto no limite de confiança desejado. As variáveis que ultrapassam esta linha são consideradas significativas. Verifica-se que

a 95 %, nível de probabilidade estudado, somente a temperatura foi a variável estatisticamente significativa.

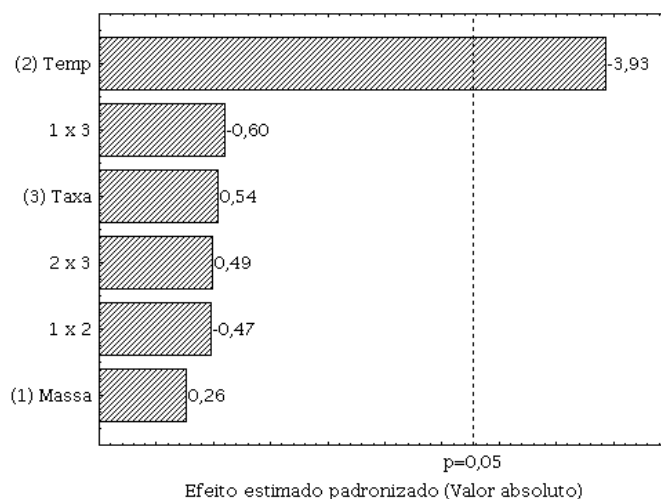


Figura 5.35: Gráfico de Pareto para a variável resposta umidade de equilíbrio.

Na sequência, a Tabela 5.15 apresenta os valores dos coeficientes de regressão obtidos a partir do planejamento fatorial. Verifica-se que a temperatura foi significativa, pois apresenta um valor de significância muito abaixo de 5 %. O efeito da temperatura sobre a resposta umidade obtida para um tempo de 6 minutos de processo era um resultado esperado, pois, à medida que aumenta a temperatura, diminui o teor de umidade. As demais variáveis quantidade de massa e taxa de aquecimento não apresentaram efeito significativo.

Verificou-se que a velocidade com que ocorre a taxa de aquecimento, seja 10 °C/min ou 50 °C/min, não influenciou a resposta. Para o resultado final, não importou a rapidez com que foi atingida a temperatura de aquecimento durante o processo.

Modelo matemático proposto

Para se obter um modelo que descrevesse o comportamento da umidade adimensional, obteve-se primeiramente uma equação que relacionasse a variação da temperatura ao longo do tempo. Diversas equações foram utilizadas, com o auxílio do *software* Origin

5.3 Ensaios preliminares sobre secagem de xisto

Tabela 5.15: Coeficiente de regressão para variável resposta umidade de equilíbrio.

	Coeficiente de Regressão	Desvio padrão	t	p
Média*	1,51	0,099	15,21	0,0001
Massa	0,03	0,1163	0,26	0,8092
Temperatura*	-0,46	0,1163	-3,93	0,0171
Taxa de aquecimento	0,06	0,1163	0,54	0,6196
1 x 2	-0,05	0,1163	-0,47	0,6610
1 x 3	-0,07	0,1163	-0,60	0,5798
2 x 3	0,06	0,1163	0,49	0,6471

* $p < 0,05$

6.0, buscando-se encontrar aquela que melhor representasse os dados experimentais. A Equação 5.8 descreveu adequadamente a curva de variação da temperatura ao longo do tempo, apresentando um coeficiente de ajuste (R^2) de 0,9964.

$$T = \frac{a - b}{1 + \exp\left(\frac{t - t_0}{dt}\right)} + b \quad (5.8)$$

em que: $a=15,26$; $b=100,71$; $t_0=4,35$ e $dt=1,60$.

A Figura 5.36 apresenta os dados experimentais e calculados para temperatura em função do tempo. No início dos experimentos, a temperatura variava de 25 °C até atingir um valor máximo próximo de 100 °C, sob uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Alguns parâmetros, necessários para a solução do modelo, foram estimados a partir de informações da literatura. Segundo DUFFY e HAYNES [16], o valor obtido para o coeficiente de difusão do xisto australiano (xisto de Stuart) foi de $5,7 \times 10^{-9}$ m²/s. Na secagem de partículas de xisto no TGA, adotou-se o valor de 8×10^{-9} m²/s para a difusividade efetiva do xisto de Irati. Outro fator é o diâmetro médio. As partículas estudadas foram previamente peneiradas e classificadas, sendo escolhidas as que passaram pela malha de 200 mesh (0,074 mm). Considerou-se que o raio médio da partícula

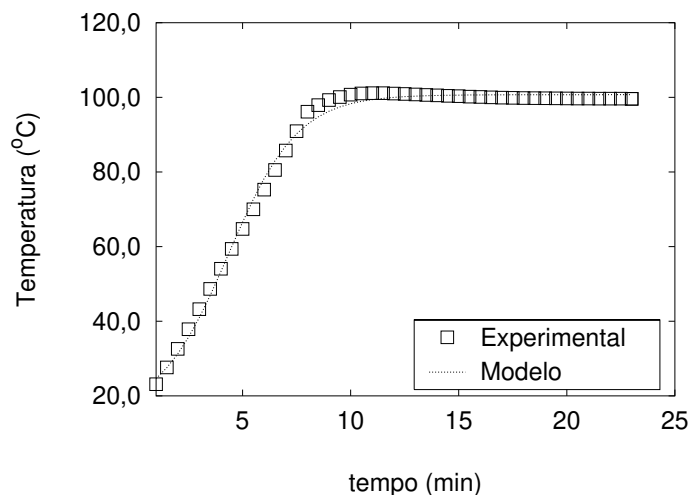


Figura 5.36: Variação da temperatura com o tempo.

era de $0,03 \times 10^{-3}$ m e desenvolveu-se um programa, em linguagem Fortran, fixando-se os seguintes parâmetros: a relação $\mathcal{D}(T)/R^2$ (Equação 4.22) e o número de Biot (Equação 4.26). A Tabela 5.16 mostra os dados experimentais e do modelo para as corridas realizadas até 100 °C.

No resultado numérico, verificou-se que os valores se aproximam dos dados experimentais quando: a razão $\mathcal{D}(t)/R^2$ atinge o valor de $1,3 \times 10^{-2}$ 1/s e a difusividade efetiva é igual a $1,8 \times 10^{-12}$ m²/s. Utilizando estes dados, o número de Biot calculado apresentou um valor baixo de 0,258, próximo ao de 0,2 citado por LANE *et al.* [32] para a secagem de xisto de Stuart (Australiano) em estufa. A Figura 5.37 compara as curvas experimentais e numéricas a 100 °C, mostrando que os dados apresentam a mesma tendência.

A Figura 5.38 mostra a umidade adimensional ($\bar{X}/X_0$) em função do tempo em escala linear. O comportamento da curva mostra que os resultados obtidos pelo modelo para a cinética de secagem estão próximos dos dados experimentais, apresentando um bom ajuste.

A curva da taxa de secagem (Figura 5.39) apresenta três regiões distintas: uma de aquecimento, um curto período de taxa constante e um período de taxa decrescente.

5.3 Ensaios preliminares sobre secagem de xisto

Tabela 5.16: Umidade adimensional obtida pelo modelo e experimentalmente a 100 °C.

Modelo		Experimental		
tm (s)	Ym	t (s)	Y'	Y''
0	1,0000	0	1,000	1,000
60	1,0648	60	0,971	0,969
120	0,9000	120	0,909	0,917
180	0,7805	180	0,779	0,815
240	0,6116	240	0,583	0,656
300	0,4236	300	0,390	0,466
360	0,2677	360	0,242	0,299
420	0,1643	420	0,156	0,180
480	0,1028	480	0,101	0,088
540	0,0668	540	0,072	0,074
600	0,0450	600	0,050	0,060
660	0,0312	660	0,036	0,047
720	0,0220	720	0,030	0,037
780	0,0157	780	0,028	0,028
840	0,0112	840	0,024	0,023
900	0,0081	900	0,021	0,018

em que: Y é a umidade adimensional $(\bar{X} - X_E)/(X_0 - X_E)$

Nota-se que existe perda de umidade tanto no período inicial quanto no de taxa decrescente; o período de taxa constante é praticamente inexistente, sendo visível um ponto de transição.

A Figura 5.40 mostra a curva termogravimétrica que retrata os resultados experimentais e numéricos da massa e da temperatura. Observou-se que o modelo representa adequadamente os resultados experimentais.

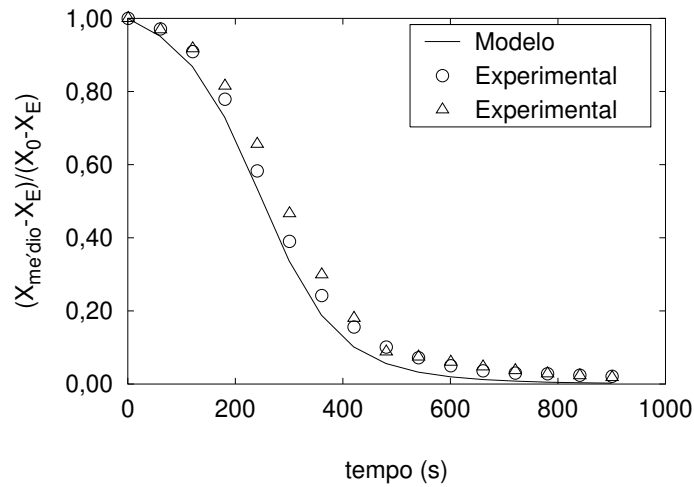


Figura 5.37: Soluções experimentais e numéricas para a secagem de xisto a 100 °C e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

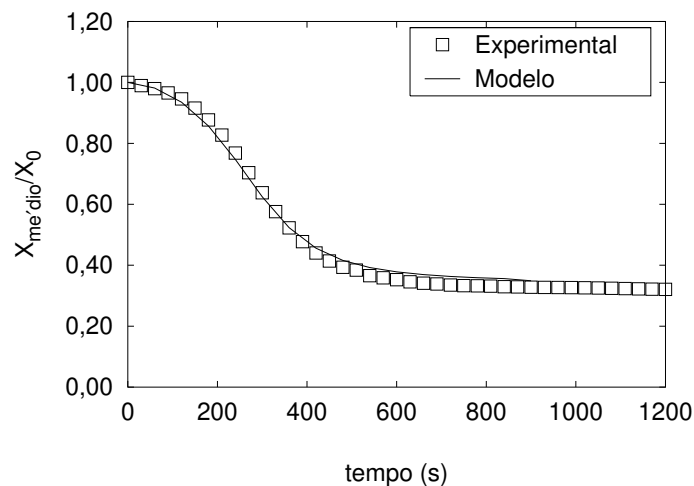


Figura 5.38: Curvas das umidades adimensionais a 100 °C.

5.4 Curvas fluidodinâmicas

5.4.1 Testes preliminares

A Petrobras enviou cerca de 100 kg de partículas de xisto para o laboratório LDPSP, na FEQ/UNICAMP, que foram peneiradas e classificadas em lotes conforme Seção 4.2.1. Primeiramente foram realizados alguns testes para definir a quantidade de massa que seria utilizada nos experimentos em leito de jorro. Nos primeiros testes foram utilizados 10 kg de partículas de xisto com diâmetro médio de 3,0 mm. Verificou-se que, em

5.4 Curvas fluidodinâmicas

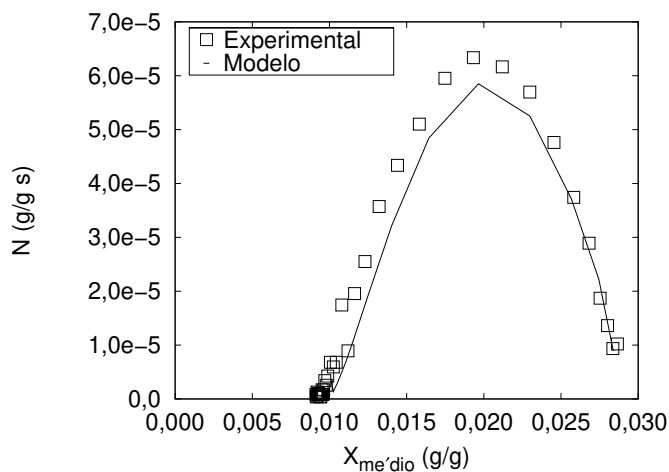


Figura 5.39: Curva da taxa de secagem a 100 °C.

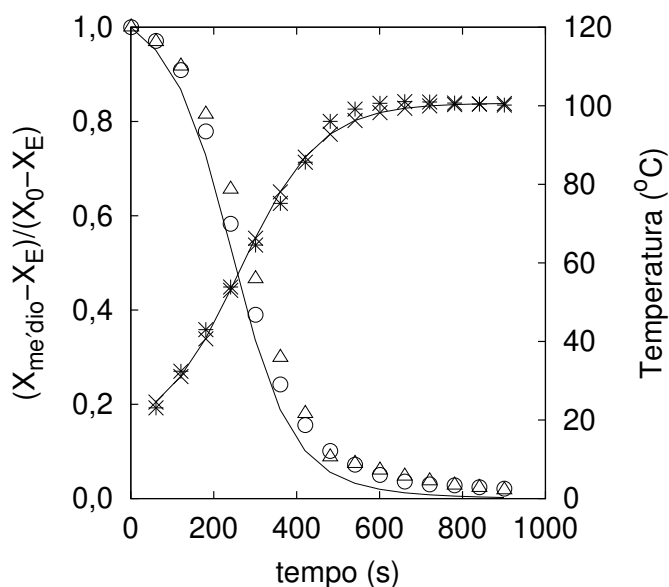


Figura 5.40: Curva termogravimétrica a 100 °C.

uma determinada velocidade, o jato de gás empurra as partículas no interior do leito de sólidos, formando um canal central acima da entrada. Com um ligeiro acréscimo na vazão de gás, o canal formado aumenta, ocasionando um jorro interno. Observou-se que uma certa quantidade de partículas se desloca para o centro do canal, originando uma expansão do leito. Quando a vazão de gás foi aumentada, a quantidade de sólidos localizada acima do leito decresceu suavemente e o jorro interno rompeu a superfície do leito. Neste momento, o leito entrou em movimento, formando um jorro contínuo e

cíclico. A Figura 5.41 mostra nitidamente a existência de três regiões distintas (central, de jorro e anular), obtidas no experimento.

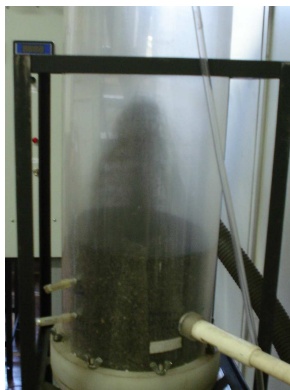


Figura 5.41: Leito de jorro

Como os experimentos seriam realizados segundo a matriz do planejamento experimental, inicialmente analisou-se a quantidade de massa total necessária para realizar todos os experimentos tanto no leito de jorro quanto no leito fluidizado. Se, por exemplo, fosse utilizada uma matriz de planejamento do tipo 2^3 , com 4 pontos centrais, empregando 5 kg (mínimo), 7,5 kg (central) e 10 kg (máximo), seriam necessários 90 kg de xisto. Levando-se em conta que havia somente 100 kg de material e que se desejava trabalhar com partículas de xisto provenientes da mesma frente de lavra, decidiu-se utilizar uma quantidade de massa menor, suficiente para realizar todos os experimentos no leito de jorro.

Verificou-se também que a quantidade de massa existente, classificada conforme a faixa granulométrica desejada para os experimentos em leito fluidizado, era menor do que a do leito em jorro. Para utilizar a mesma matriz de planejamento experimental empregada nos experimentos de leito em jorro, selecionou-se uma quantidade de massa menor para as partículas com diâmetros médios menores. A Tabela 5.17 mostra os intervalos das faixas granulométricas e a carga do leito empregados neste trabalho.

5.4 Curvas fluidodinâmicas

Tabela 5.17: Intervalo das variáveis utilizado nos testes fluidodinâmicos.

técnica	faixa granulométrica (<i>mesh</i>)	carga do leito (kg)
leito de jorro	$-5 + 9$	3; 3,5; 4; 4,5
	$-9 + 16$	
leito fluidizado	$-9 + 16$	2; 2,5; 3; 3,5
	$-16 + 24$	

5.4.2 Leito de jorro

A Figura 5.42 mostra uma das curvas fluidodinâmicas obtidas, característica de leito em jorro, semelhante a várias mencionadas na literatura. Os pontos quadrados representam os valores de queda de pressão, aumentando-se a velocidade superficial; os pontos circulares representam os valores de queda de pressão, reduzindo-se a velocidade superficial. Nesta figura, pode-se verificar a existência de dois picos de queda de pressão. O primeiro localiza a erupção do jorro, que acontece sob o aumento da velocidade superficial do gás. Neste ponto, ocorre a queda de pressão máxima. Um outro pico é observado no colapso do jorro, que ocorre na diminuição da velocidade superficial do gás. Este ponto determina a velocidade de jorro mínimo. Verificou-se, pelos resultados, que o leito contendo os maiores diâmetros de partículas apresentou picos mais salientes, tornando-se mais fácil a identificação.

As Tabelas 5.18 e 5.19 mostram os valores encontrados para as quedas de pressão máxima (ΔP_M) e velocidades superficiais correspondentes (U_M), além das quedas de pressões dos leitos em jorro estável (ΔP_J). Estes parâmetros foram obtidos para estabelecer as condições de operação para serem usadas nos experimentos de secagem. As Figuras 5.4.2 e 5.4.2 mostram todos os valores das quedas de pressões *versus* velocidade superficial decrescente, obtidos para diferentes distribuições de tamanho de partículas e cargas de partículas distintas.

Verificou-se experimentalmente que, para uma mesma carga, quanto menor o tamanho da partícula, menor a queda de pressão no jorro (ΔP_J). Já para um mesmo

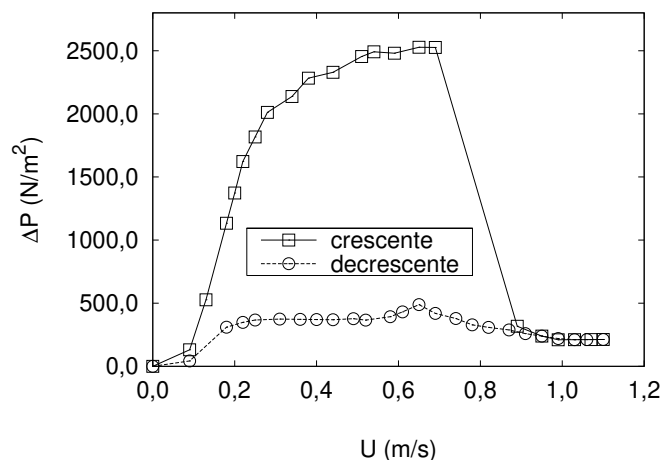


Figura 5.42: Curva típica de queda de pressão no jorro *versus* velocidade superficial ($\bar{d} = 1,5$ mm; $m = 4,0$ kg).

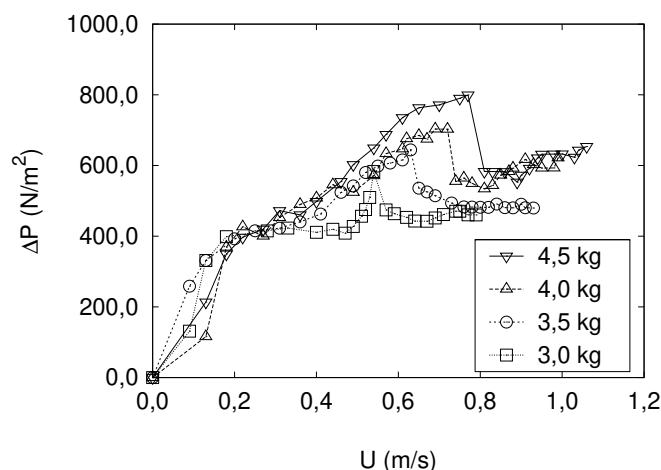


Figura 5.43: Curva característica de velocidade decrescente do leito em jorro para partículas com tamanho entre 5 *mesh* e 9 *mesh* ($\bar{d} = 3$ mm).

tamanho de partícula, quanto menor a quantidade de carga, menor é a queda de pressão no jorro (ΔP_M). Conforme citado por MATHUR e EPSTEIN [39], a vazão de jorro mínimo é função do diâmetro das partículas e da carga utilizada.

Pôde-se observar que a circulação dos sólidos dentro do leito foi melhor para partículas de diâmetros maiores, para qualquer carga utilizada. Sempre que a velocidade do ar se aproximava da velocidade mínima de jorro, o movimento das partículas ocorria na

5.4 Curvas fluidodinâmicas

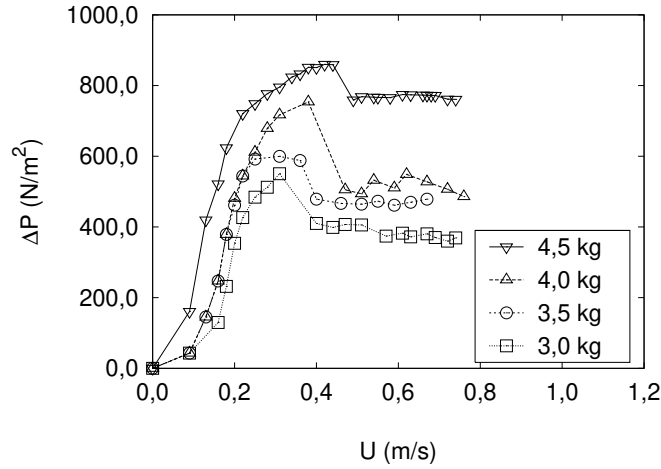


Figura 5.44: Curva característica de velocidade decrescente do leito em jorro para partículas com tamanho entre 9 *mesh* e 16 *mesh* ($\bar{d} = 1,5$ mm).

forma de um jato pulsado, antes do leito entrar em colapso.

Tabela 5.18: Curva característica de velocidade decrescente do leito em jorro para partículas com tamanho entre 5 *mesh* e 9 *mesh* ($\bar{d} = 3$ mm)

m (kg)	H (m)	U_{mj} (m/s)	Q_{mj} (kg/min)	ΔP_M (Pa)	U_M (m/s)	ΔP_J (Pa)
3,00	0,155	0,57	1,17	2330	0,55	460
3,50	0,165	0,65	1,33	3020	0,63	510
4,00	0,175	0,74	1,52	3500	0,72	610
4,50	0,185	0,81	1,67	3000	0,77	660

A Tabela 5.20 mostra os resultados da velocidade de jorro mínimo calculados pelas correlações de MATHUR e GISHLER [40], UEMAKI *et al.* [63] e CHOI e MENSEI [12]. Os valores calculados foram comparados com os valores experimentais. A correlação de UEMAKI *et al.* [63] foi a que melhor descreveu os resultados, embora não muito bem. MASTHUR e EPSTEIN [39] mencionaram que valores com desvios relativos em torno de 20 % são considerados usuais. Verificou-se que, para diâmetros médios das partículas menores, a correlação de UEMAKI *et al.* [63] apresentou o melhor valor para todas as velocidades de jorro mínimo. O desvio relativo foi de 7,5 % a 20,4 %.

Tabela 5.19: Curva característica de velocidade decrescente do leito em jorro para partículas com tamanho entre 9 *mesh* e 16 *mesh* ($\bar{d} = 1,5$ mm)

m (kg)	H (m)	Um_j (m/s)	Qm_j (kg/min)	ΔP_M (Pa)	U_M (m/s)	ΔP_J (Pa)
3,00	0,155	0,40	0,83	2270	0,31	370
3,50	0,165	0,43	0,92	2250	0,36	460
4,00	0,175	0,47	0,98	2710	0,38	500
4,50	0,185	0,49	1,01	3180	0,44	760

Tabela 5.20: Velocidades de jorro mínimo experimental e calculadas por correlações

d_p	m	Experim.	Eq2.38	Desvio	Eq2.39	Desvio	Eq2.40	Desvio
	(kg)			(%)		(%)		(%)
-5 +9	3,00	0,57	0,34	40,4	0,52	8,8	0,49	14,0
	3,50	0,65	0,35	46,1	0,53	18,5	0,50	23,1
	4,00	0,74	0,36	51,3	0,54	27,0	0,51	31,1
	4,50	0,81	0,37	54,3	0,55	32,1	0,53	34,6
-9 +16	3,00	0,40	0,19	52,5	0,37	7,5	0,27	32,5
	3,50	0,43	0,20	53,5	0,38	11,6	0,28	38,9
	4,00	0,47	0,21	55,3	0,38	19,1	0,28	40,4
	4,50	0,49	0,21	57,1	0,39	20,4	0,29	40,8

5.4.3 Leito fluidizado

A curva fluidodinâmica para o leito fluidizado foi obtida para partículas de xisto. Os parâmetros U_{mf} , e_{mf} e ΔP_{mf} dependem fortemente do sólido e do gás e caracterizam o início do regime de fluidização (KUNII e LEVENSPIEL, [31]; ALMEIDA e ROCHA, [3]; PAULO FILHO *et al.*, [47]). Para baixa velocidade superficial, a queda de pressão no leito aumenta linearmente. A velocidade superficial foi aumentada até o leito atingir a condição de fluidização. A Figura 5.45 apresentava uma curva típica de queda de pressão em função da velocidade superficial do gás, que pode ser encontrada na literatura.

5.4 Curvas fluidodinâmicas

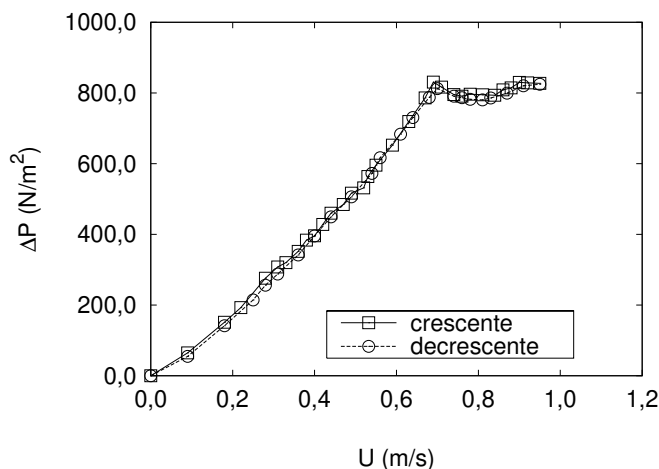


Figura 5.45: Curva típica de queda de pressão no leito *versus* velocidade superficial ($\bar{d} = 1,5$ mm, $m = 3,0$ kg)

A velocidade mínima de fluidização corresponde à velocidade no ponto de intersecção entre as partes ascendente e plana da curva. O conhecimento dos valores desses parâmetros é importante para o projeto de equipamentos e sopradores. As Figuras 5.46 e 5.47 mostram todos os valores de queda de pressão *versus* valores de velocidade superficial para a velocidade decrescente obtidos para quatro diferentes cargas de partícula. Os valores calculados para velocidade mínima de fluidização envolvendo diâmetros médios de partículas de 1,5 mm e 0,85 mm foram 0,68 m/s e 0,41 m/s, respectivamente.

As Tabelas 5.21 e 5.22 apresentam os resultados para a velocidade mínima de fluidização (U_{mf}) e queda de pressão no leito (ΔP). Conforme os registros de KUNII e LEVENSPIEL [31], todos os valores de U_{mf} encontrados foram independentes da altura do leito.

A Tabela 5.22 mostra os resultados para a velocidade de mínima fluidização calculados pelas correlações de SAXENA e VOGEL [55], BABU *et al.* [5] e GRACE [23], para diferentes tamanhos de partícula. Os valores calculados foram comparados com os valores experimentais e verificou-se que todos os valores calculados não apresentaram

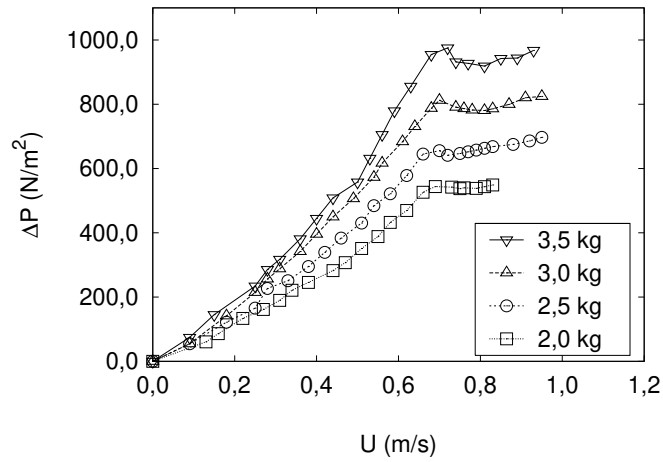


Figura 5.46: Curva característica de velocidade decrescente do leito fluidizado para partículas com tamanho entre 9 *mesh* e 16 *mesh* ($\bar{d} = 1,5$ mm).

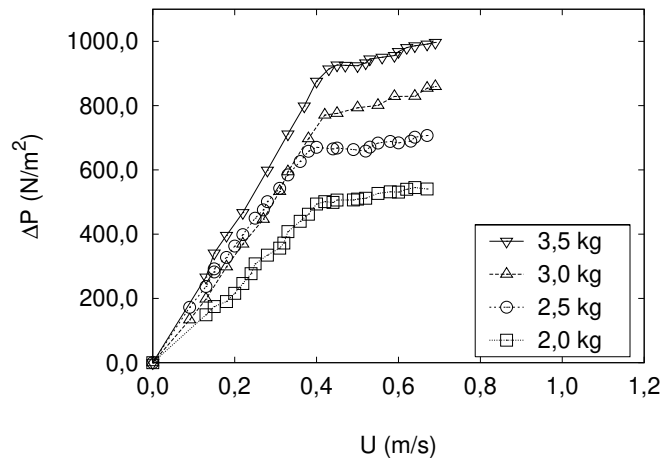


Figura 5.47: Curva característica de velocidade decrescente do leito fluidizado para partículas com tamanho entre 16 *mesh* e 24 *mesh* ($\bar{d} = 0,85$ mm).

boa concordância com os valores experimentais. Este fato indica que as correlações empíricas são muito específicas para as condições em que foram obtidas.

5.5 Secagem de xisto em leito de jorro

Tabela 5.21: Valores dos parâmetros fluidodinâmicos obtidos para o leito fluidizado com tamanho de partículas na faixa de $-9 + 16$ mesh ($\bar{d} = 1,5$ mm).

m (kg)	H (m)	U_{mf} (m/s)	Q_{mf} (m/s)	ΔP (Pa)
2,00	0,045	0,68	1,41	540
2,50	0,065	0,68	1,41	640
3,00	0,080	0,68	1,41	780
3,50	0,095	0,68	1,41	940

Tabela 5.22: Valores dos parâmetros fluidodinâmicos obtidos para o leito fluidizado com tamanho de partículas na faixa de $-16 + 24$ mesh ($\bar{d} = 0,85$ mm).

m (kg)	H (m)	U_{mf} (m/s)	Q_{mf} (m/s)	ΔP (Pa)
2,00	0,045	0,41	0,86	490
2,50	0,065	0,41	0,86	640
3,00	0,080	0,41	0,86	780
3,50	0,095	0,41	0,86	940

Tabela 5.23: Velocidades de mínima fluidização experimentais e calculadas por correlações.

Tamanho	Experim.	Eq 2.33	Desv.%	Eq 2.31	Desv.%	Eq 2.32	Desv.%
$-9 + 16$	0,68	0,30	55,9	0,34	50,0	0,21	69,1
$-16 + 24$	0,41	0,10	75,6	0,12	70,7	0,07	82,9

5.5 Secagem de xisto em leito de jorro

5.5.1 Análise estatística

Para o estudo da influência das variáveis na secagem de partículas de xisto em leito de jorro, foi realizado um planejamento experimental do tipo fatorial fracionário 2_{IV}^{4-1} , tendo como resposta a umidade residual presente no fim do tempo de residência de 4

horas. A Tabela 5.24 apresenta a matriz do planejamento experimental fracionário com os dados codificados e os resultados obtidos para a umidade.

Tabela 5.24: Matriz do planejamento experimental fracionário (2^{4-1}_{IV}) contendo os valores da variável resposta umidade residual

Nº	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X _{Temperatura (°C)}	X _{d(mm)}	X _{massa (kg)}	X _{veloc}	X (g/g)
1	-1	-1	-1	-1	50	1,5	3	30	1,22
2	+1	-1	-1	+1	70	1,5	3	50	0,62
3	-1	+1	-1	+1	50	3,0	3	50	0,85
4	+1	+1	-1	-1	70	3,0	3	30	0,40
5	-1	-1	+1	+1	50	1,5	4	50	1,11
6	+1	-1	+1	-1	70	1,5	4	30	0,46
7	-1	+1	+1	-1	50	3,0	4	30	0,69
8	+1	+1	+1	+1	70	3,0	4	50	0,21
1'	-1	-1	-1	-1	50	1,5	3	30	1,19
2'	+1	-1	-1	+1	70	1,5	3	50	0,62
3'	-1	+1	-1	+1	50	3,0	3	50	0,83
4'	+1	+1	-1	-1	70	3,0	3	30	0,39
5'	-1	-1	+1	+1	50	1,5	4	50	1,10
6'	+1	-1	+1	-1	70	1,5	4	30	0,45
7'	-1	+1	+1	-1	50	3,0	4	30	0,64
8'	+1	+1	+1	+1	70	3,0	4	50	0,18

Os dados da matriz de planejamento fatorial fracionário, com as réplicas, foram analisados através do *software Statistica for Windows 6.0*. Inicialmente, analisou-se a Figura 5.48 que mostra o gráfico de Pareto. Este gráfico apresenta os efeitos principais para a umidade residual; a linha tracejada representa o limite do nível de significância a 95 %. Pode-se observar que a vazão de gás e a interação 1x3 foram as variáveis que não foram significativas na remoção de umidade.

5.5 Secagem de xisto em leito de jorro

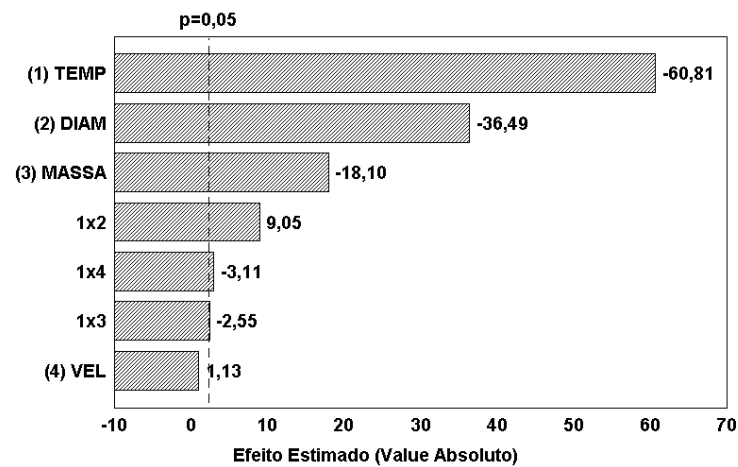


Figura 5.48: Gráfico de Pareto para secagem em leito de jorro.

Analisou-se os valores dos coeficientes de regressão para as variáveis dependentes, juntamente com suas interações. Observa-se, na Tabela 5.25, que a temperatura, o diâmetro médio das partículas, a massa de partículas e as interações 1x2 e 1x4 foram significativas a 95 %. Estes resultados já eram esperados: à medida que se eleva a temperatura, aumenta a remoção de umidade; à medida que diminui o diâmetro da partícula, aumenta a perda de umidade; e, à medida que aumenta a massa de partículas, leva-se um pouco mais de tempo para atingir a umidade de equilíbrio.

Durante a realização dos experimentos para se obter as curvas fluidodinâmicas, em velocidades de 30 % a 50 % acima da velocidade mínima de jorro, percebeu-se claramente que havia diferença quanto ao movimento das partículas dentro do leito. Verificou-se, porém, que o aumento da velocidade de gás não influenciou na remoção de umidade dentro das condições estudadas.

A Figura 5.49 mostra a validade da análise estatística, na qual se pode verificar a distribuição dos resíduos em relação à ordem da corrida. Observa-se que estes encontram-se bem distribuídos (aleatórios) em torno do zero.

Tabela 5.25: Valores dos coeficientes de regressão para a variável resposta umidade residual.

	Efeitos	Desvio Padrão	t	p
Média	0,685	0,0044	155,00	< 0,0001*
(1) Temperatura	-0,269	0,0044	-60,81	< 0,0001*
(2) dp	-0,161	0,0044	-36,49	< 0,0001*
(3) massa	-0,080	0,0044	-18,10	< 0,0001*
(4) Veloc relativa	0,005	0,0044	1,13	0,2907
1 x 2	0,040	0,0044	9,05	< 0,0001*
1 x 3	-0,011	0,0044	-2,55	0,0344*
1 x 4	-0,014	0,0044	-3,11	0,0144*

* p<0,05

5.5.2 Cinética de secagem de xisto em leito de jorro

A cinética de secagem mostra o comportamento da variação de umidade do xisto ao longo do tempo, através de curvas experimentais. Estas foram construídas a partir dos valores obtidos para a variação da perda de massa, registrados ao longo do tempo. Em cada experimento, foram extraídas duas coletas de amostras do leito, em tempos pré-estabelecidos. A Figura 5.50(a) mostra que o comportamento das “réplicas” foram similares, embora ocorresse um certo tempo de defasagem entre uma coleta e outra. Este comportamento demonstra que há reprodutibilidade dos experimentos, favorecendo a confiabilidade dos dados.

As curvas das umidades adimensionais ($\bar{X}/X_0$) em função do tempo foram obtidas para as partículas de xisto secas a 50 °C e 70 °C. Com o auxílio do *software table curve 2D*, ajustou-se uma equação não-linear aos dados experimentais. Derivando esta equação, calculou-se a taxa de secagem. Os dados obtidos para a taxa de secagem (N) foram plotados em função da umidade ($\bar{X}$). Na análise, observou-se a existência de dois períodos distintos: o da taxa constante (muito pequeno) e o da taxa decrescente.

5.5 Secagem de xisto em leito de jorro

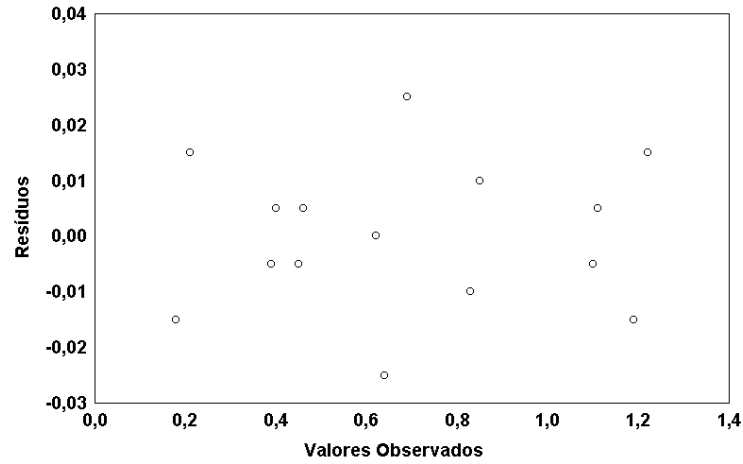


Figura 5.49: Gráfico da distribuição dos resíduos para a secagem em leito de jorro.

Nas curvas das umidades adimensionais ($\bar{X}/X_0$) em função do tempo, verificou-se a existência do período da taxa constante. Percebe-se que este é muito pequeno, encontrado entre os primeiros 10 minutos de secagem. Observou-se em seguida que as curvas apresentam um decaimento exponencial. O último ponto, onde ocorre a mudança, é chamado de crítico ou ponto em que se localiza a umidade crítica (X_c). A partir dele, quando a curva de umidade adimensional não é mais linear, inicia-se o período da taxa decrescente. Observou-se, nas curvas das umidades adimensionais ($\bar{X}/X_0$), que o período da taxa decrescente divide-se em duas regiões distintas: primeira e segunda fase. A Tabela 5.26 mostra os valores da umidade crítica (X_c), da taxa constante (N_c), tempo crítico (t_c), umidade de transição (X_{trans}) e umidade residual, extraídos das curvas de secagem.

Analisando os dados apresentados na Tabela 5.26, pode-se verificar que, para uma mesma quantidade de massa e mesmo diâmetro de partícula, o aumento da temperatura repercutiu na diminuição dos valores das umidades críticas e no aumento das taxas constantes. Observou-se também que, para uma mesma temperatura e mesma quantidade de massa, aumentando-se o diâmetro das partículas, gera-se uma diminuição dos valores das umidades críticas e o aumento dos valores das taxas constantes.

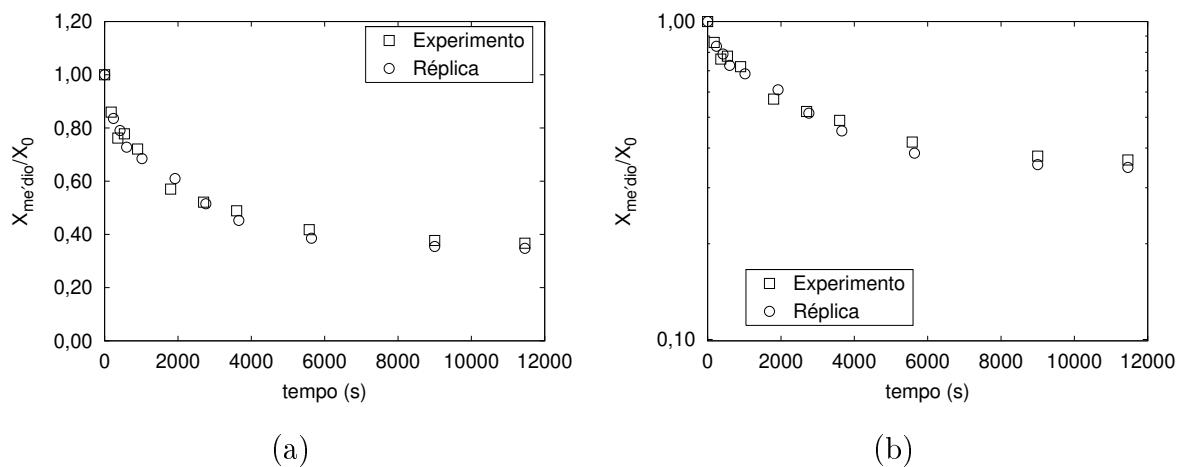


Figura 5.50: Curvas das umidades adimensionais em função do tempo para partículas de xisto secas a 50 °C. (a) em escala linear, (b) em escala semi-log.

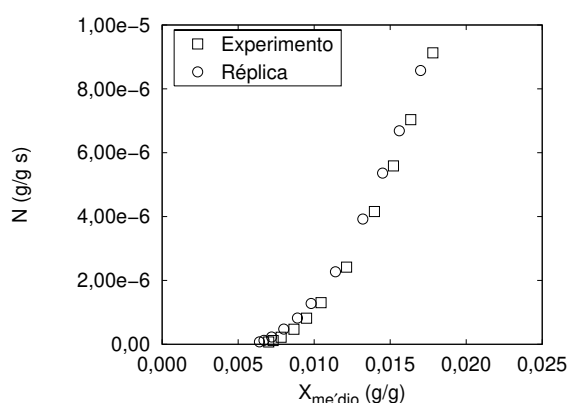


Figura 5.51: Curva da taxa de secagem em função da umidade para partículas de xisto secas a 50 °C.

As Figuras 5.52, 5.53, 5.54 e 5.55 apresentam as curvas das umidades adimensionais em função do tempo, juntamente com os dados gerados pelo modelo descrito na Seção 4.8.1, considerando a geometria da partícula paralelepipedica. Seleccionaram-se as quatro primeiras figuras para compará-las entre si. Como foi utilizado um planeamento experimental fracionário, observa-se que o estudo foi realizado duas a duas, ou seja, sempre que duas variáveis estão fixas, as outras duas variam. As análises foram realizadas da seguinte maneira:

5.5 Secagem de xisto em leito de jorro

Tabela 5.26: Caracterização da secagem realizada nos experimentos em leito de jorro.

Experimento	X_c	N_c	t_c	X_{trans}	t_{trans}	X_E
50 °C-1,5 mm-3 kg- 30%	0,018	$1,24 \times 10^{-6}$	900	0,014	7200	0,012
70 °C-1,5 mm-3 kg- 50%	0,016	$3,35 \times 10^{-6}$	900	0,008	7200	0,006
50 °C-3,0 mm-3 kg- 50%	0,014	$2,21 \times 10^{-6}$	900	0,009	7200	0,009
70 °C-3,0 mm-3 kg- 30%	0,012	$3,13 \times 10^{-6}$	900	0,005	7200	0,004
50 °C-1,5 mm-4 kg- 50%	0,019	$3,04 \times 10^{-6}$	900	0,012	7200	0,011
70 °C-1,5 mm-4 kg- 30%	0,016	$4,32 \times 10^{-6}$	900	0,007	7200	0,005
50 °C-3,0 mm-4 kg- 30%	0,013	$2,42 \times 10^{-6}$	900	0,008	7200	0,007
70 °C-3,0 mm-4 kg- 50%	0,010	$3,18 \times 10^{-6}$	900	0,004	7200	0,002
50 °C-1,5 mm-3 kg- 30%	0,018	$1,62 \times 10^{-6}$	960	0,014	7260	0,012
70 °C-1,5 mm-3 kg- 50%	0,016	$3,48 \times 10^{-6}$	960	0,008	7260	0,006
50 °C-3,0 mm-3 kg- 50%	0,013	$2,20 \times 10^{-6}$	960	0,009	7260	0,008
70 °C-3,0 mm-3 kg- 30%	0,011	$2,97 \times 10^{-6}$	960	0,005	7260	0,004
50 °C-1,5 mm-4 kg- 50%	0,019	$3,23 \times 10^{-6}$	960	0,012	7260	0,011
70 °C-1,5 mm-4 kg- 30%	0,015	$3,70 \times 10^{-6}$	960	0,007	7260	0,005
50 °C-3,0 mm-4 kg- 30%	0,015	$2,38 \times 10^{-6}$	960	0,007	7260	0,006
70 °C-3,0 mm-4 kg- 50%	0,012	$3,12 \times 10^{-6}$	960	0,003	7260	0,002

- Foram analisadas as Figuras 5.52 e 5.53 que representam os leitos que possuem o mesmo diâmetro médio de partículas e mesma quantidade de massa. Como a velocidade não foi significativa, a pequena diferença existente é devido ao efeito do aumento da temperatura. Isto também foi constatado ao analisar as Figuras 5.54 e 5.55.
- Em seguida, realizou-se a comparação entre as Figuras 5.52 e 5.54 e as Figuras 5.53 e 5.55, envolvendo leitos com mesma quantidade de massa e expostos a uma mesma temperatura. Foi evidenciado, através das curvas, que os leitos contendo partículas com diâmetro médio menor submetidos a uma temperatura mais elevada apresentaram uma remoção de umidade mais acentuada.

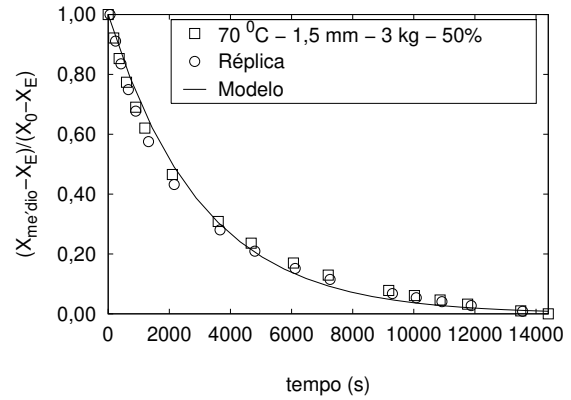
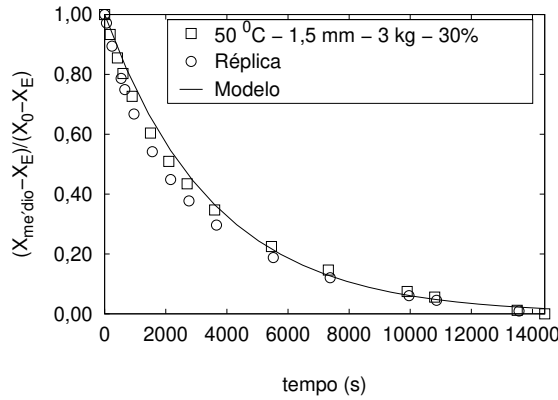


Figura 5.52: Umidades adimensionais em função do tempo para o experimento 1 e ajuste do modelo

Figura 5.53: Umidades adimensionais em função do tempo para o experimento 2 e ajuste do modelo

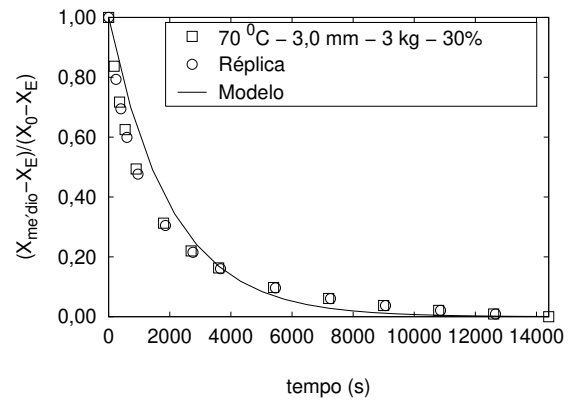
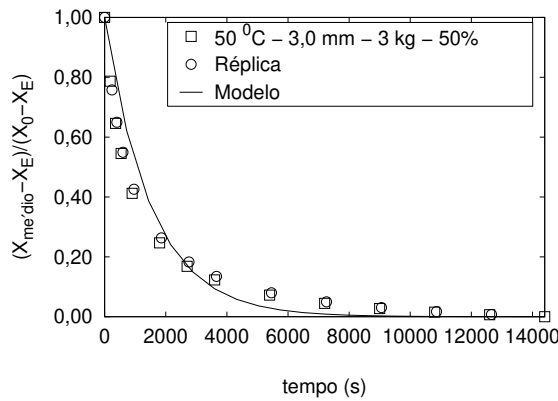


Figura 5.54: Umidades adimensionais em função do tempo para o experimento 3 e ajuste do modelo

Figura 5.55: Umidades adimensionais em função do tempo para o experimento 4 e ajuste do modelo

- A última análise realizada foi a comparação entre as Figuras 5.52 e 5.55 e Figuras 5.53 e 5.54, ou seja, leitos que continham a mesma carga e mesma velocidade de gás. Verificou-se que aqueles que possuíam partículas com diâmetros médios menores, submetidos a temperaturas mais elevadas, apresentaram uma ligeira perda de umidade.
- Para todos os experimentos, observou-se que o material estava praticamente seco em torno de 3 h. Verificou-se que os valores das umidades adimensionais $[(\bar{X} - X_E)/(X_0 - X_E)]$ fornecidos pelo modelo tri-dimensional, considerando a geometria

5.6 Secagem de xisto em leito fluidizado

da partícula paralelepipedica utilizada no leito de jorro, apresentaram uma boa concordância com os valores experimentais

Pôde-se verificar que as partículas de xisto não apresentaram redução de tamanho durante a secagem em leito de jorro. Observou-se que esta técnica não causa alterações ou danos significativos à estrutura deste sólido. Constatou-se que o xisto não é friável e que é possível jorrá-lo em um equipamento de escala de bancada.

5.6 Secagem de xisto em leito fluidizado

5.6.1 Análise estatística

Para verificar a influência das variáveis na secagem de partículas de xisto em leito fluidizado, realizou-se o mesmo estudo feito para o leito de jorro. Utilizou-se um planejamento experimental fracionário 2_{IV}^{4-1} , visando como resposta a umidade presente no fim do tempo de residência de 4 horas. A Tabela 5.27 apresenta a matriz do planejamento experimental fracionário, contendo os dados codificados e os resultados obtidos para esta resposta.

Os dados da matriz de planejamento fracionário, juntamente com as réplicas, foram analisados através do *software Statistica for Windows 6.0*. Em seguida, foi analisado o gráfico de Pareto (Figura 5.56) que apresenta as variáveis que influenciam na resposta.

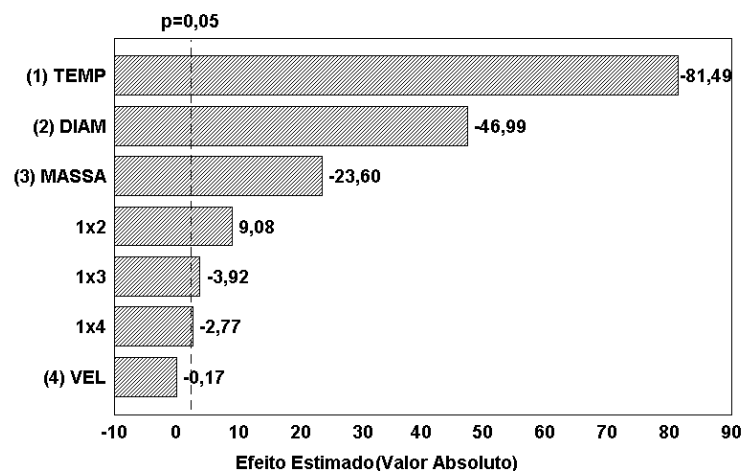


Figura 5.56: Gráfico de Pareto para a secagem em leito fluidizado.

Tabela 5.27: Matriz do planejamento experimental fracionário (2_{IV}^{4-1}) contendo os valores da variável resposta umidade residual

Nº	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X _{Temperatura (°C)}	X _{d(mm)}	X _{massa (kg)}	X _{veloc}	X (g/g)
1	-1	-1	-1	-1	50	0,85	2	30	1,28
2	+1	-1	-1	+1	70	0,85	2	50	0,64
3	-1	+1	-1	+1	50	1,50	2	50	0,88
4	+1	+1	-1	-1	70	1,50	2	30	0,41
5	-1	-1	+1	+1	50	0,85	3	50	1,12
6	+1	-1	+1	-1	70	0,85	3	30	0,48
7	-1	+1	+1	-1	50	1,50	3	30	0,72
8	+1	+1	+1	+1	70	1,50	3	50	0,21
1'	-1	-1	-1	-1	50	0,85	2	30	1,21
2'	+1	-1	-1	+1	70	0,85	2	50	0,64
3'	-1	+1	-1	+1	50	1,50	2	50	0,85
4'	+1	+1	-1	-1	70	1,50	2	30	0,40
5'	-1	-1	+1	+1	50	0,85	3	50	1,10
6'	+1	-1	+1	-1	70	0,85	3	30	0,47
7'	-1	+1	+1	-1	50	1,50	3	30	0,71
8'	+1	+1	+1	+1	70	1,50	3	50	0,19

Observa-se, na Tabela 5.28, que a vazão de gás foi a única variável não significativa dentro das condições estudadas. Também foi realizada a análise dos resíduos. Verificou-se que estes se encontram distribuídos em torno do zero, como mostra a Figura 5.57.

5.6.2 Cinética de secagem de xisto em leito fluidizado

Para estudar a cinética de secagem para o leito fluidizado, utilizou-se o mesmo procedimento realizado para o leito de jorro. As curvas experimentais de secagem foram obtidas a partir de dados de perda de massa, registrados ao longo do tempo. As partículas de xisto foram secas em leito fluidizado, seguindo a metodologia descrita no Capítulo 4. Oito experimentos de secagem, em duplicata, foram realizados segundo a matriz do

5.6 Secagem de xisto em leito fluidizado

Tabela 5.28: Valores dos coeficientes de regressão para a variável umidade residual.

	Efeitos	Desvio Padrão	t	p
Média	0,704	0,0034	209,26	< 0,0001*
(1) Temperatura	-0,274	0,0034	-81,49	< 0,0001*
(2) dp	-0,158	0,0034	-46,99	< 0,0001*
(3) massa	-0,079	0,0034	-23,60	< 0,0001*
(4) Veloc relativa	-0,001	0,0034	-0,17	0,8714
1 x 2	0,031	0,0034	9,08	< 0,0001*
1 x 3	-0,013	0,0034	-3,92	0,0044*
1 x 4	-0,009	0,0034	-2,77	0,0244*

*p<0,05

planejamento experimental fracionário 2_{IV}^{4-1} . Verificou-se a reprodutibilidade dos experimentos comparando-se as réplicas entre si. A Figura 5.58 mostra que as réplicas apresenta uma tendência similar.

O comportamento da variação de umidade do xisto ao longo do tempo em leito fluidizado foi verificado através da cinética de secagem. As curvas das umidades adimensionais ($\bar{X}/X_0$) em função do tempo e a taxa de secagem (N) em função da umidade ($\bar{X}$) foram obtidas para as partículas de xisto secas a 50 °C e 70 °C, segundo a matriz do planejamento experimental. Ajustou-se uma equação não-linear aos dados experimentais empregando o *software table curve 2D*. Para obter a taxa de secagem, derivou-se esta equação. Os dados calculados para a taxa de secagem (N) foram plotados em função da umidade ($\bar{X}$). Também foi observado nas curvas a existência de dois períodos distintos: o da taxa constante e o da taxa decrescente.

Para caracterizar a secagem em leito fluidizado, realizou-se o mesmo estudo feito na Seção 5.5.2. A Tabela 5.29 mostra os valores obtidos para umidade crítica (X_c), taxa constante (N_c), tempo crítico (t_c), umidade de transição (X_{trans}) e umidade residual, extraídos das curvas de secagem. A mesma tendência verificada para os experimentos

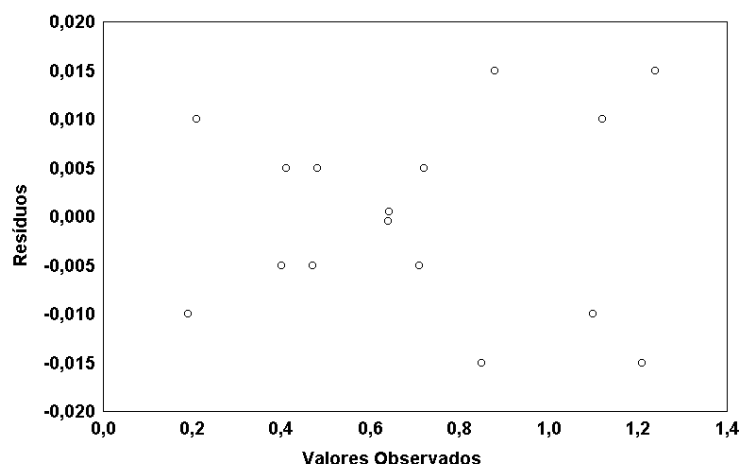


Figura 5.57: Gráfico da distribuição dos resíduos para a secagem em leito fluidizado.

no leito de jorro foi obtida para os experimentos no leito fluidizado. Verificou-se que, para uma mesma quantidade de massa e mesmo diâmetro de partícula, o aumento da temperatura repercutiu na diminuição dos valores das umidades críticas e no aumento das taxas constantes. Observou-se também que, para uma mesma temperatura e mesma quantidade de massa, aumentando o diâmetro das partículas, gera-se uma diminuição dos valores das umidades críticas e o aumento dos valores das taxas constantes.

As Figuras 5.60, 5.61, 5.62 e 5.63 apresentam as curvas dos adimensionais de umidade em função do tempo. A análise foi realizada do mesmo modo como nos experimentos do leito de jorro. Seleccionaram-se os quatro primeiros experimentos para compará-los entre si. As análises foram realizadas da seguinte forma:

- Foram analisadas as Figuras 5.60 e 5.61. Nestas figuras, o diâmetro médio e a quantidade de massa são os mesmos, porém a velocidade e a temperatura do ar de secagem estão variando. Observou-se, através dos dados, que o material estava praticamente seco em torno de 2,5 h. Como a velocidade não apresentou influência significativa, verificou-se que as partículas secam mais rápido devido ao efeito da temperatura. A mesma comparação foi realizada entre as Figuras 5.62 e 5.63 e observou-se a mesma tendência.

5.6 Secagem de xisto em leito fluidizado

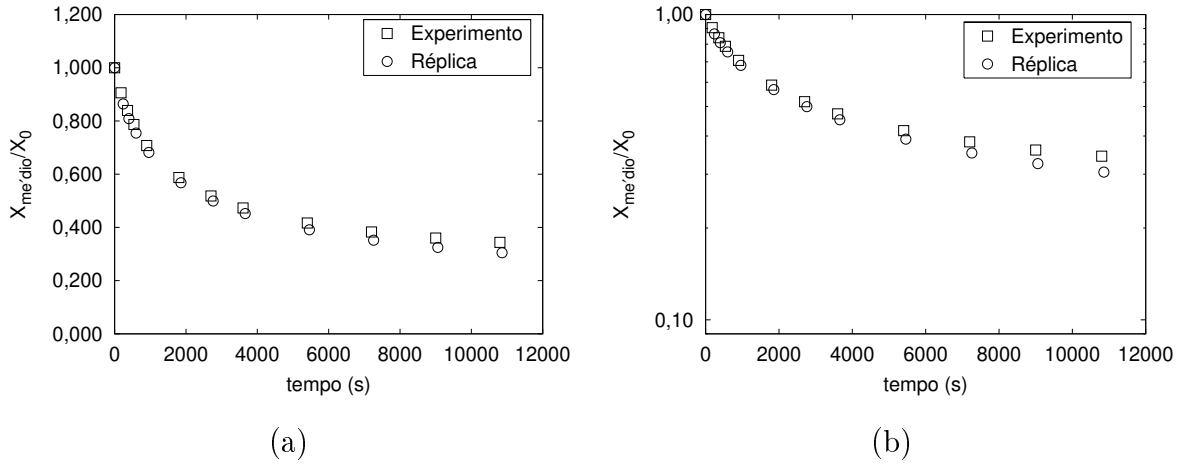


Figura 5.58: Curvas das umidades adimensionais em função do tempo para partículas de xisto secas a 70 °C. (a) em escala linear, (b) em escala semi-log.

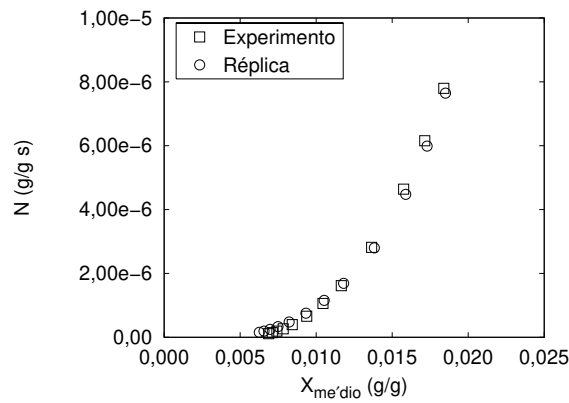


Figura 5.59: Curva da taxa de secagem em função da umidade para partículas de xisto secas a 70 °C.

- A comparação foi realizada entre as Figuras 5.60 e 5.62 e as Figuras 5.61 e 5.63, envolvendo leitos com mesma quantidade de massa expostas a uma mesma temperatura. As curvas mostram que as partículas com diâmetro médio menor apresentam uma redução mais acentuada na remoção de umidade.
- A última análise realizada foi a comparação entre as Figuras 5.60 e 5.63 e Figuras 5.61 e 5.62. Leitos de mesma carga e expostos a uma mesma velocidade foram comparadas entre si. Observou-se, novamente, que as partículas com diâmetros menores, submetidas a temperaturas mais elevadas, apresentaram uma perda de

Tabela 5.29: Caracterização da secagem realizada nos experimentos em leito fluidizado.

Experimento	X_c	N_c	t_c	X_{trans}	t_{trans}	X_E
50 °C-0,85 mm-2 kg- 30%	0,018	$1,86 \times 10^{-6}$	900	0,014	7200	0,013
70 °C-0,85 mm-2 kg- 50%	0,015	$2,82 \times 10^{-6}$	900	0,008	7200	0,007
50 °C-1,00 mm-2 kg- 50%	0,014	$2,77 \times 10^{-6}$	900	0,009	7200	0,009
70 °C-1,00 mm-2 kg- 30%	0,011	$2,93 \times 10^{-6}$	900	0,004	7200	0,004
50 °C-0,85 mm-3 kg- 50%	0,019	$2,41 \times 10^{-6}$	900	0,011	7200	0,011
70 °C-0,85 mm-3 kg- 30%	0,017	$2,90 \times 10^{-6}$	900	0,008	7200	0,006
50 °C-1,00 mm-3 kg- 30%	0,015	$2,83 \times 10^{-6}$	900	0,008	7200	0,007
70 °C-1,00 mm-3 kg- 50%	0,013	$3,63 \times 10^{-6}$	900	0,006	7200	0,003
50 °C-0,85 mm-2 kg- 30%	0,016	$1,36 \times 10^{-6}$	960	0,014	7260	0,012
70 °C-0,85 mm-2 kg- 50%	0,015	$2,82 \times 10^{-6}$	960	0,008	7260	0,006
50 °C-1,00 mm-2 kg- 50%	0,013	$2,77 \times 10^{-6}$	960	0,010	7260	0,008
70 °C-1,00 mm-2 kg- 30%	0,011	$2,96 \times 10^{-6}$	960	0,004	7260	0,004
50 °C-0,85 mm-3 kg- 50%	0,019	$2,36 \times 10^{-6}$	960	0,013	7260	0,011
70 °C-0,85 mm-3 kg- 30%	0,010	$3,22 \times 10^{-6}$	960	0,010	7260	0,006
50 °C-1,00 mm-3 kg- 30%	0,015	$4,54 \times 10^{-6}$	960	0,009	7260	0,006
70 °C-1,00 mm-3 kg- 50%	0,012	$6,49 \times 10^{-6}$	960	0,005	7260	0,002

umidade significativa.

- Verificou-se que os valores das umidades adimensionais $[(\bar{X} - X_E)/(X_0 - X_E)]$, gerados pelo modelo unidimensional, levando-se em conta a geometria da partícula esférica utilizada no leito fluidizado, apresentou uma boa concordância com os valores experimentais.

No fim de cada experimento, cerca de 100 g de amostra de xisto seco foi retirada do leito e novamente peneirada. Verificou-se que as partículas de xisto não apresentaram perdas ou redução de tamanho durante a secagem em leito fluidizado, corroborando com os dados do leito de jorro.

5.6 Secagem de xisto em leito fluidizado

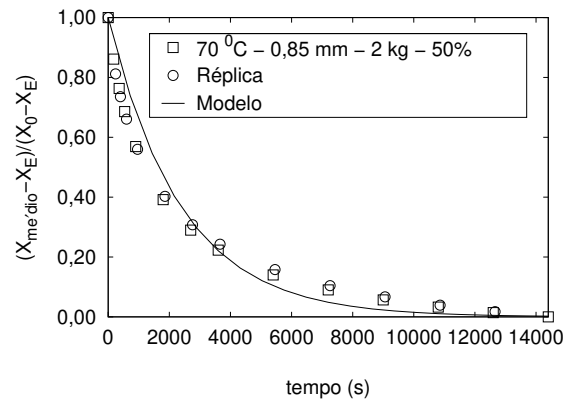
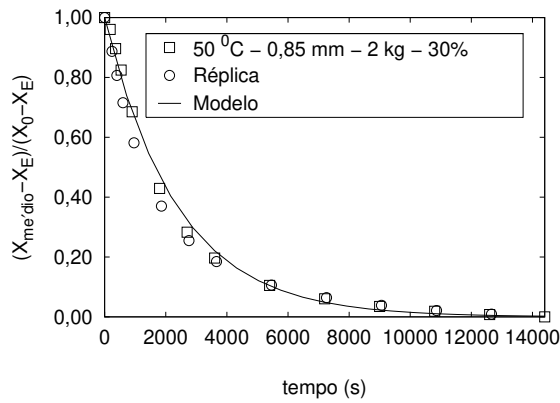


Figura 5.60: Umidades adimensionais em função do tempo para o experimento 1 e ajuste do modelo. Figura 5.61: Umidades adimensionais em função do tempo para o experimento 2 e ajuste do modelo.

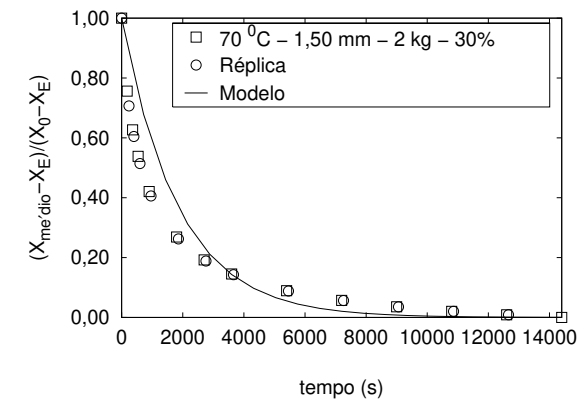
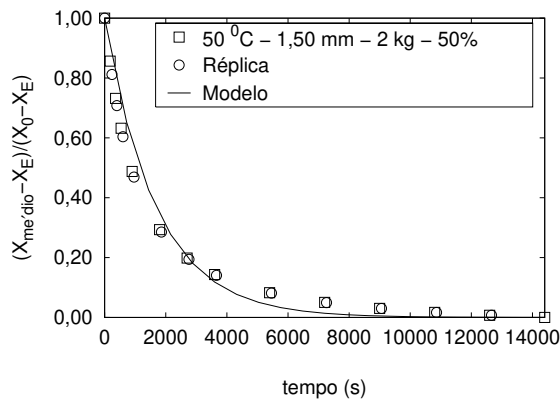


Figura 5.62: Umidades adimensionais em função do tempo para o experimento 3 e ajuste do modelo. Figura 5.63: Umidades adimensionais em função do tempo para o experimento 4 e ajuste do modelo.

Capítulo 6

CONCLUSÕES

Neste trabalho investigou-se a cinética de secagem de partículas de xisto utilizando diferentes tipos de secadores.

Na secagem de xisto em estufa, foi desenvolvido um modelo matemático tri-dimensional, que calcula a distribuição de umidade dentro de partículas de xisto de formato paralelepípedo. Os resultados indicam que os perfis do teor de umidade teóricos e experimentais apresentaram uma concordância satisfatória.

Na secagem de partículas de xisto em balança termogravimétrica, foram obtidos os valores da difusividade efetiva de umidade no material e estes foram calculados para diferentes temperaturas do ar de secagem. Observou-se que o valor da difusividade efetiva aumenta à medida que se eleva a temperatura do ar de secagem. Mas, embora não deva haver nenhuma relação direta entre a difusividade efetiva e o diâmetro da partícula, verificou-se que, as partículas com diâmetro maior, aumenta-se o valor da difusividade. Os valores obtidos encontram-se dentro da faixa esperada. O modelo de Page foi o que melhor descreveu as curvas de secagem de partículas de xisto em balança termogravimétrica.

Para a secagem de xisto em analisador termogravimétrico, foi desenvolvido um modelo difusivo, considerando-se geometria esférica e variável com a temperatura. Os dados obtidos pelo modelo apresentaram um bom resultado. Ao se comparar os re-

sultados experimentais com a solução numérica, verificou-se que o modelo proposto é adequado para a obtenção de parâmetros que envolvem a secagem de xisto neste equipamento.

A metodologia empregada para obter dados fluidodinâmicos para o leito de jorro e para o leito fluidizado, utilizando partículas de xisto, foi adequada. Diferentes experimentos foram realizados, variando a carga das partículas. Todos os experimentos mostraram boa agitação e mistura das partículas.

Para os experimentos realizados no leito de jorro, a correlação de UEMAKI *et al.* [63] descreveu satisfatoriamente os resultados experimentais para a velocidade de jorro mínimo. Os resultados apresentaram um desvio relativo na faixa de 0,8 % a 20,4 % para as duas cargas de partículas menores.

Com relação aos experimentos em leito fluidizado, as correlações testadas não apresentaram boa predição quanto à velocidade mínima de fluidização para qualquer tamanho de partícula.

Observou-se que é possível jorrar e fluidizar partículas de xisto em um equipamento de escala de bancada, sem causar alterações ou danos à estrutura do sólido. As partículas de xisto não apresentaram perdas ou redução de tamanho.

Na realização dos experimentos de cinética de secagem para ambos os equipamentos leito de jorro e leito fluidizado, utilizou-se um planejamento experimental fracionário do tipo 2_{IV}^{4-1} . Verificou-se que as variáveis temperatura, diâmetro médio de partícula e a quantidade de massa foram significativas para a resposta umidade residual.

Os valores gerados pelo modelo tri-dimensional para uma partícula paralelepípedica com dimensões conhecidas foram comparados com os obtidos no leito de jorro. Verificou-se que os resultados foram satisfatórios.

Os valores fornecidos pelo modelo unidimensional para uma partícula esférica foram comparados com os obtidos no leito fluidizado. Os resultados também foram satisfatórios.

Capítulo 7

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugerem-se os seguintes tópicos para a continuação do trabalho:

- implantar um sistema de aquisição de dados para acompanhar a variação da temperatura durante o processo;
- realizar um estudo fluidodinâmico para o leito de jorro e leito fluidizado, utilizando-se partículas de diâmetros diferentes das estudadas;
- obter correlações para os parâmetros fluidodinâmicos para o xisto;
- realizar experimentos de secagem, fazendo análises comparativas entre o xisto cru (inicial) e o xisto seco (num tempo pré-determinado), para avaliar a qualidade do óleo;
- integrar o modelo de secagem a um modelo global de pirólise;
- realização de uma análise energética do processo de secagem de xisto em leito de jorro e leito fluidizado.

Referências Bibliográficas

- [1] ADEODATO, M. G. **Análise fluidodinâmica de leito de jorro durante o recobrimento de partículas.** Campinas, SP, 2003. p. 1-180. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.
- [2] ALMEIDA, A. R. F. **Estudo experimental da desvolatilização de xisto a partir do modelo do núcleo não reagido.** Campinas, SP, 2005. p. 1-144. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.
- [3] ALMEIDA, C.; ROCHA, S. C. S. **Análise da fluidodinâmica de leitos de jorro e fluidizado utilizando sementes de brócolos: influência da atomização de ar sobre o leito.** In Anais do XXIX Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados. São Carlos, 2002.
- [4] ARPACI, V. **Conduction heat transfer.** Addison-Wesley Publishing Company, 2ed. Massachussets, p. 1 - 550, 1966.
- [5] BABU, S. P.; SHAH, B.; TALWALKER, A. Fluidization correlation for coal gasification materials - minimum fluidization velocity and fluidized bed expansion ratio. **AIChE Symposium Series**, v. 74 (176), pp. 176-186. 1978.
- [6] BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria.** Editora da Unicamp, 2ed. Campinas, p. 401, 2001.

- [7] BARROZO, M. A. S.; MASSARANI, G. Secagem de arroz e soja em leito de jorro. IN: MASSARANI, G. Ed. **Secagem de produtos agrícolas** - coletânea de trabalhos 2. Editora da UFRJ, Rio de Janeiro, 51-68 pp., 1987.
- [8] BECKER, H. A. An investigation of laws governing the spouting of coarse particles **Chem. Eng. Sci.**, 13, 245. 1961.
- [9] BIRD, G. E. P.; LIGHTFOOT, W. G. **Transport phenomena and unit operations**.
- [10] BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistics for experimenters: an introduction to design, data analysis and model building**. Wiley ed., New York, 1978.
- [11] CHIRIFE, J. Fundamentals of the drying mechanism during air dehydration of foods. In: **Advances in drying**, ed. Arum S. Mujundar, Hemisphere Publishing Corporation. Washington, 73-102 pp.. 1983.
- [12] CHOI, M.; MEISEI, A. **Can. J. Chem. Eng.**, 70, pp. 916-924. 1992.
- [13] CRANK, J. **The Mathematics of diffusion**. Great Britain, 2 ed. Claredon Press, Oxford, p. 414, 1975.
- [14] CUSSLER, E. L. **Diffusion mass transfer in fluid systems**. Cambridge University Press, Australia, 230-231 pp., 1984.
- [15] DOYMAZ, I. Convective air drying characteristics of thin layer carrots. **Journal of Food Engineering**, v. 61, 359-364 pp., 2004.
- [16] DUFFY, B. L.; HAYNES, B. S. Transport mechanisms in oil shale drying and pyrolysis. **Energy and Fuel**, v. 6, 831-835 pp., 1992.
- [17] DAVIES, W. L.; GLOOR Jr., W. T. Batch production of pharmaceutical granulations in a fluidized bed I: effects of process variables on physical properties of final granulation. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 60 (12), 1869-1874 pp., 1971.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [18] FINZER, J. R. D.; KIECKBUSCH, T. G. Desenvolvimento de um secador de leite vibro-jorrado. I - Estudo da dinâmica do leite. **Anais do XIV Encontro sobre Escoamento em Meios Porosos**, Campinas, 341-352 pp., 1986.
- [19] FORTES, M.; OKOS, M. R. Drying theories: Their bases and limitations as applied to foods and grains. In: MUJUMDAR, A. **Advances in drying**. Washington, ed. Hemisphere Publishing Corporation, v. 1, 119-154 pp., 1980.
- [20] FREIRE, J. F. Secagem de pastas em leite de jorro. In: FREIRE, J. T. **Tópicos especiais em secagem**. São Carlos, v. 1, ed. UFSCar, 41-85 pp., 1992.
- [21] GEANKOPLIS, L. B. **Transport process and unit operations**. Prentice Hall John Wiley & Sons Inc., 320-351 pp., 1978.
- [22] GELDART, D. Types of gas fluidization **Powder Technology**, v. 7, 285-292 pp., 1973.
- [23] GRACE, J. R. Handbook of multiphase systems - Cap. 8: Fluidization. Ed. Hetsroni, G., Hemisphere Publishing Corporation, New York, 1982.
- [24] GREGG, S. J; SING, K. S. W. **Adsorption, surface area and porosity**. 2 Ed. Academic Press, New York, 1982.
- [25] HOLDSWORTH, S. D. Dehydration of food products. A review. **Journal of Food Technology**, v. 6, 331-370 pp., XXXX.
- [26] HOWARD, J. R. **Fluidized bed technology Principles and applications**. Adam Hilger, Bristol and New York, 1-69 pp., 1989.
- [27] HUBBARD, J. E.; EARLE, F. R.; SENTI, F. R. **Moisture relations in wheat and corn**. **Cereal Chemistry**, v. 34, n. 6, 442-433 pp., 1957.
- [28] JABER, J. O.; MOHSEN, M. S. Free-moisture removal from oil shales. **International Journal of Thermal Sciences**, v. 40, 858-863 pp., 2001.
- [29] LABUZA, T. P. **Sorption phenomena in foods**. **Food Technology**, v. 22, n. 3, 263-272 pp., 1968.

- [30] KEEY, R. B. **Drying Principles and Practice**. Pergamon Press: Published by A. Wheaton & Co., 2-18 pp., 1972.
- [31] KUNII, D.; LEVENSPIEL, O. **Fluidization Engineering**. John Wiley. New York. 1991.
- [32] LANE, D; RAMJAS, S.; HAYNES, B. S. Drying kinetics of Stuart oil shale. **Fuel**, v. 67, 1321-1326 pp., 1988.
- [33] LEE, L. M. **Determinação do calor específico do xisto da Formação Irati e do xisto de New Brunswick, usando o calorímetro de varredura diferencial DSC-50**. Campinas, SP, 2001. p. 1-144. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.
- [34] LISBÔA, A. C. L. **Investigations on oil shale particle reactions**. Vancouver, Canadá. p. 1-220. Tese (Doutorado), University of British Columbia. 1997.
- [35] LOVO Jr., P. **Transferência de calor e perda de massa no processo de pirólise do xisto em leito móvel**. Campinas, SP, 2003. p. 1-120. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.
- [36] LOWELL, S.; SHIELDS, J. E. **Drying principles and practice**. Great Britain: Chapman & Hall Ltd., 3 ed., 17-23 pp., 1991.
- [37] MANURUNG, F. **Studies in the spouted bed technique with particular reference to low temperature coal carbonization**. Kensington, Austrália. Tese (Doutorado), University of New South Wales. 1964.
- [38] MASSARANI, G. **Fluidodinâmica em sistemas particulados**. Edgard Bücher Ltda., Ed. 2 ed., 45-48 pp., 2001.
- [39] MATHUR, K. B.; EPSTEIN, N. **Powder surface area and porosity**. Academic Press. p. 1-304, 1974.
- [40] MATHUR, K. B.; GISHLER, P. E. **A. I. Ch. E. J.** 1. pp. 157-171. 1955.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [41] MAIA, G. B. S.; NEVES, R. F.; SOUZA, J. A. S.; SOUZA, C. A. G. Obtenção de curvas de secagem de peças cerâmicas para produção de material refratário a partir do resíduo de caulim. In: **ANAIS XV COBEQ - Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, Curitiba/PR, 2004.
- [42] MAZZA, G.; LeMAGUER, M. Dehydration of onion: some theoretical and practical considerations. **Journal of Food Technology**, London, 15 (2): 181-194.1982.
- [43] McCORMICK, P. Y. Solids drying fundamentals. In: PERRY, R. H.; CHILTON, C. H., **Chemical Engineer's Handbook**. McGraw-Hill Co. 5 ed. Sec. 20-4, 1983.
- [44] MIDILLI, A.; KUCUK, H. Mathematical modeling of thin layer drying of pistachio by using solar energy **Energy Conversion and Management**. v. 44, 1111-1122 pp., 2003.
- [45] NEMETH, J.; PALLAI, I. Spouted bed technique and its application. **Magy. Kem. Lapja.**, 25, 74. 1970.
- [46] OWER, E.; PANKHURST, R. C. **The measurement of air flow**. 5 ed. New York: Gordon and Breach Science. Cap. 2-3, 734 p., 1977.
- [47] PAULO FILHO, M.; TIBA, R. M.; ROCHA, S. C. S. Fluidodinâmica de partículas polidispersas em leito de jorro. In: **ANAIS XV COBEQ - Congresso Brasileiro de Engenharia Química**. Curitiba/PR, 2004.
- [48] PAKOWSKI, Z. **Apostila do curso de secagem**. IPT, São Paulo, 1991.
- [49] PINTO, L. A. A. **Cinética de secagem de filés de peixes: uso de um modelo difusivo com variação de volume**. São Carlos, SP, 1996. p. 1-154. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos.
- [50] PIMENTEL, W. R. O. **Aplicação da cinética de primeira ordem ao processo de desvolatilização de xisto**. Campinas, SP, 2001. p. 1-158. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.

- [51] PORTO, P. S. S. **Cinética de secagem de cebola (*Allium cepa* L.) em camada delgada**. Rio Grande, RS, 2001. p. 1-107. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Fundação Universidade Federal de Rio Grande.
- [52] RAJAGOPAL, K.; MUNDSTOCK, R.; CASAVECHIA, L. C. Thermodynamic analysis of a shale oil production plant for energy conservation. **Energy Progress**, v. 6, n. 1, 33-36 pp., 1986.
- [53] RAJESHWAR, K.; JONES, D. B.; DUBOW, J. B. Specific heats of Colorado oil shales. A differential scanning calorimetry study. **Industry Engineering Chemical Production Research Development** v. 19, 125-128 pp., 1980.
- [54] RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos - uma estratégia seqüencial de planejamentos**. Casa do Pão Editora., 2 ed., p. 1-326, 2005.
- [55] SAXENA, S. C.; VOGEL, G. J. **Trans. Inst. Chem. Eng.**, 55(184), 1977.
- [56] SENADEERA, W.; BHANDARI, B. R.; YOUNG, G.; WIJESINGHE, B. Influence of shapes of selected vegetable materials on drying kinetics during fluidized bed drying **Journal of Food Engineering**. v. 58, 277-283 pp., 2003.
- [57] SILVA, O. S. **Desenvolvimento do processo de recobrimento e secagem de microgrânulos em leito fluidizado**. Campinas, SP, 2003. p. 1-140. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.
- [58] SAXENA, S. C.; VOGEL, G. J. **Trans. Inst. Chem. Eng.**, 55(184), 1977.
- [59] STRUMILLO, C.; KUDRA, T. Drying: Principles, Applications and Design. In: HUGHES, R. **Topics in Chemical Engineering**. v. 3, Universidade de Salford, UK. 1986.
- [60] TAMIMI, A.; UYSAL, Z. Drying characteristics of oil shale. **Energy**, v. 17, n. 3, 303-308 pp., 1992.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [61] TARDIN, P. R.; Jr. GOLDSTEIN, L. On the mechanical attrition and fragmentation of particles in a fast fluidized bed. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, 4141-4150 pp., 2001.
- [62] Disponível: [http://www2.petrobras.com.br/tecnologia/centro cenpes](http://www2.petrobras.com.br/tecnologia/centro_cenpes). Acesso em: 26 de agosto de 2002.
- [63] UEMAKI, O., YAMADA, R., KUGO, M. Particle Segregation in a spouted bed of binary mixtures. **Canadian Journal Chemical Engineering**, v. 6, 303-307 pp., 1983.
- [64] VAGENAS, G. K., MARINOS-KOURIS, D., SARAVACOS, G. D. An analisys of mass transfer in air-drying of foods. **Drying Technology**, v. 8, 323-342 pp., 1990.
- [65] WERKEMA, M. C. C. **Otimização estatística do processo**: como determinar a condição de operação de um processo que leva ao alcance de uma meta e melhoria. Belo Horizonte, MG: Fundação Christiano Ottoni, Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais. 27-258 pp., 1986.
- [66] YALDIZ, O.; ERTEKIN, C.; UZUN, H. I. Mathematical modeling of thin layer solar drying of sultana grapes. **Energy**, v. 26, 457-465 pp., 2001.

Apêndice A

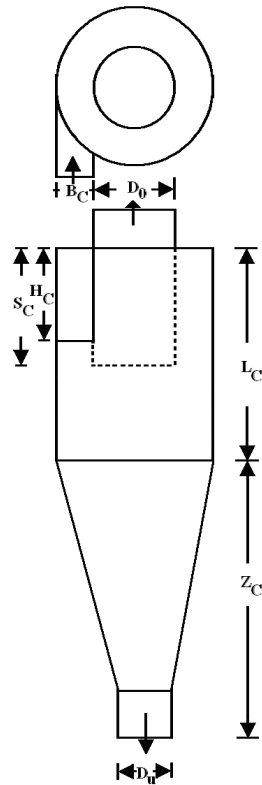


Figura A.1: Desenho esquemático do ciclone Lapple.

Tabela A.1: Especificações do ciclone

Relações	Lapple	Projeto (mm)
$B_C/D_C =$	0,25	$B_C = 18,0$
$D_0/D_C =$	0,50	$D_0 = 36,0$
$H_C/D_C =$	0,50	$H_C = 36,0$
$L_C/D_C =$	2,00	$L_C = 144,0$
$S_C/D_C =$	0,62	$S_C = 44,6$
$Z_C/D_C =$	2,00	$Z_C = 144,0$
$D_u/D_C =$	0,25	$D_u = 18,0$

Apêndice B

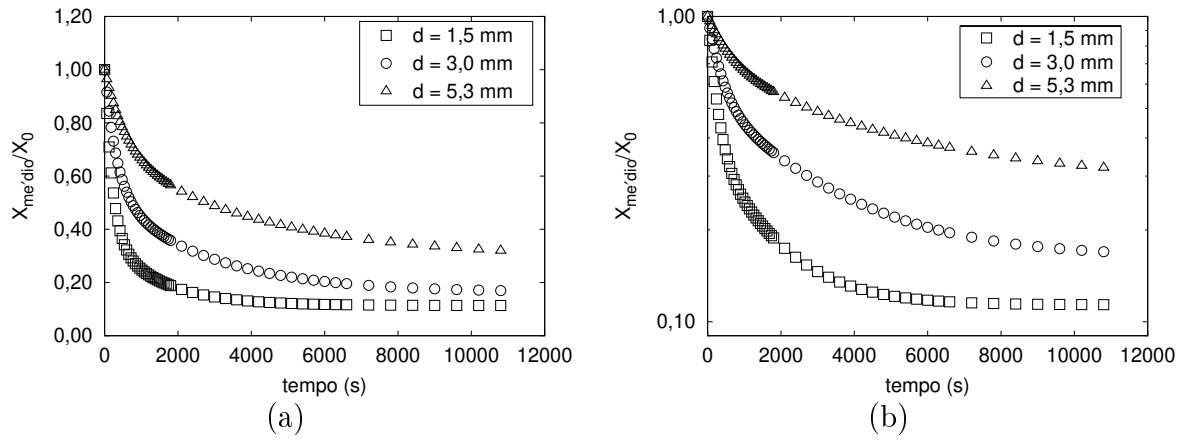


Figura B.1: Curva da umidade adimensional para partículas de xisto secas a 80 °C. (a) em escala linear, (b) em escala semi-log.

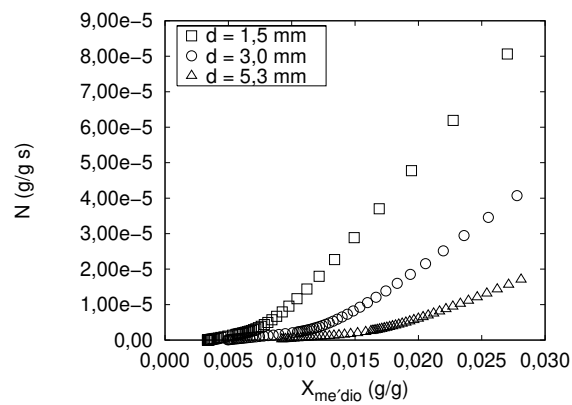


Figura B.2: Taxas de secagem para partículas de xisto secas a 80 °C.

Tabela B.1: Valores obtidos para partículas de xisto ($\bar{d} = 1,5$ mm) secas em balança termogravimétrica a 80 ° C.

t(s)	X/X ₀	X _m (g)	N (g/g s)	(X - X _E)/(X ₀ - X _E)
0	1,0000	0,0270	8,065E-05	1,0000
60	0,8356	0,0227	6,192E-05	0,8145
120	0,7094	0,0195	4,775E-05	0,6721
180	0,6121	0,0169	3,701E-05	0,5623
240	0,5367	0,0149	2,887E-05	0,4772
300	0,4778	0,0134	2,268E-05	0,4108
360	0,4316	0,0122	1,798E-05	0,3587
420	0,3950	0,0112	1,440E-05	0,3173
480	0,3656	0,0104	1,166E-05	0,2842
540	0,3418	0,0098	9,560E-06	0,2574
600	0,3224	0,0093	7,945E-06	0,2354
660	0,3062	0,0088	6,697E-06	0,2171
720	0,2925	0,0084	5,726E-06	0,2017
780	0,2808	0,0081	4,966E-06	0,1886
840	0,2707	0,0078	4,367E-06	0,1771
900	0,2618	0,0076	3,889E-06	0,1671
960	0,2539	0,0074	3,504E-06	0,1582
1020	0,2468	0,0072	3,190E-06	0,1501
1080	0,2403	0,0070	2,931E-06	0,1428
1140	0,2343	0,0068	2,715E-06	0,1360
1200	0,2287	0,0067	2,531E-06	0,1298
1260	0,2236	0,0065	2,372E-06	0,1240
1320	0,2188	0,0064	2,233E-06	0,1185
1380	0,2142	0,0062	2,111E-06	0,1134
1440	0,2099	0,0061	2,001E-06	0,1085
1500	0,2058	0,0060	1,901E-06	0,1039
1560	0,2019	0,0059	1,810E-06	0,0995
1620	0,1983	0,0058	1,726E-06	0,0954
1680	0,1947	0,0057	1,648E-06	0,0914
1740	0,1914	0,0056	1,575E-06	0,0876
1800	0,1882	0,0053	1,383E-06	0,0840
2100	0,1741	0,0050	1,118E-06	0,0681
2400	0,1627	0,0047	9,062E-07	0,0552
2700	0,1535	0,0044	7,355E-07	0,0448
3000	0,1460	0,0042	5,971E-07	0,0364
3300	0,1399	0,0040	4,848E-07	0,0295
3600	0,1349	0,0039	3,937E-07	0,0239
3900	0,1309	0,0038	3,197E-07	0,0194
4200	0,1277	0,0037	2,596E-07	0,0157
4500	0,1250	0,0036	2,108E-07	0,0127
4800	0,1229	0,0036	1,711E-07	0,0103
5100	0,1211	0,0035	1,390E-07	0,0083
5400	0,1197	0,0035	1,128E-07	0,0067
5700	0,1186	0,0035	9,163E-08	0,0054
6000	0,1176	0,0035	7,440E-08	0,0044
6300	0,1169	0,0034	6,042E-08	0,0035
6600	0,1162	0,0034	4,445E-08	0,0028
7200	0,1153	0,0034	2,931E-08	0,0018
7800	0,1147	0,0034	1,932E-08	0,0011
8400	0,1144	0,0034	1,274E-08	0,0007
9000	0,1141	0,0034	8,400E-09	0,0004
9600	0,1139	0,0034	5,539E-09	0,0002
10200	0,1138	0,0033	3,652E-09	0,0001
10800	0,1137			0,0000

Tabela B.2: Valores obtidos para partículas de xisto ($\bar{d} = 3,0$ mm) secas em balança termogravimétrica a 80 ° C.

t(s)	X/X ₀	X _m (g)	N (g/g s)	(X - X _E)/(X ₀ - X _E)
0	1,0000	0,0278	4,071E-05	1,0000
60	0,9158	0,0255	3,459E-05	0,8986
120	0,8442	0,0236	2,945E-05	0,8124
180	0,7833	0,0220	2,515E-05	0,7391
240	0,7313	0,0206	2,155E-05	0,6764
300	0,6867	0,0194	1,852E-05	0,6227
360	0,6484	0,0183	1,598E-05	0,5766
420	0,6153	0,0174	1,385E-05	0,5368
480	0,5867	0,0167	1,206E-05	0,5023
540	0,5617	0,0160	1,055E-05	0,4722
600	0,5399	0,0154	9,276E-06	0,4460
660	0,5207	0,0149	8,203E-06	0,4228
720	0,5037	0,0144	7,296E-06	0,4024
780	0,4887	0,0140	6,529E-06	0,3842
840	0,4751	0,0136	5,878E-06	0,3680
900	0,4630	0,0133	5,325E-06	0,3533
960	0,4520	0,0130	4,854E-06	0,3401
1020	0,4419	0,0127	4,452E-06	0,3280
1080	0,4327	0,0124	4,107E-06	0,3169
1140	0,4242	0,0122	3,810E-06	0,3067
1200	0,4163	0,0120	3,554E-06	0,2972
1260	0,4090	0,0118	3,332E-06	0,2883
1320	0,4021	0,0116	3,138E-06	0,2800
1380	0,3956	0,0114	2,969E-06	0,2722
1440	0,3895	0,0112	2,820E-06	0,2648
1500	0,3836	0,0110	2,687E-06	0,2578
1560	0,3781	0,0109	2,570E-06	0,2511
1620	0,3728	0,0107	2,465E-06	0,2447
1680	0,3677	0,0106	2,370E-06	0,2385
1740	0,3628	0,0105	2,284E-06	0,2326
1800	0,3580	0,0101	2,071E-06	0,2269
2100	0,3366	0,0095	1,796E-06	0,2012
2400	0,3180	0,0090	1,585E-06	0,1788
2700	0,3016	0,0085	1,409E-06	0,1590
3000	0,2871	0,0081	1,259E-06	0,1415
3300	0,2741	0,0078	1,126E-06	0,1258
3600	0,2624	0,0075	1,008E-06	0,1118
3900	0,2520	0,0072	9,024E-07	0,0992
4200	0,2427	0,0069	8,083E-07	0,0880
4500	0,2343	0,0067	7,240E-07	0,0779
4800	0,2268	0,0065	6,485E-07	0,0689
5100	0,2201	0,0063	5,809E-07	0,0608
5400	0,2141	0,0061	5,204E-07	0,0536
5700	0,2087	0,0060	4,661E-07	0,0471
6000	0,2039	0,0059	4,175E-07	0,0413
6300	0,1996	0,0057	3,740E-07	0,0361
6600	0,1957	0,0056	3,176E-07	0,0315
7200	0,1891	0,0054	2,548E-07	0,0236
7800	0,1839	0,0053	2,045E-07	0,0172
8400	0,1796	0,0052	1,641E-07	0,0121
9000	0,1762	0,0051	1,317E-07	0,0080
9600	0,1735	0,0050	1,056E-07	0,0047
10200	0,1713	0,0049	8,477E-08	0,0021
10800	0,1696			0,0000

Tabela B.3: Valores obtidos para partículas de xisto ($\bar{d} = 5,3$ mm) secas em balança termogravimétrica a 80 ° C.

t(s)	X/X ₀	X _m (g)	N (g/g s)	(X - X _E)/(X ₀ - X _E)
0	1,0000	0,0281	1,705E-05	1,0000
60	0,9643	0,0271	1,561E-05	0,9475
120	0,9315	0,0262	1,431E-05	0,8993
180	0,9015	0,0254	1,313E-05	0,8552
240	0,8740	0,0246	1,206E-05	0,8148
300	0,8487	0,0240	1,110E-05	0,7776
360	0,8254	0,0233	1,023E-05	0,7434
420	0,8040	0,0227	9,441E-06	0,7118
480	0,7842	0,0222	8,726E-06	0,6827
540	0,7659	0,0217	8,078E-06	0,6558
600	0,7489	0,0212	7,491E-06	0,6309
660	0,7332	0,0208	6,959E-07	0,6079
720	0,7186	0,0204	6,476E-06	0,5864
780	0,7051	0,0200	6,037E-06	0,5664
840	0,6924	0,0196	5,639E-06	0,5478
900	0,6806	0,0193	5,277E-06	0,5305
960	0,6695	0,0190	4,948E-06	0,5142
1020	0,6591	0,0187	4,648E-06	0,4989
1080	0,6494	0,0184	4,376E-07	0,4846
1140	0,6402	0,0182	4,127E-06	0,4711
1200	0,6316	0,0180	3,900E-06	0,4584
1260	0,6234	0,0177	3,693E-06	0,4464
1320	0,6156	0,0175	3,503E-06	0,4350
1380	0,6083	0,0173	3,330E-06	0,4242
1440	0,6013	0,0171	3,171E-06	0,4139
1500	0,5947	0,0169	3,026E-06	0,4042
1560	0,5883	0,0167	2,892E-06	0,3948
1620	0,5822	0,0166	2,769E-06	0,3859
1680	0,5764	0,0164	2,656E-06	0,3774
1740	0,5709	0,0163	2,551E-07	0,3692
1800	0,5655	0,0158	2,289E-06	0,3613
2100	0,5415	0,0152	1,952E-06	0,3261
2400	0,5211	0,0147	1,710E-06	0,2960
2700	0,5031	0,0142	1,526E-06	0,2696
3000	0,4871	0,0137	1,381E-06	0,2461
3300	0,4726	0,0133	1,261E-07	0,2248
3600	0,4594	0,0130	1,159E-06	0,2054
3900	0,4473	0,0126	1,069E-06	0,1875
4200	0,4361	0,0123	9,883E-07	0,1710
4500	0,4257	0,0120	9,154E-07	0,1558
4800	0,4161	0,0118	8,488E-07	0,1417
5100	0,4072	0,0115	7,876E-07	0,1286
5400	0,3989	0,0113	7,312E-07	0,1165
5700	0,3913	0,0111	6,790E-07	0,1052
6000	0,3842	0,0109	6,306E-07	0,0948
6300	0,3776	0,0107	5,857E-07	0,0850
6600	0,3714	0,0105	5,248E-07	0,0760
7200	0,3604	0,0102	4,529E-07	0,0598
7800	0,3509	0,0099	3,909E-07	0,0459
8400	0,3427	0,0097	3,374E-07	0,0338
9000	0,3356	0,0095	2,913E-07	0,0234
9600	0,3295	0,0094	2,514E-07	0,0144
10200	0,3243	0,0092	2,170E-07	0,0067
10800	0,3197			0,0000

Apêndice C

```
program estufa
c
c  Programa que calcula a umidade média em uma partícula de
c  formato paralelepipedico.
c
  implicit real*8(a-h,o-z)
  real*8 lx, ly, lz, kc, de, tmax
  dimension ux(11), uy(11), uz(11), tempo(11)
  dimension ponto(11,11,11), umedia(11)
  data lx,ly,lz,de,kc,tmax/4.d-2,2.d-2,1.d-2,8.d-9,2.75d-7,
+ 5.04d4/
  open(unit=7,file='Estufa.txt')
c
c  condições iniciais
c
  dt=tmax/10.
  do 11 i=1,11
    ux(i)=1.d0
    uy(i)=1.d0
    uz(i)=1.d0
11  continue
  tempo(1)=0.d0
  umedia(1)=1.d0
c
```

```

c  loop maior de cálculo das umidades médias função de tempo
c
c  do 99 itempo=2,11
c    tempo(itempo)=tempo(itempo-1)+dt
c
c  dimensão x
c
c    bix = kc * lx / de
c    taux = de * tempo(itempo) / lx**2.
c    call unid(bix,taux,ux)
c
c  dimensão y
c
c    biy = kc * ly / de
c    tauy = de * tempo(itempo) / ly**2.
c    call unid(biy,tauy,uy)
c
c  dimensão z
c
c    biz = kc * lz / de
c    tauz = de * tempo(itempo) / lz**2.
c    call unid(biz,tauz,uz)
c
c  preenchimento do grid
c
c    soma=0.d0
c    do 55 k=1,11
c      do 45 j=1,11
c        do 35 i=1,11
c          ponto(i,j,k)= ux(i) * uy(j) * uz(k)
c          soma=soma + ponto(i,j,k)

```

```

35  continue
45  continue
55  continue
c
c   calculo da umidade média
c
      umedia(itempo) = soma/(11.d0)**3.
99  continue
      write(* ,65)(tempo(i),umedia(i), i=1,11)
      write(7,65)(tempo(i),umedia(i), i=1,11)
65  format(1x,f10.2,3x,f7.4)
      stop
      end

      subroutine unid (bi,tau,u)
c   este programa calcula pontos do grafico de Heisler
c   para coordenadas cartesianas.
c
      implicit real*8(a-h,o-z)
      dimension ro(30), x(11), u(11)
      call root1(bi,ro)
      do 12 i=1,11
        x(i)= (dfloat(i) - 1.d0)/10.d0
12  continue
        do 13 i=1,11
          u(i)=0.d0
          do 5 k=1,30
            u(i)=u(i)+(4*dsin(ro(k))*dcos(ro(k)*x(i))*dexp(-ro(k)*
+   ro(k)*tau)/(2*ro(k)+dsin(2*ro(k))))
          5  continue
13  continue

```

```

        return
    end

    subroutine root1(bi,ro)
c
c  obter as 30 primeiras raízes de  $\tan(x) = bi/x$ 
c
        implicit real*8(a-h,o-z)
        dimension ro(30)
        common /priv/bih
        external fun
        bih=bi
        call incre(fun,0.001d0,100.d0,0.001d0,30,0.000001d0,ro,ir)
        if(ir.lt.30) then
            write(6,10)ir
10    format(1x,'number of roots found= ',i4)
        endif
        return
    end
c

    double precision function fun(x)
    implicit real*8 (a-h,o-z)
    common /priv/bih
c
c  a próxima linha define a função
c
        fun=dtan(x)-bih/x
        return
    end

    subroutine incre (f,xi,xf,dex,nr,eps,r,ir)

```

```

implicit real*8 (a-h,o-z)
dimension r(nr)
xold=xi
yold=f(xold)
istart=1
c
c  identifique a primeira raiz se  $f(x) = 0$ 
c
if(yold.eq.0.d0) then
  r(1)=xold
  xold=xold+eps
  yold=f(xold)
  istart=2
endif
c
c  procure as raízes restantes
c
do 30 i=istart,nr
10  dx=delx
20  xnew=xold+dx
c
c  retorne se as nr raízes não foram achadas no intervalo  $[xi,xf]$ 
c
if(xnew.gt.xf) then
  ir=i-1
return
endif
  ynew=f(xnew)
c
c  se por sorte uma raiz, identifique-a
c

```

```

if(ynew.eq.0.d0) then
  r(i)=xnew
  xold=xnew+eps
  yold=f(xold)
go to 30
endif
c
c  avance a procura se yold*ynew > 0
c
if(yold*ynew.gt.0.d0) then
  xold=xnew
  yold=ynew
go to 20
else
c
c  de outra forma, determine se a mudança de sinal deve-se a
uma descontinuidade
c
  dy=dabs(ynew-yold)
if((dx.lt.delx).and.(dy.gt.dyold)) then
    xold=xnew
    yold=ynew
go to 10
endif
c
c  se não, então identifique como uma raiz se dx < eps
c
if(dx.lt.eps) then
  r(i)=xnew
  xold=xnew
  yold=ynew

```

```

    go to 30
else
c
c  de outra forma, diminua dx e retorne para a procura
c
    dx=dx/10.d0
    dyold=dy
    go to 20
endif
endif
30 continue
    ir=nr
    return
end
```

Apêndice D

```
program Jorro
c
c  Programa que calcula a umidade média em uma partícula
c  com formato paralelepipedico, em leito de jorro.
c
implicit real*8 (a-h,o-z)
real*8 lx, ly, lz, kc
dimension ux(11), uy(11), uz(11), tempo(21)
dimension ponto(11,11,11), umedia(21)
data lx,ly,lz,de,kc,tmax/1.5d-3,0.6d-3,0.4d-3,8.d-9,0.7d-7,72.d2/
open(unit=7,file='Jorro.txt')
c
c  condições iniciais
c
dt=tmax/10.
do 11 i=1,11
ux(i)=1.d0
uy(i)=1.d0
uz(i)=1.d0
11 continue
tempo(1)=0.d0
umedia(1)=1.d0
c
c  loop maior de cálculo das umidades médias função de tempo
```

```

c
    do 99
        itempo=2,21
        tempo(itempo)=tempo(itempo-1)+dt
c
c    dimensão x
c
        bix = kc * lx / de
        taux = de * tempo(itempo) / lx**2.
        call unid(bix,taux,ux)
c
c    dimensão y
c
        biy = kc * ly / de
        tauy = de * tempo(itempo) / ly**2.
        call unid(biy,tauy,uy)
c
c    dimensão z
c
        biz = kc * lz / de
        tauz = de * tempo(itempo) / lz**2.
        call unid(biz,tauz,uz)
c
c    preenchimento do grid
c
        soma=0.d0
        do 55 k=1,11
            do 45 j=1,11
                do 35 i=1,11
                    ponto(i,j,k)= ux(i) * uy(j) * uz(k)
                    soma=soma + ponto(i,j,k)

```

```

35  continue
45  continue
55  continue
c
c   cálculo da umidade média
c
      umedia(itepo) = soma/(11.d0)**3.
99  continue
      write(*,65)(tempo(i),umedia(i), i=1,21)
      write(7,65)(tempo(i),umedia(i), i=1,21)
65  format(1x,f10.2,3x,f10.5)
      stop
      end

      subroutine unid (bi,tau,u)
c   este programa calcula pontos do grafico de Heisler
c   para coordenadas cartesianas.
c
      implicit real*8(a-h,o-z)
      dimension ro(30), x(11), u(11)
      call root1(bi,ro)
      do 12 i=1,11
        x(i)= (dfloat(i) - 1.d0)/10.d0
12  continue
        do 13 i=1,11
          u(i)=0.d0
          do 5 k=1,30
            u(i)=u(i)+(4*dsin(ro(k))*dcos(ro(k)*x(i))*dexp(-ro(k)*
+   ro(k)*tau)/(2*ro(k)+dsin(2*ro(k))))
          5  continue
        13  continue

```

```

        return
    end

    subroutine root1(bi,ro)
c
c  obter as 30 primeiras raízes de  $\tan(x) = bi/x$ 
c
        implicit real*8(a-h,o-z)
        dimension ro(30)
        common /priv/bih
        external fun
        bih=bi
        call incre(fun,0.001d0,100.d0,0.001d0,30,0.000001d0,ro,ir)
        if(ir.lt.30) then
            write(6,10)ir
10    format(1x,'number of roots found= ',i4)
        endif
        return
    end
c

    double precision function fun(x)
    implicit real*8 (a-h,o-z)
    common /priv/bih
c
c  a próxima linha define a função
c
        fun=dtan(x)-bih/x
        return
    end

    subroutine incre (f,xi,xf,dex,nr,eps,r,ir)

```

```

implicit real*8 (a-h,o-z)
dimension r(nr)
xold=xi
yold=f(xold)
istart=1
c
c  identifique a primeira raiz se  $f(x) = 0$ 
c
if(yold.eq.0.d0) then
  r(1)=xold
  xold=xold+eps
  yold=f(xold)
  istart=2
endif
c
c  procure as raízes restantes
c
do 30 i=istart,nr
10  dx=delx
20  xnew=xold+dx
c
c  retorne se as nr raízes não foram achadas no intervalo  $[xi,xf]$ 
c
if(xnew.gt.xf) then
  ir=i-1
return
endif
  ynew=f(xnew)
c
c  se por sorte uma raiz, identifique-a
c

```

```

if(ynew.eq.0.d0) then
  r(i)=xnew
  xold=xnew+eps
  yold=f(xold)
go to 30
endif
c
c  avance a procura se yold*ynew > 0
c
if(yold*ynew.gt.0.d0) then
  xold=xnew
  yold=ynew
go to 20
else
c
c  de outra forma, determine se a mudança de sinal deve-se a
uma descontinuidade
c
  dy=dabs(ynew-yold)
if((dx.lt.delx).and.(dy.gt.dyold)) then
    xold=xnew
    yold=ynew
go to 10
endif
c
c  se não, então identifique como uma raiz se dx < eps
c
if(dx.lt.eps) then
  r(i)=xnew
  xold=xnew
  yold=ynew

```

```

    go to 30
else
c
c  de outra forma, diminua dx e retorne para a procura
c
    dx=dx/10.d0
    dyold=dy
    go to 20
endif
endif
30 continue
    ir=nr
    return
end
```

Apêndice E

```
program Fluidizado
c
c  Programa secagem de partícula de xisto, de formato esférico,
c  em leito fluidizado
c  Declarar as variáveis
c

implicit real*8(a-h,o-z)
real*8 kc,rp,tmax
dimension ro(30),soma(11),tempo(21),rmedia(21),tau(21)
data kc,rp,d,tmax/0.70d-7,0.5d-3,8.d-9,72.d2/
open(unit=1,file="Fluid.txt")
dt=tmax/10
bi=kc*rp/d
7  format(d10.3)
   call root1(bi,ro)
   do 9 i=1,5
8  format(1x,'ro(',i2,')= ',f8.4)
9  continue
   do 16 itempo=2,21
      tempo(itempo)=tempo(itempo-1)+dt
   do 11 ir=0,10
      r=dfloat(ir)/10.
      j=ir+1
      som=0.d0
```

```

tau(itempo)=d*tempo(itempo)/(rp*rp)
do 10 k=1,30
  if(r.eq.0.d0)then
    som=som+(dsin(ro(k))-ro(k)*dcos(ro(k)))*dcos(ro(k)*r)
+   *dexp(-ro(k)*ro(k)*tau(itempo))
+   /(2.d0*ro(k)-dsin(2.d0*ro(k)))
  else
    som=som+(dsin(ro(k))-ro(k)*dcos(ro(k)))*dsin(ro(k)*r)
+   *dexp(-ro(k)*ro(k)*tau(itempo))
+   /ro(k)/(2.d0*ro(k)-dsin(2.d0*ro(k)))
  endif
10  continue
  if(r.eq.0.d0)then
    soma(j)=4.d0*som
  else
    soma(j)=4.d0*som/r
  endif
11  continue
12  format(1x,t2,'time (-)',t13,'bim')
13  format(1x,2(d10.4,1x))
  do 14 i=1,11
14  continue
    average=0.d0
    do 15 k=1,30
      average=average+(dsin(ro(k))-ro(k)*dcos(ro(k)))*
+     (dsin(ro(k))/ro(k)**2-dcos(ro(k))/ro(k))*
+     dexp(-ro(k)*ro(k)*tau(itempo))/
+     ro(k)/(2.d0*ro(k)-dsin(2.d0*ro(k)))
15  continue
    average= 12.d0*average
    rmedia(itempo)=average

```

```

16  continue
      write(6,18)
      write(1,18)
18  format(4x,'tempo',10x,'Umedia')
      do 17 i=1,21
      write(6,19)tempo(i),rmedia(i)
      write(1,19)tempo(i),rmedia(i)
19  format(2x,f8.2,4x,f9.4,4x,f9.4)
17  continue
      stop
      end

      subroutine root1(bi,ro)
c
c   obter as 30 primeiras raízes de  $\tan(x) - (x/(1.d0 - bi))$ 
c
      implicit real*8(a-h,o-z)
      dimension ro(30)
      common /priv/bih
      external fun
      bih=bi
      call incre(fun,0.001d0,100.d0,0.001d0,30,0.000001d0,ro,ir)
      if(ir.lt.30) then
      write(6,10)ir
10  format(1x,'number of roots found= ',i4)
      endif
      return
      end
c

      double precision function fun(x)
      implicit real*8 (a-h,o-z)

```

```

common /priv/bih
c
c   a próxima linha define a função
c
    fun=dtan(x)-(x/(1.d0-bih))
return
end

subroutine incre (f,xi,xf,dex,nr,eps,r,ir)
implicit real*8 (a-h,o-z)
dimension r(nr)
xold=xi
yold=f(xold)
istart=1
c
c   identifique a primeira raiz se  $f(x) = 0$ 
c
    if(yold.eq.0.d0) then
        r(1)=xold
        xold=xold+eps
        yold=f(xold)
        istart=2
    endif
c
c   procure as raízes restantes
c
    do 30 i=istart,nr
10    dx=dex
20    xnew=xold+dx
c
c   retorne se as nr raízes não foram achadas no intervalo  $[xi,xf]$ 

```

```

c
    if(xnew.gt.xf) then
        ir=i-1
    return
endif
    ynew=f(xnew)
c
c   se por sorte uma raiz, identifique-a
c
    if(ynew.eq.0.d0) then
        r(i)=xnew
        xold=xnew+eps
        yold=f(xold)
        go to 30
    endif
c
c   avance a procura se yold*ynew > 0
c
    if(yold*ynew.gt.0.d0) then
        xold=xnew
        yold=ynew
        go to 20
    else
c
c   de outra forma, determine se a mudança de sinal deve-se a
c   uma descontinuidade
c
        dy=dabs(ynew-yold)
        if((dx.lt.delx).and.(dy.gt.dyold)) then
            xold=xnew
            yold=ynew

```

```

        go to 10
    endif
c
c   se não, então identifique como uma raiz se  $dx < eps$ 
c
    if(dx.lt.eps) then
        r(i)=xnew
        xold=xnew
        yold=ynew
        go to 30
    else
c
c   de outra forma, diminua  $dx$  e retorne para a procura
c
        dx=dx/10.d0
        dyold=dy
        go to 20
    endif
endif
30 continue
    ir=nr
    return
end

```

Apêndice F

```

      program esfera
c
c   Secagem em TGA
c
c   Declarar as variáveis
c
      implicit real*8(a-h,o-z)
      dimension ro(30),soma(11),tempo(15),rmedia(15),Temp(15),dqr(15),
+   t(15),bi(15)
      integer flag
c
c   Abrir arquivo com os resultados
c
      open(unit=1,file='TGA.txt')
c
c   Definir as constantes
c
      data a,b,t0,c,Def0,Temp0,rp,dm/1526.d-2,10071.d-2,435.d-2,160.d-2,
+   7.d-15,20.d0,1.35d-5,1.d-10/
c
7   format(d10.1)
      call root1(bi,ro)
c
      do 16 itempo=1,15
```

```

tempo(itempo)=dfloat(itempo)
Temp(itempo)= b + (a-b)/(1.d0+dexp((tempo(itempo)-t0)/c))
do 11 ir=0,10
r=dfloat(ir)/10.
j=ir+1
som=0.d0
dqr(itempo)=Def0*((Temp(itempo)/Temp0)**(1.5d0))
bi(itempo)=(dm*rp)/dqr(itempo)
t(itempo)=60*dqr(itempo)*tempo(itempo)/(rp*rp)
do 10 k=1,30
if(r.eq.0.d0)then
som=som+(dsin(ro(k))-ro(k)*dcos(ro(k)))*dcos(ro(k)*r)
+ *dexp(-ro(k)*ro(k)*t(itempo))
+ /(2.d0*ro(k)-dsin(2.d0*ro(k)))
else
som=som+(dsin(ro(k))-ro(k)*dcos(ro(k)))*dsin(ro(k)*r)
+ *dexp(-ro(k)*ro(k)*t(itempo))
+ /ro(k)/(2.d0*ro(k)-dsin(2.d0*ro(k)))
endif
10 continue
if(r.eq.0.d0) then
soma(j)=4.d0*som
else
soma(j)=4.d0*som/r
endif
11 continue
average=0.d0
do 15 k=1,30
average=average+(dsin(ro(k))-ro(k)*dcos(ro(k)))*
+ (dsin(ro(k))/ro(k)**2-dcos(ro(k))/ro(k))*
+ dexp(-ro(k)*ro(k)*t(itempo))/

```

```

+   ro(k)/(2.d0*ro(k)-dsin(2.d0*ro(k)))
15  continue
      average= 12.d0*average
      rmedia(itempo)=average
16  continue
      write(6,18)
      write(1,18)
18  format(1x,'Umedia')
      write(6,20)
      write(1,20)
20  format(4x,'tempo',5x,'Temperatura',5x,'tau',11x,'bi',12x,'dqr',
+   10x,'Umedia')
      do 22 i=1,15
          write(6,21)tempo(i),Temp(i),t(i),bi(i),dqr(i),rmedia(i)
          write(1,21)tempo(i),Temp(i),t(i),bi(i),dqr(i),rmedia(i)
21  format(2x,f8.2,4x,f9.4,4x,e9.4,4x,e9.4,4x,e9.4,4x,f9.4)
22  continue
      stop
      end

subroutine root1(bi,ro)
c
c   obtain 30 first roots of  $\tan(x)-(x/(1.d0-bi))$ 
c   input bi=biot number
c   output ro=array with calculated root
c
implicit real*8(a-h,o-z)
dimension ro(30)
common /priv/bih
external fun
bih=bi

```

```

    call incre(fun,0.001d0,100.d0,0.001d0,30,0.000001d0,ro,ir)
    if(ir.lt.30) then
    write(6,10)ir
10  format(1x,'number of roots found= ',i4)
    endif
    return
end

```

```

c
double precision function fun(x)
implicit real*8(a-h,o-z)
common /priv/bih

```

```

c
c  the next line defines the function
c

```

```

fun=dtan(x)-(x/(1.d0-bih))
return
end

```

```

subroutine incre (f,xi,xf,deltx,nr,eps,r,ir)
implicit real*8 (a-h,o-z)
dimension r(nr)
xold=xi
yold=f(xold)
istart=1

```

```

c
c  identifique a primeira raiz se  $f(x) = 0$ 
c

```

```

    if(yold.eq.0.d0) then
    r(1)=xold
    xold=xold+eps
    yold=f(xold)

```

```

        10 istart=2
        20 endif
c
c  procure as raízes restantes
c
        30 do 30 i=istart,nr
10    dx=delx
20    xnew=xold+dx
c
c  retorne se as nr raízes não foram achadas no intervalo [xi,xf]
c
        40 if(xnew.gt.xf) then
            50 ir=i-1
            60 return
        70 endif
        80 ynew=f(xnew)
c
c  se por sorte uma raiz, identifique-a
c
        90 if(ynew.eq.0.d0) then
            100 r(i)=xnew
            110 xold=xnew+eps
            120 yold=f(xold)
            130 go to 30
        140 endif
c
c  avance a procura se yold*ynew > 0
c
        150 if(yold*ynew.gt.0.d0) then
            160 xold=xnew
            170 yold=ynew

```

```

        go to 20
    else
c
c      de outra forma, determine se a mudança de sinal deve-se a
c      uma descontinuidade
c
        dy=dabs(ynew-yold)
        if((dx.lt.delx).and.(dy.gt.dyold)) then
            xold=xnew
            yold=ynew
            go to 10
        endif
c
c      se não, então identifique como uma raiz se  $dx < eps$ 
c
        if(dx.lt.eps) then
            r(i)=xnew
            xold=xnew
            yold=ynew
            go to 30
        else
c
c      de outra forma, diminua  $dx$  e retorne para a procura
c
        dx=dx/10.d0
        dyold=dy
        go to 20
    endif
endif
30 continue
    ir=nr

```

return

end